



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

VIVIANE PEREIRA DE SOUZA

**NOVOS BENZOATOS DE LANTANÍDEOS: SÍNTESES VERDES, ESTUDOS
ESTRUTURAIS E PROPRIEDADES LUMINESCENTES**

Recife
2024

VIVIANE PEREIRA DE SOUZA

**NOVOS BENZOATOS DE LANTANÍDEOS: SÍNTESES VERDES, ESTUDOS
ESTRUTURAIS E PROPRIEDADES LUMINESCENTES**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de doutora em Ciência de Materiais.

Orientador: Ricardo Luiz Longo

Orientadora Externa: Ivani Malvestiti

Recife

2024

.Catalogação de Publicação na Fonte. UFPE - Biblioteca Central

Souza, Viviane Pereira de.

Novos benzoatos de lantanídeos: sínteses verdes, estudos estruturais e propriedades luminescentes / Viviane Pereira de Souza. - Recife, 2024.

193f.: il.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais, 2024.

Orientação: Ricardo Luiz Longo.

Coorientação: Ivani Malvestiti.

Inclui referências e apêndices.

1. Lantanídeo; 2. Luminescência; 3. Benzoato; 4. Síntese Verde. I. Longo, Ricardo Luiz. II. Malvestiti, Ivani. III. Título.

UFPE-Biblioteca Central

VIVIANE PEREIRA DE SOUZA

Novos Benzoatos de Lantanídeos: Sínteses Verdes, Estudos Estruturais e Propriedades Luminescentes

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Ciência de Materiais.

Aprovada em: 18/10/2024.

BANCA EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente



RICARDO LUIZ LONGO

Data: 21/10/2024 19:29:03-0300

Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Profº. Dr. Ricardo Luiz Longo (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Documento assinado digitalmente



GIOVANNIA ARAUJO DE LIMA PEREIRA

Data: 25/10/2024 11:03:18-0300

Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Profª. Drª. Giovannia Araújo de Lima Pereira (Examinadora Interna)
Universidade Federal de Pernambuco

Documento assinado digitalmente



INGRID TAVORA WEBER

Data: 25/10/2024 15:19:48-0300

Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Profª. Drª. Ingrid Távora Weber (Examinadora Externa)
Universidade de Brasília

Documento assinado digitalmente



MARYENE ALVES CAMARGO

Data: 28/10/2024 16:46:34-0300

Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Profª. Drª. Maryene Alves Camargo (Examinadora Externa)
Universidade de Brasília

Documento assinado digitalmente



LEONIS LOURENÇO DA LUZ

Data: 30/10/2024 09:14:38-0300

Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Profº. Dr. Leonis Lourenço da Luz (Examinador Externo)
Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste

Documento assinado digitalmente



HERMI FELINTO DE BRITO

Data: 30/10/2024 11:08:49-0300

Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Profº. Dr. Hermi Felinto de Brito (Examinador Externo)
Universidade de São Paulo

*Dedico este trabalho à minha amada mãe, Juraci Pereira,
que nunca mediu esforços para que eu chegasse até aqui.*

AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores, os Professores Ricardo Longo e Ivani Malvestiti, pela idealização deste projeto e por todo direcionamento, apoio e conhecimento compartilhado durante realização da pesquisa e elaboração da tese.

À Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco (FACEPE) pela bolsa concedida (IBPG-0068-3.03/17). À Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) pela infraestrutura e suporte financeiro. À CAPES e CNPq pelos recursos para o desenvolvimento desta pesquisa.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais com os quais tive o prazer de ser aluna e aos demais por terem sido sempre solícitos em compartilhar seus conhecimentos e ensinamentos.

À Dra. Paula Brandão da Universidade de Aveiro colaboração com a coleta e refinamento dos dados de raios X de monocristal da rede com perfluoro-benzoato de európio e gadolínio. À Central Analítica (dQF/UFPE) e Central Multiusuário de Espectroscopia do Nordeste (CEMENE). Aos Laboratório de Raios-X do dF-UFPE e INTM/UFPE. À Dominique Dias pelas medidas de rendimento quântico global. À Professora Ana Paula Paim e Yhasmyn Nunes pelas análises de ICP. À Professora Kelly C. G. da Silva do Laboratório de Síntese e Caracterização de Filmes Finos (LabFilm/UFPB) pelas análises térmicas. À Professora Ana Cláudia e ao Centro Multiusuário de Pesquisa e Caracterização de Materiais da UACSA-UFRPE pelas análises de EDS. Ao Professor Robert Burrow pela coleta de dados de DRX monocristal da rede com o-(metiltio)-benzoato de lantânio.

Aos amigos do laboratório e do departamento, Cristiane Kelly, Thiago Muniz, Rodolfo Nunes, Jéssika Cavalcanti, Robson Filho, Lucas Queiroz, Edson Lima, Rodrigo Silva, Sarah Emanuelle e Leonardo Laércio pela companhia, compartilhamento de conhecimento e incentivo durante o curso das disciplinas e nas atividades de bancada.

Meus agradecimentos mais afetuosos à minha mãe Juraci Pereira e meu esposo Túlio Oliveira por todo incentivo, apoio e suporte. Por sempre terem acreditado em mim, pois se em vários momentos eu tive dúvidas da minha capacidade de finalizar esta tese, eles jamais tiveram.

À todos esses: gratidão!.

RESUMO

Materiais baseados em lantanídeos são relevantes para muitas aplicações devido às suas propriedades fotofísicas únicas e são plataformas interessantes para estudo das interações entre íons Ln^{3+} . Neste trabalho foram sintetizados uma série de complexos de lantanídeos com ligantes derivados do ácido benzoico – ácido pentafluorobenzoico (**H1**), ácido *o*-(metiltio)-benzoico (**H2**), ácido *o*-(*o*-ciano-feniltio)-benzoico (**H3**) e ácido *o*-(benziltio)-benzoico (**H4**) – utilizando protocolos de síntese “verdes”, com uso de água como solvente e poucas etapas. Com **H1** foram obtidas redes $\text{Na}[\text{Ln}(\mathbf{1})_3(\text{H}_2\text{O})_4](\mathbf{1})(\text{H}_2\text{O})_2$, dímeros $[\text{Ln}_2(\mathbf{1})_6(\text{H}_2\text{O})_8](\text{H}_2\text{O})_2$ e duas outras estruturas ainda desconhecidas. A estrutura da rede é inédita e bastante incomum, com sítios Ln conectados por uma única ponte simétrica e uma longa distância $\text{Ln}\cdots\text{Ln}$ (6,865 Å). A síntese da rede em solução envolve uma etapa de cristalização por evaporação lenta do solvente, mas essa também foi obtida pelo método mecanoquímico, seguindo um protocolo de síntese rápida, eficiente e mais sustentável. O rendimento quântico do íon európio nas redes homo- e heterometálicas é inferior a 10%. O baricentro do nível tripleto de **H1** foi estimado em 20.400 cm^{-1} . As redes heterometálicas $\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}$ apresentam transferência de energia $\text{Tb} \rightarrow \text{Eu}$ e forte dependência do tempo de vida de emissão do nível $^5\text{D}_0$ Eu^{3+} com o comprimento de onda de excitação. Com **H2** foram obtidas três redes: $[\text{Eu}_2(\mathbf{2})_6(\text{H}_2\text{O})_4]$, $[\text{Ln}(\mathbf{2})_3]$ e $[\text{La}(\mathbf{2})_3(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$; e com **H3** e **H4** foram obtidos três complexos de európio com estruturas desconhecidas, a saber, um *o*-(*o*-ciano-feniltio)-benzoato e dois *o*-(benziltio)-benzoatos, e três complexos análogos com Gd^{3+} . Os níveis tripleto foram estimados em 23.150 cm^{-1} para **H3** e 19.160 cm^{-1} e 22.170 cm^{-1} para **H4**. Para os complexos de Gd^{3+} com *o*-(*o*-ciano-feniltio)- e *o*-(benziltio)-benzoatos foram observadas mudanças nos espectros de emissão com varredura espectral, i.e., com a exposição à radiação UV, evidenciando um processo fotoinduzido. Essas mudanças apresentam um ponto isosbético, que sugerem um equilíbrio de diferentes espécies. Os rendimentos quântico intrínseco dos complexos de európio são similares para os sistemas com **H2**, **H3** e **H4** (14%–17%), indicando a pouca influência dos substituintes nas taxas intrínsecas do íon Eu^{3+} , exceto um dos *o*-(benziltio)-benzoatos que exhibe rendimento quântico intrínseco muito mais elevado (40%).

Palavras-chave: lantanídeo; benzoatos; luminescência; síntese verde.

ABSTRACT

Lanthanide-based materials are relevant for many applications due to their unique photophysical properties and are interesting platforms for studying interactions between Ln^{3+} ions. In this work, a series of lanthanide complexes with ligands derived from benzoic acid – pentafluorobenzoic acid (**H1**), *o*-(methylthio)- benzoic acid (**H2**), *o*-(*o*-cyanophenylthio)-benzoic acid (**H3**), and *o*-(benzylthio)-benzoic acid (**H4**) – were synthesized using “green” synthesis protocols, using water as a solvent and few steps. With **H1**, networks $\text{Na}[\text{Ln}(\mathbf{1})_3(\text{H}_2\text{O})_4](\mathbf{1})(\text{H}_2\text{O})_2$, dimers $[\text{Ln}_2(\mathbf{1})_6(\text{H}_2\text{O})_8](\text{H}_2\text{O})_2$, and two other structures still unknown were obtained. The network structure is unpublished and quite unusual, with Ln sites connected by a single symmetric bridge and a long $\text{Ln}\cdots\text{Ln}$ distance (6.865 Å). The network synthesis in solution involves a crystallization step by slow evaporation of the solvent, but it was obtained by the mechanochemical method, with a faster, more efficient and sustainable synthesis protocol. The quantum efficiency of the europium ion in homo- and heterometallic networks is less than 10%. The barycenter of the **H1** triplet level was estimated at 20400 cm^{-1} . The networks $\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}$ show energy transfer $\text{Tb} \rightarrow \text{Eu}$ and a strong dependence of the emission lifetime of the $^5\text{D}_0$ level of Eu^{3+} on the excitation wavelength. With **H2**, three networks – $[\text{Eu}_2(\mathbf{2})_6(\text{H}_2\text{O})_4]$, $[\text{Ln}(\mathbf{2})_3]$, and $[\text{La}(\mathbf{2})_3(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ – were obtained; With **H2**, and **H3**, three europium complexes with unknown structure, namely, one *o*-(*o*-cyanophenylthio)-benzoate, and two *o*-(benzylthio)-benzoates, and three analogous complexes with Gd^{3+} . The triplet levels were estimated at 23150 cm^{-1} for **H3**, and 19160 cm^{-1} and 22.170 cm^{-1} for **H4**. Changes were observed in the emission spectra with spectral scanning for the Gd^{3+} complexes with *o*-(*o*-cyanophenylthio)- and *o*-(benzylthio)-benzoates, i.e., with exposure to UV radiation, evidencing a photoinduced process. These changes present an isosbestic point, suggesting an equilibrium of different species. The intrinsic quantum yields of the europium complexes are similar for the systems with **H2**, **H3** and **H4** (14%–17%), indicating the little influence of the substituents on the intrinsic rates of the Eu^{3+} ion, except for one of the *o*-(benzylthio)-benzoates which exhibits a much higher intrinsic quantum yield (40%).

Keywords: lanthanides; benzoates; luminescence; green synthesis

LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

DRX – Difractometria de Raios-X

DRXP – Difractometria de Raios-X de Pó

IV – Infravermelho

EDS – *X-Ray Energy Dispersive Spectroscopy*

ICP-OES – *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*

IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry*

CDS – *Cambridge Structural Database*

H1 (ou Hpfbz) – Ácido perfluoro-benzoico

H2 (ou Ho-mtbz) – Ácido *o*-(metiltio)-benzoico

H3 – Ácido *o*-(*o*-ciano-feniltio)-benzoico

H4 – Ácido *o*-(benziltio)-benzoico

Na1 – Perfluoro-benzoato de sódio

Na2 – *o*-(metiltio)-benzoato de sódio

Na3 – *o*-(*o*-ciano-feniltio)-benzoato de sódio

Na4 – *o*-(benziltio)-benzoato de sódio

1 α Ln – Fase isomorfo a estrutura do dímero $[\text{Ln}_2(1)_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$

1 β Ln – Fase isomorfa a estrutura do monômero $[\text{Ln}(1)_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{+} \cdot (1)^{-}$

1 γ Ln – Fase isomorfa a estrutura do monômero $[\text{Ln}(1)_3(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot (\text{H}_2\text{O})$

1 δ Ln – Fase isomorfo a estrutura da rede $[\text{Ln}(1)_3(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$

1 η Ln – Fase isomorfa a estrutura da rede $\text{Na}[\text{Ln}(1)_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (1)(\text{H}_2\text{O})_2$

1 θ Ln – Complexo de lantanídeo sintetizado pelo método hidrotermal

2 α Ln – Fase isomorfa a estrutura da rede $[\text{Tb}_2(2)_6(\text{H}_2\text{O})_8]$

2 β Ln – Fase isomorfa a estrutura da rede $[\text{La}(2)_3]$

3 α Ln – *o*-(*o*-ciano-feniltio)-benzoato de lantanídeo denominado fase α

4 α Ln – *o*-(benziltio)-benzoato de lantanídeo denominado fase α

4 β Ln – *o*-(benziltio)-benzoato de lantanídeo denominado fase β

DMSO – Dimetilsulfóxido;

DMF – Dimetilformamida;

fen – 1,10-fenantrolina;

Hbz – Ácido benzoico;

Hbbobz – Ácido bis(benziloxi)-benzoico;

Hbpfbobz – Ácido bis(perfluorobenziloxi)-benzoico;

Hoabz e pabz – Ácidos *o*-(amino)-benzoico e *p*-(amino)-benzoico, respectivamente;
Hombz e Hpmbz – Ácidos *o*-(metil)-benzoico e *o*-(metil)-benzoico, respectivamente;
Homobz, Hmmbz e Hpmobz – Ácidos *o*-, *m*- e *p*-(metoxi)-benzoico, respectivamente;
Hmmo-pbobz – Ácido *m*-(metoxi)-*p*-(benziloxi)-benzoico;
Hpbobz – Ácido *p*-(benziloxi)-benzoico;
Hpcmobz – Ácido *p*-(carbometoxi)-benzoico;
Hpcfzbz – Ácido *p*-(carboxifenoxi)benzoico;
Hpcnbz – Ácido *p*-(ciano)-benzoico;
Hpdbabz – Ácido *p*-(dibenzoamino)-benzoico;
Hpmctfb – Ácido *p*-(metoxicarbonil)-tetrafluorobenzoico;
H₂bdc – Ácido benzenodicarboxílico;
H₃btc – Ácido benzenotricarboxílico;
Hccbp – Ácido 4-carboxi-1-(4-carboxibenzil)piridino;
Hcpdc – Ácido ciclopropano-dicarboxílico;
H₂pif – Ácido 5-(piridin-4-il)isofitálico.

LISTA DE SÍMBOLOS

- S_0 – Estado singleto fundamental do ligante;
 S_n – Estado excitado singleto do ligante;
 T_1 – Estado tripleto do ligante;
 Φ_{Ln}^L – Rendimento quântico;
 Φ_{Ln}^{Ln} – Rendimento quântico intrínseco;
 η_{sens} – Eficiência de sensibilização;
 η_{CIS} – Eficiência do cruzamento inter-sistemas;
 η_{TE} – Eficiência da transferência de energia;
 η_{CI} – Eficiência da conversão interna;
 Ω_λ – Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt ($\lambda = 2, 4, 6$);
 τ_{obs} – Tempo de vida observado;
 τ_{rad} – Tempo de vida radiativo;
 A_{tot} -Taxa total;
 A_{rad} -Taxa radiativa;
 A_{nrad} -Taxa não-radiativa;
 A_{01} – Taxa de emissão espontânea;
 n – Índice de refração do meio;
 ν_{0J} – Frequência associada ao baricentro da emissão $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ (Eu);
 I_{0J} – Áreas das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ (Eu);
 Δ – Diferença entre os estiramentos antissimétrico e simétrico do grupo carboxilato;
 ν_a – Estiramento antissimétrico;
 ν_s – Estiramento simétrico;

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Estruturas dos ácidos: perfluoro-benzoico (1H), <i>o</i> -(metiltio)-benzoico (2H), <i>o</i> -(<i>o</i> -ciano-feniltio)-benzoico (3H) e <i>o</i> -(benziltio)-benzoico (4H).....	25
Figura 2.1	Diagrama de Jablonski simplificado.....	28
Figura 2.2	Diagrama parcial dos níveis de energia dos íons lantanídeos trivalentes.....	29
Figura 2.3	Principais modos de coordenação do grupo carboxilato: (a) η^1 , (b) η^2 , (c) $\mu_2:\eta^1-\eta^1$, (d) $\mu_2:\eta^2-\eta^1$, (e) $\mu_2:\eta^1-\eta^1$ Z-Z, (f) $\mu_2:\eta^1-\eta^1$ E-E e (g) $\mu_2:\eta^1-\eta^1$ Z-E.....	37
Figura 2.4	Principais tipos de pontes observados em complexos benzoatos de lantanídeos.	38
Figura 2.5	Estrutura das redes (a) $[\text{La}(\text{bz})_3(\text{DMSO})]$ e (b) $[\text{La}_3(\text{bz})_9(\text{DMF})_3]$	38
Figura 2.6	Estruturas de benzoatos de praseodímio: (a) e (b) os isômeros $[\text{Pr}(\text{bz})_3(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})]_2$ e (c) a rede $[\text{Pr}(\text{bz})_3(\text{DMF})]$	39
Figura 2.7	Síntese dos bis-(carboxifenilmetoxi)-benzoatos de lantanídeo.	40
Figura 2.8	Esquema da síntese de complexos de praseodímio com benzoatos <i>para</i> -substituídos.....	42
Figura 2.9	Esquema de síntese do <i>o</i> - e <i>p</i> -(hidroxi)-benzoatos de lantanídeo.....	42
Figura 2.10	Estrutura do tipo “roda-de-pás”, (a) isolada e (b) em rede linear (acima) e em zigue-zague (abaixo).....	44
Figura 2.11	Unidades assimétricas dos fluoro-benzoatos de lantanídeo (a) com dois <i>orto</i> -substituintes, $[\text{Eu}(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})]$, e (b) com um <i>orto</i> -substituinte, $[\text{Eu}(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})$	44
Figura 2.12	Estruturas dos fluoro-benzoatos <i>para</i> -substituídos.	45
Figura 2.13	Esquema da síntese dos perfluoro-benzoatos de lantanídeo.	46
Figura 2.14	Comparação entre complexos de lantanídeo com tri-(carboxifenil)-fosfinóxido sintetizados pelos métodos solvotérmico assistido por micro-ondas e solvotérmico convencional.....	48

Figura 2.15	Esquema da síntese hidrotermal dos <i>p</i> -(carbometoxi)-benzoatos de lantanídeo.....	48
Figura 2.16	Esquema da síntese dos <i>p</i> -(carboxifenoxi)benzoico de lantanídeo.....	49
Figura 2.17	Esquema da síntese de benzeno-dicarboxilatos de gadolínio e térbio.....	50
Figura 2.18	Síntese mecanoquímica de redes (a) homometálicas e (b) heterometálicas com ácido benzeno-tricarboxílico e carbonatos de lantanídeos na presença de DMF ou H ₂ O.....	52
Figura 2.19	(a) Espectros de excitação e emissão das redes [Tb ₂ (cpdc) ₃ (H ₂ O) ₃] (em verde), [Tb(cpdc)(L ¹)(H ₂ O)] (em azul), [Eu ₂ (cpdc) ₃ (H ₂ O) ₃] (em preto) e [Eu(cpdc)(L ¹)(H ₂ O)] (em vermelho) e (b) mecanismo proposto para transferência de energia.....	54
Figura 2.20	Rendimentos quânticos dos <i>p</i> -(benziloxi)-benzoatos de térbio.	56
Figura 2.21	Esquema ilustrativo da luminescência de complexos de európio com ácidos benzoicos <i>para</i> -substituídos com grupo -naftil.....	57
Figura 2.22	Estrutura dos ligantes ácido <i>p</i> -(bisbenziloxi)-, <i>p</i> -(bispiridinilmetoxi)- e <i>p</i> -(bisperfluorobenziloxi)benzoato os respectivos valores de seus níveis tripletos e tempos de vida e rendimento quântico de seus complexos de európio e térbio.....	58
Figura 2.23	Estrutura dos fluoro-benzoatos de európio e valores de rendimento quântico intrínseco, eficiência quântica e tempo de vida.....	59
Figura 2.24	Espectros de emissão <i>p</i> -metiltio-benzoatos heterometálicos de európio:térbio.....	60
Figura 2.25	Esquema ilustrativo da transferência de energia Tb → Eu para o <i>p</i> -(dipiridinil)-benzoatos de európio:térbio.....	62
Figura 2.26	Diagrama CIE da série de complexos heterometálicos európio:térbio com o ácido benzenotetracarboxílico.....	62
Figura 2.27	Fotografias da série [(Ce _{2-x-y} Eu _x Tb _y)(bdc) ₃ (H ₂ O) ₄] (x + y ≤ 2), com detalhe de para o complexo com emissão quase branca....	63

Figura 2.28	Espectros de emissão (esquerda) e coordenadas cromáticas (direita) na faixa de temperatura de 313K a 473K da rede de európio:térbio com benzeno-dicarboxilato.....	64
Figura 2.29	Gráfico da razão entre as intensidades das transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (Tb) e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (Eu) para (a) rede Tb _{0,9} Eu _{0,1} e 5-(piridin-4-il)isofitálato, registrados entre 14 e 300 K, e (b) rede Tb _{1.828} Eu _{0.172} e 4-carboxi-1-(4-carboxibenzil)piridino, registrados entre 10 K e 300 K, com a temperatura com destaque para a curva ajustada.....	65
Figura 2.30	Séries de complexos hexametálicos com benzoatos cloro-, bromo- e iodo-substituídos.....	65
Figura 2.31	Emissão das redes de európio, térbio e mistos európio:térbio com perfluoro-benzoato.....	66
Figura 2.32	Diagramas dos níveis de energia mais significativos das redes de (a) térbio e (b) európio com o-(metiltio)-benzoato.....	67
Figura 3.1	Unidade assimétrica da rede Na[Eu _{0,50} Gd _{0,50} (1) ₃ (H ₂ O) ₄](1)(H ₂ O) ₂ . O átomo de sódio está representado na cor branca, európio/gadolínio na cor azul turquesa, carbono na cor cinza, oxigênio na cor vermelha, flúor na cor verde. Os átomos de hidrogênio foram omitidos.....	72
Figura 3.2	Empacotamento da Na[Eu _{0,50} Gd _{0,50} (1) ₃ (H ₂ O) ₄](1)(H ₂ O) ₂	73
Figura 3.3	DRXP de (a) ácido perfluoro-benzoico (H1) e (b) perfluoro-benzoato de sódio (Na1); (c) simulado para estrutura da rede Na[Ln(1) ₃ (H ₂ O) ₄](1)(H ₂ O) ₂ e dos compostos obtidos pelos métodos (d) mecanoquímico (intensidade ampliada em quatro vezes), (e) agitação em sistema aberto, (f) cristalização da solução sobrenadante da síntese hidrotermal; (g) simulado para estrutura do dímero [Eu ₂ (1) ₆ (H ₂ O) ₆](H ₂ O) ₂ e (h) do composto obtido pelo método de aquecimento em sistema aberto; (i) e do composto obtido pelo método hidrotermal. O asterisco denota os picos característicos do NaCl.....	77

Figura 3.4	DRXP dos ensaios de reprodução dos métodos (a-b) agitação em sistema aberto, (c-d) aquecimento em sistema aberto, (e-f) mecanoquímico e (g) hidrotermal.....	79
Figura 3.5	DRXP dos ensaios em volume reduzido (à direita) utilizando os métodos de cristalização (a) em sistema aberto, (b) sob aquecimento e (c) a baixa temperatura.....	79
Figura 3.6	DRXP das redes homo- (a) 1ηGd e (b) 1ηTb e heterometálicas (c–f) 1ηEu_xGd_{1-x} , (g–j) 1ηEu_xTb_{1-x} e (l–m) 1ηTb_xGd_{1-x} , com x igual a 0,05, 0,25, 0,50 e 0,75 (de baixo para cima, respectivamente), obtidas pelo método de aquecimento em sistema aberto. O asterisco denota o pico de difração do Na1.	80
Figura 3.7	DRXP de (a) 1ηTb obtido pelo método mecanoquímico, (b) 1αEu_{0,50}Gd_{0,50} e (c) 1αEu_{0,50}Tb_{0,50} obtidos pelo método de agitação em sistema aberto e (d) 1θGd e (e) 1θTb obtidos pelo método hidrotermal.....	81
Figura 3.8	Curva de decomposição térmica de 1ηEu , 1ηTb , 1ηEu_{0,50}Gd_{0,50} e 1ηEu_{0,50}Tb_{0,50}	83
Figura 3.9	Espectros vibracionais na região do infravermelho de (a) 1αEu , (b) 1ηTb , (c) 1ηEu_{0,50}Tb_{0,50} , (d) 1ηEu_{0,50}Gd_{0,50} , (e) 1θTb e (f) 1θEu	85
Figura 3.10	Perfil de EDS de (a) 1ηEu_{0,25}Gd_{0,75} , (b) 1ηEu_{0,50}Gd_{0,50} e (c) 1ηEu_{0,75}Gd_{0,25}	85
Figura 3.11	Mapa de distribuição dos elementos európio (à esquerda) e gadolínio (à direita) para (a) 1ηEu_{0,25}Gd_{0,75} , (b) 1ηEu_{0,50}Gd_{0,50} e (c) 1ηEu_{0,75}Gd_{0,25}	86
Figura 3.12	Perfil de EDS de (a) 1ηEu_{0,50}Tb_{0,50} e (b) 1ηEu_{0,75}Tb_{0,25}	87
Figura 3.13	Mapa de distribuição dos elementos európio (à esquerda) e térbio (à direita) para 1ηEu_{0,50}Tb_{0,50} e (b) 1ηEu_{0,75}Tb_{0,25}	88
Figura 3.14	Espectros de emissão de (a) H1 e (b) Na1 obtidos em sequência e com comprimento de onda de excitação fixado em 302 nm.....	90

Figura 3.15	Espectros de emissão de (a) H1 e (b) Na1 obtidos em sequência e com comprimento de onda de excitação fixado em 302 nm.....	90
Figura 3.16	Espectros emissão de (a) 1ηGd e (b) 10Gd com comprimento de onda de excitação fixado em 317 nm e 368 nm, respectivamente, obtidos com atraso de 0,05 ms na detecção do sinal.....	91
Figura 3.17	Diagrama simplificado com os níveis tripleto de H1 e níveis 5D_0 e 5D_1 (Eu) e 5D_4 (Tb).....	92
Figura 3.18	Espectros de excitação (em preto) monitorando no máximo da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e espectros de emissão (em vermelho), com comprimento de onda de excitação fixado no nível 5L_6 (Eu) para os compostos de coordenação (a) 1ηEu , (b) 1αEu e (c) 10Eu	93
Figura 3.19	Espectros de excitação (em preto) monitorando no máximo da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e espectros de emissão (em vermelho), com comprimento de onda de excitação fixado no nível 5L_6 (Eu) para (a) 1ηEu e (b) 1αEu em água.....	95
Figura 3.20	Espectros de excitação monitorando no máximo da transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (em preto) e espectro de emissão com comprimento de onda de excitação fixado no máximo da excitação do ligante (em verde) para (a) 1ηTb e (b) 10'Tb	95
Figura 3.21	Espectros de excitação (linhas em preto) e de emissão (linhas em verde e vermelho) dos compostos mecanoquímicos de (a) térbio e (b) európio, e de európio obtido pela (c) recristalização do composto mecanoquímico e (d) cristalização da solução sobrenadante do método hidrotermal.....	97
Figura 3.22	Espectros de excitação monitorando o máximo da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (em cinza) e espectros de emissão fixando o comprimento de onda de excitação em 395 nm (em vermelho) ou 297 nm (em preto) das redes 1ηEu_xGd_{1-x} , com x igual a (a) 0,05, (b) 0,25, (c) 0,5 e (d) 0,75.....	98

Figura 3.23	Espectros de emissão rede 1ηEu_{0,75}Gd_{0,25} fixando o comprimento de onda de excitação em 395 nm (em vermelho) e 297 nm (em preto).....	99
Figura 3.24	Diagrama de coordenadas de cromaticidade CIE 1953 da série 1ηEu_xGd_{1-x} . Emissão com comprimento de onda de excitação fixado em aproximadamente (a) 290 nm e (b) 395 nm.....	99
Figura 3.25	Espectros de excitação das redes 1ηEu_xTb_{1-x} , com x igual a (a) 0,05, (b) 0,25, (c) 0,5 e (d) 0,75, monitorando a transição ⁵ D ₀ → ⁷ F ₂ do íon európio (em vermelho) e a transição ⁵ D ₄ → ⁷ F ₅ do íon térbio (em verde).....	101
Figura 3.26	Espectros de emissão das redes 1ηEu_xTb_{1-x} , com x igual a (a) 0,05, (b) 0,25, (c) 0,5 e (d) 0,75, com comprimento de onda de excitação fixado em 290 nm (em preto), 370 nm (em verde) e 395 nm (em vermelho).....	101
Figura 3.27	Diagrama de coordenadas de cromaticidade CIE 1953 da série 1ηEu_xTb_{1-x} . Emissão com comprimento de onda de excitação fixado em aproximadamente (a) 290 nm, (b) 370 nm e (c) 395 nm.....	102
Figura 3.28	Espectros de excitação monitorando a transição ⁵ D ₄ → ⁷ F ₅ (em cinza) e espectros de emissão fixando o comprimento de onda de excitação em 290 nm (em preto) e 370 nm (em verde) da série 1ηEu_xTb_{1-x} , com x igual a (a) 0,05, (b) 0,25, (c) 0,5 e (d) 0,75.....	104
Figura 3.29	Diagrama de coordenadas de cromaticidade CIE 1953 da série 1ηTb_xGd_{1-x} . Emissão com comprimento de onda de excitação fixado em aproximadamente (a) 290 nm e (b) 370 nm.....	104
Figura 3.30	Espectros de excitação monitorando a transição ⁵ D ₀ → ⁷ F ₂ (em cinza) ou ⁵ D ₄ → ⁷ F ₅ (em azul) e espectros de emissão com comprimento de onda de excitação fixado em diferentes comprimentos de onda (em preto, verde e vermelho) dos dímeros (a) 1αEu_{0,50}Gd_{0,50} e (b) 1αEu_{0,50}Tb_{0,50}	106
Figura 5.1	Estrutura dos ligantes H2, H3 e H4.....	112

Figura 5.2	DRXP (a) simulado para a rede $[\text{Tb}_2(\mathbf{2})_6(\text{H}_2\text{O})_4]$, (b) de $\mathbf{2}\alpha\text{Eu}$ obtido pelo método agitação em sistema aberto, (c) simulado para a rede $[\text{La}(\mathbf{2})_3]$ e de $\mathbf{2}\beta\text{Eu}$ obtido pelo método (d) mecanoquímico e (e) assistido por micro-ondas.....	114
Figura 5.3	DRXP da série $\mathbf{2}\beta\text{Ln}$ obtida pelo método mecanoquímico. Ln: (a) La, (b) Ce, (c) Gd, (d) Tb, (e) Tm e (f) Yb.....	115
Figura 5.4	(a) Esquema de síntese e (b) DRXP da rede $[\text{La}(\mathbf{2})_3]$ obtida pela síntese hidrotermal e simulado a partir da análise do monocristal e (c) simulado da rede $[\text{La}(\mathbf{2})_3(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$	116
Figura 5.5	Unidade assimétrica da rede $[\text{La}(\mathbf{2})_3(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$	117
Figura 5.6	Estrutura da rede $[\text{La}(\mathbf{2})_3(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$	118
Figura 5.7	Estruturas dos o-(metiltio)-benzoatos de lantanídeo, (a) $[\text{La}(\mathbf{2})_3]$ e (b) $[\text{Tb}_2(\mathbf{2})_6(\text{H}_2\text{O})_4]$	119
Figura 5.8	DRXP (a) do ligante H3 e de seus complexos com íons európio obtidos pelo (b) método de aquecimento sob refluxo, (c) hidrotermal e (d) agitação em sistema aberto e (e) do complexo de gadolínio obtido pelo método de aquecimento sob refluxo....	120
Figura 5.9	DRXP (a) do ligante H4, dos complexos de európio obtidos pelos métodos (b-c) refluxo (I e II, respectivamente), (d) hidrotermal, (e) agitação em sistema aberto e (f) mecanoquímico, e (g-h) dos complexos com gadolínio obtidos pelo método de refluxo (I e II, respectivamente).....	121
Figura 5.10	Espectros vibracionais na região do infravermelho: (a) $\mathbf{2}\beta\text{Eu}$, (b) Na3 e (c) $\mathbf{3}\alpha\text{Eu}$, (d) Na4, (e) $\mathbf{4}\alpha\text{Eu}$ e (f) $\mathbf{4}\beta\text{Eu}$	123
Figura 5.11	Espectro de excitação (linha tracejada) e de emissão (linha contínua) das fases (a) $\mathbf{3}\alpha\text{Gd}$, (b) $\mathbf{4}\alpha\text{Gd}$ e (c) $\mathbf{4}\beta\text{Gd}$	125
Figura 5.12	Espectros de fosforescência obtidos em sequência para $\mathbf{3}\alpha\text{Gd}$. A aquisição dos espectros foi realizada mantendo as mesmas condições de comprimento de onda de excitação, tempo de aquisição, incremento e fendas de emissão e excitação.....	126
Figura 5.13	Espectros de fosforescência obtidos em sequência para (a) $\mathbf{4}\alpha\text{Gd}$ e (b) $\mathbf{4}\beta\text{Gd}$. A aquisição dos espectros foi realizada mantendo as mesmas condições de comprimento de onda de	

	excitação, tempo de aquisição, incremento e fendas de emissão e excitação.....	127
Figura 5.14	Espectro emissão de 3αGd resolvido no tempo, obtido com atraso de 0,5 ms. As linhas em vermelho correspondem a extrapolação das retas da linha de base e da inclinação da banda.....	128
Figura 5.15	Espectros emissão de (a) 4αGd e (b) 4βGd resolvidos no tempo, obtidos com atraso de 0,5 ms. As linhas em vermelho correspondem a extrapolação das retas da linha de base e da inclinação da banda.....	128
Figura 5.16	Diagrama simplificado com os níveis tripleto do ligante e níveis 5D_0 e 5D_1 do íon európio.....	129
Figura 5.17	Espectros de excitação dos o-benzoatos de európio monitorando a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	130
Figura 5.18	Espectros de emissão dos o-benzoatos de európio excitando no nível 5L_6 (Eu).....	132
Figura 5.19	Espectros de emissão dos o-(benziltio)-benzoatos de európio 4Eu seguindo os ensaios do método de aquecimento sob refluxo (Ensaio 1 e 2), em tempo reduzido para 4 horas (Ensaio 3) e com o dobro do volume de solvente (Ensaio 4).....	132
Figura 5.20	Razão entre as intensidades das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2 / ^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	135

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Transições do íon európio trivalente e suas características....	31
Tabela 3.1	Condições reacionais dos diferentes métodos sintéticos aplicados para complexação do ácido pentafluoro-benzoico com íons lantanídeos.....	71
Tabela 3.2	Dados cristalográficos de fluoro-benzoatos de lantanídeo descritos na literatura.....	74
Tabela 3.3	Dados cristalográficos da rede $\text{Na}[\text{Eu}_{0,50}\text{Gd}_{0,50}(\mathbf{1})_3(\text{H}_2\text{O})_4](\mathbf{1})(\text{H}_2\text{O})_2$	75
Tabela 3.4	Distância de ligação da rede $\text{Na}[\text{Eu}_{0,50}\text{Gd}_{0,50}(\mathbf{1})_3(\text{H}_2\text{O})_4](\mathbf{1})(\text{H}_2\text{O})_2$	76
Tabela 3.5	Concentração dos íons lantanídeos em amostras de redes $\mathbf{1}\eta\text{Eu}_x\text{Gd}_{1-x}$ e $\mathbf{1}\eta\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}$ obtidas por medidas de ICP-OES.....	89
Tabela 3.6	Área da banda de fosforescência da rede $\mathbf{1}\eta\text{Gd}$	91
Tabela 3.7	Área da banda de fosforescência de $\text{H}\mathbf{1}$ e $\text{Na}\mathbf{1}$	91
Tabela 3.8	Atribuição das transições e níveis de energia observados nos espectros de excitação e de emissão dos compostos de coordenação com íons európio.....	93
Tabela 3.9	Atribuição das transições e níveis de energia observados nos espectros de excitação e de emissão dos compostos de coordenação com íons térbio.....	96
Tabela 3.10	Coordenadas de cor da série $\mathbf{1}\eta\text{Eu}_x\text{Gd}_{1-x}$	100
Tabela 3.11	Coordenadas cromáticas da série $\mathbf{1}\eta\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}$	103
Tabela 3.12	Coordenadas cromáticas da série $\mathbf{1}\eta\text{Tb}_x\text{Gd}_{1-x}$	105
Tabela 3.13	Tempos de vida (τ), rendimento quântico intrínseco ($\Phi_{\text{Ln}}^{\text{Ln}}$), taxas radiativa (A_{rad}) e não-radiativa (A_{nrad}) e parâmetros de intensidade(Ω_2 e Ω_4).....	107
Tabela 5.1	Volume de água, temperatura e tempo reacional para os diferentes métodos sintéticos.....	113
Tabela 5.2	Parâmetros de cela da rede $[\text{La}(\mathbf{2})_3(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}$	118
Tabela 5.3	Distância de ligação entre os átomos da rede $[\text{La}(\mathbf{2})_3(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}$	118

Tabela 5.4	Transições e níveis de energia da excitação dos <i>o</i> -benzoatos de európio.....	130
Tabela 4.5	Transições e níveis de energia da emissão dos <i>o</i> -benzoatos de európio.....	133
Tabela 4.6	Comprimento de onda de excitação (λ_{exc} , nm), tempo de vida (τ , ms), taxas radiativa (A_{rad} , s^{-1}) e não-radiativa (A_{nrad} , s^{-1}), parâmetros de intensidade (Ω_2 e Ω_4 , 10^{-20} cm^2) e eficiência quântica (η , %) dos <i>o</i> -benzoatos de európio.....	133

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	23
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	27
2.1	ESPECTROSCOPIA DE LUMINESCÊNCIA DE LANTANÍDEOS.....	27
2.1.1	OS ÍONS LANTANÍDEOS E AS TRANSIÇÕES $f-f$	29
2.1.2	PARÂMETROS DE INTENSIDADE DE JUDD-OFELT.....	33
2.1.3	TAXAS DE DECAIMENTO E RENDIMENTOS QUÂNTICO.....	34
2.2	SISTEMAS BASEADOS EM BENZOATOS DE LANTANÍDEO.....	36
2.2.1	INFLUÊNCIA DO LIGANTE E DO ÍON METÁLICO NA ESTRUTURA.....	36
2.2.2	INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE SÍNTESE NA ESTRUTURA...	46
2.2.3	INFLUÊNCIA DO LIGANTE NA LUMINESCÊNCIA.....	54
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO I: PERFLUORO-BENZOATOS DE LANTANÍDEO.....	70
3.1	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL.....	72
3.1.1	ESTRUTURA DA REDE $\text{Na}[\text{Eu}_{0,50}\text{Gd}_{0,50}(1)_3(\text{H}_2\text{O})_4](1)(\text{H}_2\text{O})_2$	72
3.1.2	DIFRATOMETRIA DE RAIO-X DE PÓ.....	76
3.1.3	ANÁLISES TÉRMICAS.....	82
3.1.4	ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRATERMELHO.....	83
3.1.5	ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA.....	85
3.1.6	ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ATÔMICA.....	88
3.2	ESTUDO ESPECTROSCÓPICO DE LUMINESCÊNCIA.....	89
3.2.1	ESTADO TRIPLETO.....	89
3.2.2	COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO HOMOMETÁLICOS.....	92
3.2.3	COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO HETEROMETÁLICOS.....	97
3.2.3.1	Redes $1\eta\text{Eu}_x\text{Gd}_{1-x}$	97
3.2.3.2	Redes $1\eta\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}$	100
3.2.3.3	Redes $1\eta\text{-Tb}_x\text{Gd}_{1-x}$	103
3.2.3.4	Dímeros $1\alpha\text{Eu}_{0,50}\text{Gd}_{0,50}$ e $1\alpha\text{Eu}_{0,50}\text{Tb}_{0,50}$	105
3.2.4	RENDIMENTO QUÂNTICO E PARÂMETROS DE INTENSIDADE....	106
4	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS I.....	110

5	RESULTADOS E DISCUSSÃO II: o-BENZOATOS DE LANTANÍDEO.....	112
5.1	DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X.....	113
5.1.1	<i>o</i> -(METILTIO)-BENZOATOS DE LANTANÍDEO.....	113
5.1.1.1	Estrutura da Rede $[La(2)_3(H_2O)_2] \cdot H_2O$	116
5.1.2	<i>o</i> -(CIANO-FENILTIO)-BENZOATOS DE LANTANÍDEO.....	120
5.1.3	<i>o</i> -(BENZILTIO)-BENZOATOS DE LANTANÍDEO.....	121
5.2	ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRATERMELHO.....	121
5.3	ESTUDO ESPECTROSCÓPICO DE LUMINESCÊNCIA.....	124
5.3.1	ESTADOS TRIPLETO.....	124
5.3.2	<i>o</i> -BENZOATOS DE EURÓPIO.....	129
5.3.3	RENDIMENTO QUÂNTICO E PARÂMETROS DE INTENSIDADE.....	133
6	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS II.....	136
7	METODOLOGIA.....	138
7.1	REAGENTES.....	138
7.1.1	SÍNTESE DO LIGANTE ÁCIDO <i>o</i> -(BENZILTIO)-BENZOICO.....	138
7.1.2	SÍNTESE DOS CLORETOS DE LANTANÍDEO TRIVALENTES.....	139
7.2	EQUIPAMENTOS.....	139
7.3	SÍNTESE DOS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO.....	142
7.3.1	PERFLUORO-BENZOATOS DE LANTANÍDEO.....	142
7.3.2	SÍNTESE DOS <i>o</i> -BENZOATOS DE LANTANÍDEO.....	146
	REFERÊNCIAS.....	149
	APÊNDICE A – DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X DE MONOCRISTAL DA REDE $Na[Ln(1)_3(H_2O)_4] \cdot (1) \cdot 2H_2O$.....	173
	APÊNDICE B – ESPECTROSCOPIA DE LUMINESCÊNCIA DOS PERFLUORO-BENZOATOS DE LANTANÍDEO.....	174
	APÊNDICE C – SÍNTESE DO ÁCIDO <i>o</i>-(BENZILTIO)-BENZOICO..	187
	APÊNDICE D – ESPECTROSCOPIA DE LUMINESCÊNCIA DOS <i>o</i>-BENZOATOS DE LANTANÍDEO.....	189

1 INTRODUÇÃO

Materiais metal-orgânicos contendo íons lantanídeos são plataformas interessantes para a ciência e a tecnologia de materiais devido ao potencial das suas propriedades ópticas, magnéticas, catalíticas e estruturais. Nas últimas décadas esses materiais têm se destacado em diversas áreas, desde *lasers* à nanomedicina. Mas, para atender às especificidades de uma dada aplicação é necessário que esses materiais tenham propriedades ajustadas. No desenvolvimento de novos materiais luminescentes é importante a realização de estudos sistemáticos que estabeleçam as relações entre as suas propriedades com as propriedades dos blocos de construção (íons lantanídeos e ligantes orgânicos) e dos protocolos sintéticos.

Os íons lantanídeos trivalentes, Ln^{3+} , se destacam pelas suas propriedades ópticas, magnéticas e catalíticas. Esses têm configuração eletrônica 4f parcialmente ocupada (exceto La^{3+} e Lu^{3+}). Os elétrons na subcamada 4f estão blindados pelos elétrons nas subcamadas espacialmente mais externas $5s^2$ e $5p^6$, fazendo com que os elétrons na subcamada 4f sofram pouca influência do ambiente externo. Com isso, a configuração eletrônica 4f fornece propriedades ópticas e magnéticas únicas, além de propriedades de complexação dos íons lantanídeos, como elevados números de coordenação e flexibilidade estrutural. A similaridade de reatividade e da formação do ambiente químico para íons vizinhos na série lantanídica favorece a formação de complexos heterometálicos. Essa abordagem permite a obtenção de materiais com características peculiares como o controle da cor (comprimentos de onda) de emissão, aumento da intensidade de luminescência e/ou associação de propriedades magnéticas e luminescentes, a depender dos íons metálicos empregados e da interação entre eles. A diminuição sistemática do raio iônico ao longo da série lantanídica pode permitir a obtenção de estruturas ligeiramente diferentes a partir da mudança íon metálico. Esse comportamento é mais frequentemente observado para íons do início e do final da série lantanídica.

Os íons lantanídeos são classificados como ácidos duros e complexam com bases duras contendo átomos doadores como oxigênio, nitrogênio e flúor. Os produtos da complexação dos íons lantanídeos com ligantes orgânicos compreende desde estruturas discretas, como complexos mono-, di-nucleares, até estruturas como

redes uni-, bi- ou tridimensionais¹. Por isso, a escolha do ligante deve levar em consideração características estruturais como a dimensionalidade, conectividade, tamanho e rigidez/flexibilidade. Isso porque o ligante adequado pode proporcionar uma ampla variedade de arquiteturas, topologias e morfologias, e características como porosidade permanente, estabilidade térmica, elevada área superficial etc. Dentre as várias classes de ligantes utilizados na complexação com íons lantanídeos, os ácidos carboxílicos têm sido amplamente utilizados devido à variedade estrutural oriunda dos diversos modos de coordenação do grupo carboxilato, sendo os modos de coordenação em ponte particularmente interessantes para a formação de dímeros e redes. O ácido carboxílico aromático (ácido benzoico) interage fortemente com íons lantanídeos e como sensibilizador, transferindo energia para o íon lantanídeo captada pelo sistema de elétrons deslocalizados. Ainda mais, a possibilidade de funcionalização do ácido benzoico é uma característica interessante, em que pequenas modificações na natureza e posição do substituinte podem promover diferenças significativas nas estruturas e nos processos de transferência de energia e na supressão da luminescência. As propriedades de complexos de lantanídeo com uma ampla variedade de benzoatos substituídos está descrita na literatura, como mostra as revisões relativamente recentes de TSARYUK e ZHURAVLEV (2021) e HYRE e DOERRER (2020).

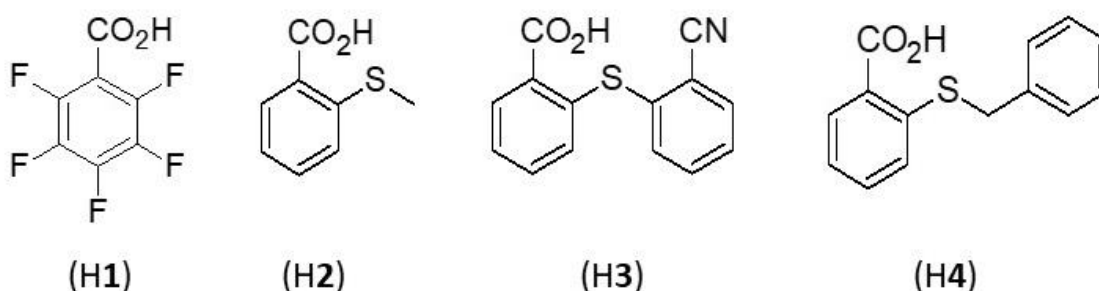
A rota sintética é um aspecto relevante a ser levado em consideração, pois essa deve favorecer a formação do único produto (estrutura ou fase única) de interesse, com controle de tamanho e morfologia do material formado, e possibilitar o aumento da quantidade do material sintetizado para produção em larga escala. Na literatura são descritos diversos protocolos de síntese (ZHENG *et. al.*, 2024; GŁOWNIAK *et. al.*, 2021; QIAN, ZHANG e PANG, 2021), a maioria envolve a mistura dos precursores em condições solvotérmicas. Essas condições favorecem a formação de cristais, mas necessitam de temperaturas elevadas, utilização de solventes tóxicos, como a dimetilformamida, e longos tempos reacionais, causando um maior impacto ambiental e à saúde humana. Por isso, a substituição dos métodos convencionais por

¹ A IUPAC descreve o termo “complexo” como uma entidade molecular (iônica ou neutra), mas desaconselha a sua utilização em química inorgânica, por esse apresentar significados diferentes em diversos contextos, recomendando o uso do termo “entidade de coordenação”. Porém, o termo “complexo de lantanídeo” é frequentemente utilizado na literatura para designar desde estruturas discretas até polímeros de coordenação e, por isso, esse termo foi utilizado na redação desta tese.

rotas sintéticas mais “verdes”² é de suma importância, pois as sínteses que podem ser conduzidas com uso de água como solvente e com redução do consumo de energia são bastante interessantes, pois tornam o processo mais sustentável.

À vista disso, esta tese tem por objetivo a síntese e estudo das propriedades de complexos luminescentes baseados em íons lantanídeos com ligantes derivados de ácido benzoico, bem como a implementação de rotas sintéticas mais “verdes”. Para o projeto e construção de dímeros, isolados ou em rede, foram selecionados quatro ligantes (ou melhor, proto-ligantes ou pré-ligantes) derivados de ácido benzoico, a saber, ácido perfluoro-benzoico (ou pentafluoro-benzoico), ácido *o*-(metiltio)-benzoico, ácido *o*-(*o*-ciano-feniltio)-benzoico e ácido *o*-(benziltio)-benzoico (**1H**, **2H**, **3H** e **4H**, respectivamente, Figura 1.1).

Figura 1.1 – Estruturas dos ácidos: perfluoro-benzoico (**1H**), *o*-(metiltio)-benzoico (**2H**), *o*-(*o*-ciano-feniltio)-benzoico (**3H**) e *o*-(benziltio)-benzoico (**4H**).



Fonte: A autora (2024).

O ácido perfluoro-benzoico é bastante promissor para formação de estruturas heteronucleares com íons európio e térbio (KALYAKINA *et. al.*, 2015). Os dímeros $[\text{Eu}_2(\mathbf{1})_6(\text{H}_2\text{O})_8](\text{H}_2\text{O})_2$ e $[\text{EuTb}(\mathbf{1})_6(\text{H}_2\text{O})_8](\text{H}_2\text{O})_2$ exibem baixa intensidade de luminescência e tempos de vida inferiores a 0,15 ms, porém, o dímero heterometálico exibe um aumento de cerca de 10% no rendimento quântico intrínseco para o íon európio. Já no estudo da luminescência das redes $[\text{Eu}(\mathbf{1})_3(\text{H}_2\text{O})]$ e $[(\text{EuTb})(\mathbf{1})_3(\text{H}_2\text{O})]$ foi demonstrado que a sensibilização do íon európio é significativamente melhorada na rede heterometálica devido a transferência de energia $\text{Tb} \rightarrow \text{Eu}$. O rendimento quântico global da rede $[(\text{EuTb})(\mathbf{1})_3(\text{H}_2\text{O})]$ (28,5 %) é quase duas vezes o valor da

² O termo “verde” é frequentemente associado às práticas de sustentabilidade e preservação ambiental. Na Química esse termo remete ao conjunto de princípios (12 Princípios da Química Verde) que descreve uma concepção do que tornaria um produto químico, processo ou produto mais ecológico.

rede $[\text{Eu}(\mathbf{1})_3(\text{H}_2\text{O})]$ (15 %). Estimulados por esses resultados, nos empenhamos em obter os dímeros $[\text{Ln}_2(\mathbf{1})_6(\text{H}_2\text{O})_8](\text{H}_2\text{O})_2$, homo- e heterometálicos, para avaliação das suas propriedades luminescentes e para investigação dos processos de transferência de energia ligante–metal e metal–metal.

Em estudos realizados em nosso grupo de pesquisa (DE OLIVEIRA *et. al.*, 2016) foram obtidas redes $[\text{Ln}_2(\mathbf{2})_6(\text{H}_2\text{O})_4]$ (Ln: Eu, Gd, Tb). A estrutura da rede é formada por unidades dinucleares, em que os íons metálicos ocupam ambientes ou sítios distintos. O rendimento quântico global da rede de európio é baixo ($< 1\%$) e depende do comprimento de onda de excitação. Esse comportamento é decorrência do mecanismo de desativação via estado de transferência de carga ligante-metal. A rede de térbio tem rendimento mais elevado (50–55%) e é praticamente independente da energia de excitação. A rede possui um único sítio emissor efetivo, onde há a canalização da população entre os sítios de Tb. Esses resultados são relevantes e fornecem evidências da interação entre os sítios metálicos. Por isso, dois novos ligantes, o ácido *o*-(*o*-ciano-feniltio)-benzoico e ácido *o*-(benziltio)-benzoico, foram selecionados a fim de avaliar a influência do substituinte sobre os processos de luminescência.

Assim, partindo da hipótese de que é possível realizar o projeto e construção racional de complexos luminescentes com propriedades ajustadas a partir da correlação com a natureza dos seus precursores, foram realizados os seguintes estudos para validação deste trabalho: (i) estudo metodológico para complexação do ácido perfluoro-benzoico com íons lantanídeos para formação de dímeros, isolados ou em rede, e caracterização das propriedades estruturais e fotofísicas dos perfluoro-benzoatos de lantanídeo homo- e heterometálicos; (ii) estudo metodológico para complexação dos ácidos *o*-(metiltio), *o*-(*o*-ciano-feniltio)- e *o*-(benziltio)-benzoico com íons lantanídeos e na caracterização das propriedades estruturais e fotofísicas de seus respectivos complexos. Os resultados desses estudos permitiram estabelecer uma relação entre as propriedades de novos perfluoro-benzoatos de lantanídeo com as propriedades de seus precursores, além de evidências da transferência de energia entre sítios metálicos nos perfluoro-benzoatos heterometálicos EuTb; os efeitos da mudança do substituinte *o*-(metiltio)- por *o*-(*o*-ciano-feniltio)- ou *o*-(benziltio) nos níveis de energia singlete e tripleto do ligante e sua influência nas propriedades fotofísicas nos complexos com íons európio, gadolínio e térbio.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

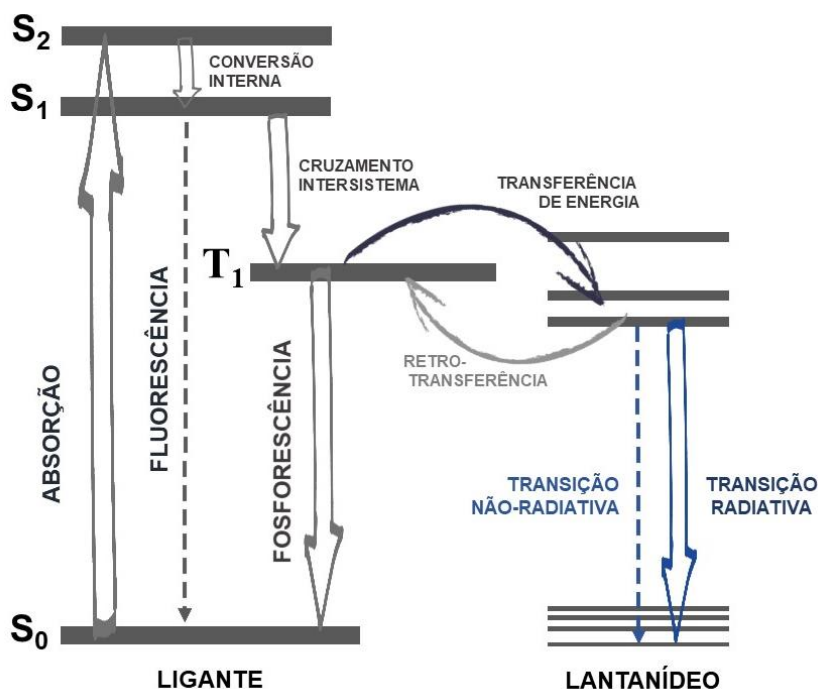
2.1 ESPECTROSCOPIA DE LUMINESCÊNCIA DE LANTANÍDEOS

Luminescência é definida pela IUPAC (em inglês, *International Union of Pure and Applied Chemistry*) como “a emissão espontânea de radiação por uma espécie que se encontra em um estado vibracionalmente ou eletronicamente excitado, em desequilíbrio térmico com seu ambiente” (VERHOEVEN, 1996). É costume designar a luminescência pelo método de excitação, como fotoluminescência (absorção de fótons), quimioluminescência (reação química), eletroluminescência (campo elétrico), bioluminescência (processos biológicos), triboluminescência (atrito), mecano-luminescência (aplicação de força mecânica), dentre outras.

Os íons lantanídeos têm baixo coeficiente (ou seção de choque) de absorção e a luminescência por fotoexcitação direta é pouco eficiente. Mas, quando esses estão coordenados a ligantes orgânicos contendo grupos cromóforos a resposta luminescente é aumentada significativamente (BINNEMANS, 2009). Os ligantes contendo grupos cromóforos atuam absorvendo luz desde a região do ultravioleta até a região do visível do espectro eletromagnético e transferindo energia, geralmente, de seu nível tripleto para um nível próximo em energia do íon lantanídeo, que pode emitir luz ou decair não radiativamente. Esse processo de transferência de energia do ligante para o metal é denominado de sensibilização e popularmente conhecido como “efeito antena”.

A Figura 2.1 ilustra diagrama de Jablonski simplificado com os principais mecanismos de transferência de energia entre os ligantes orgânicos e os íons lantanídeos: (i) absorção singleto-singleto ($S_0 \rightarrow S_n$), com decaimento rápido (conversão interna) para o estado excitado singleto mais baixo do ligante S_1 , (ii) o estado T_1 é populado a partir do estado S_1 (cruzamento intersistemas), em razão do efeito do “átomo pesado”, (iii) a energia do estado tripleto do ligante é transferida para o estado excitado do lantanídeo (transferência de energia) e (iv) decaimento radiativo do estado excitado do lantanídeo para o estado fundamental, acompanhado de emissão característica do íon lantanídeo, ou decaimento não-radiativo. Nos casos em que a transferência de energia do ligante-metal não é eficiente são observados processos envolvendo os estados do ligante como a fluorescência ($S_1 \rightarrow S_0$) ou fosforescência ($T_1 \rightarrow S_0$).

Figura 2.1 – Diagrama de Jablonski simplificado.



Fonte: A autora (2024).

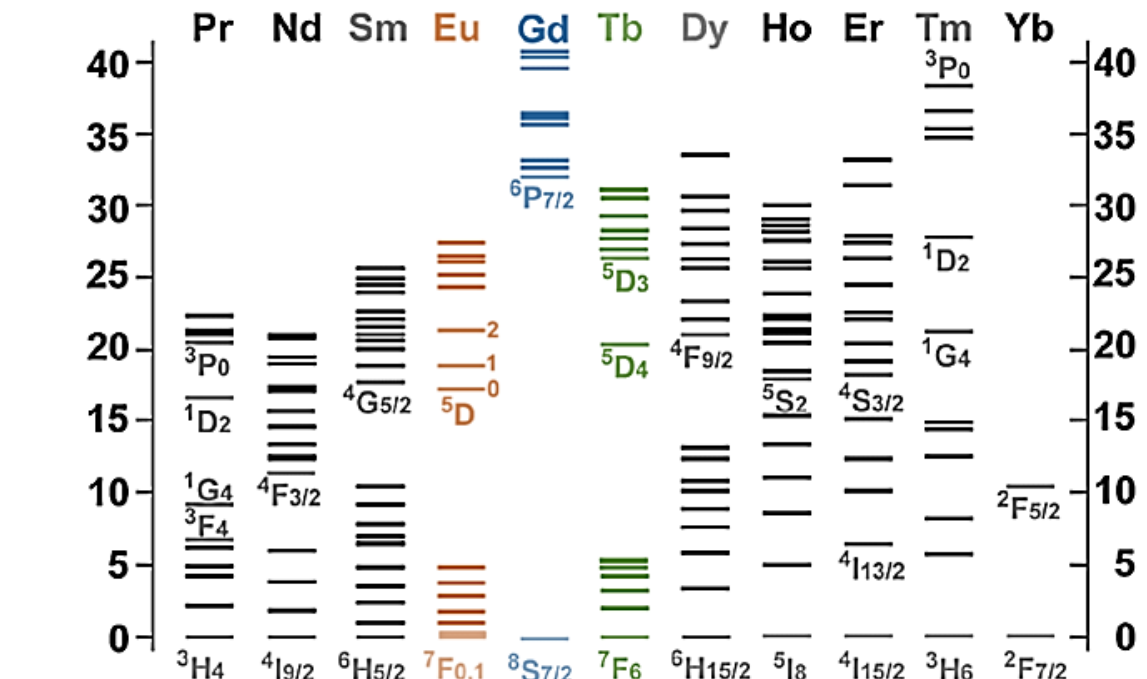
Em um sistema sensibilizado, a intensidade da emissão ou luminância ou brilho (*"brightness"*), B , é o produto do coeficiente de extinção molar, ε , e do rendimento quântico global (Φ_{Ln}^L), ambos determinados no mesmo comprimento de onda de excitação (WONG, BÜNZLI e TANNER, 2020), em que ε é baseado principalmente na absorvidade molar da transição $S_0 \rightarrow S_1$ do ligante. O rendimento quântico global (Φ_{Ln}^L) é definido como a razão entre o número de fótons emitidos num dado intervalo de comprimentos de onda e o número de fótons absorvidos num certo comprimento de onda de excitação. Mas, Φ_{Ln}^L pode ser expresso como o produto do rendimento quântico intrínseco (Φ_{Ln}^{Ln}) e a eficiência de sensibilização (η_{sens}) (WONG, BÜNZLI e TANNER, 2020). O rendimento quântico intrínseco, também é conhecido como eficiência quântica, pode ser expresso como a razão da taxa de emissão radiativa pela soma de todas as taxas de decaimento do nível emissor. Por outro lado, a η_{sens} pode ser expressa como o produto da eficiência do cruzamento inter-sistemas, η_{CIS} , da transferência de energia, η_{TE} , e da conversão interna, η_{CI} , entre os níveis excitados do emissor. Assim, ligantes com alta eficiência de absorção de luz e alta eficiência de cruzamento intersistema tornam o processo de luminescência mais eficiente.

A transferência de energia é dependente da diferença de energia entre o estado doador (e.g., tripleto do ligante, T_1) e o estado aceitador (níveis do metal, e.g., 5D_J Eu^{3+}), $\Delta E = E(T_1) - E(^5D_J)$. É desejável que essa diferença de energia seja de pelo menos $\sim 1.700 \text{ cm}^{-1}$ (PARKER, SENANAYAKE e WILLIAMS, 1998), mas, a transferência de energia pode ser mais eficiente quando os valores de ΔE estão entre 2.500 e 4.000 cm^{-1} (FAN *et. al.*, 2023), pois essa condição minimiza os efeitos da retro-transferência de energia. Assim, para obter dispositivos altamente emissivos, os complexos devem ser projetados de modo a combinar as características do íon lantanídeo e do ligante orgânico.

2.1.1 OS ÍONS LANTANÍDEOS E AS TRANSIÇÕES 4f–4f

Os íons lantanídeos, com exceção lantânio e lutécio, possuem a subcamada $4f^n$ parcialmente preenchida: $[\text{Xe}]4f^n$, com n igual 0 (La), 1 (Ce), 2 (Pr), 3 (Nd), 4 (Pm), 5 (Sm), 6 (Eu), 7 (Gd), 8 (Tb), 9 (Dy), 10 (Ho), 11 (Er), 12 (Tm), 13 (Yb) e 14 (Lu). O aumento gradativo do número atômico e da ocupação da subcamada 4f provoca o aumento da carga nuclear efetiva, ou seja, uma maior atração dos elétrons pelo núcleo. Esse comportamento resulta no efeito da “contração lantanídica” (LIU *et. al.*, 2018), que é a diminuição do raio iônico em decorrência do aumento do número atômico. A razão geral para esse comportamento é explicada de duas maneiras, (i) pelo efeito de blindagem devido à inclusão dos elétrons da subcamada 4f que promove a contração das camadas mais externas (5d e 6s) e (ii) devido a efeitos relativísticos presentes nos átomos mais pesados (SETH *et. al.*, 1995). O efeito de blindagem dos elétrons das subcamadas 5d e 6s, que são espacialmente mais externas que a 4f, faz com que os elétrons da subcamada 4f sofram pouca influência do campo cristalino (ou do ambiente químico ao redor do íon). Com isso, as transições 4f-4f apresentam energias aproximadamente iguais às do íon isolado e bandas muito estreitas, com características atômicas. A Figura 2.2 ilustra a energia associada aos estados eletrônicos dos íons lantanídeos.

De fato, estas características das transições 4f-4f tornam as propriedades ópticas dos íons lantanídeos únicas, apresentando caráter monocromático. Ainda, devido ao grande conjunto de níveis de energia apresentados pelos íons lantanídeos e ilustrados na Figura 2.2, pode-se selecionar íons com emissão desde o ultravioleta até o infravermelho próximo.



Fonte: Extraído de *Handbook on the Phys. and Chem. of Rare Earths*, p. 161.

A transição ${}^6\text{P}_{7/2} \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$ do íon gadolínio ocorre em aproximadamente 32.000 cm^{-1} , que está bem acima da maioria dos sensibilizadores orgânicos. Por este motivo os complexos de gadolínio são utilizados para a determinação das energias dos estados singletos e tripletos dos ligantes no complexo, normalmente em baixas temperaturas para minimizar os decaimentos não-radiativos, para viabilizar a observação da fosforescência dos ligantes (D'ALÉO *et. al.*, 2012). Os complexos de gadolínio também são bastante utilizados devido às suas propriedades magnéticas (RODRÍGUEZ-GALVÁN *et. al.*, 2020; YON, BILLOTEY e MARTY, 2019).

O íon térbio tem dois níveis emissores principais, os níveis 5D_4 e 5D_3 . As transições partindo do nível 5D_4 são usualmente observadas e são responsáveis pela emissão na região do verde, enquanto as transições partindo do nível 5D_3 são menos comuns e correspondem a emissão na região do azul. As transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ e $^5D_4 \rightarrow ^7F_2$ são sensíveis ao ambiente, a transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ é a mais intensa, a transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ apresenta forte atividade óptica e as transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_4 \rightarrow ^7F_0$ são de baixa intensidade (RICHARDSON, 1982).

O íon európio tem os níveis 5D_0 , 5D_1 e 5D_2 como os principais níveis emissores, mas as transições partindo do nível 5D_0 são as mais usualmente observadas. As intensidades das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ (J : 0, 2, 3 e 4) sofrem forte influência do

ambiente químico e da geometria ao redor do centro metálico (MANI *et. al.*, 2018; GUPTA e SINGH, 2015; ZAÏM *et. al.*, 2014; BUENO *et. al.*, 2008) e o fato do estado excitado 5D_0 ser não-degenerado faz com que as multiplicidades destas transições ocorram devido o estado final 7F_J , ou seja, cada transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ de um determinado sítio de európio só poderá apresentar degenerescência igual ou inferior a $2J+1$. Essas características torna o íon európio uma boa sonda estrutural, dando informações como o número de espécies presentes, simetria do sítio do íon Eu^{3+} , dentre outras (FREY e HORROCKS, 1995). A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ apresenta caráter puramente de dipolo magnético e é aproximadamente considerada como independente do ambiente químico do íon Eu^{3+} , podendo servir como uma referência interna para as medições espectroscópicas. A Tabela 2.1 resume as faixas espectrais, as intensidades e caráter dipolar das principais transições do íon európio trivalente.

Tabela 2.1 – Transições do íon európio trivalente e suas características.

Transição	Caráter Dipolar ⁱ	Faixa Espectral ⁱⁱ (nm)	Intensidade
$^5D_1 \rightarrow ^7F_0$	Magnético	525 a 528	muito fraca
$^5D_1 \rightarrow ^7F_1$	Elétrico	530 a 540	muito fraca
$^5D_1 \rightarrow ^7F_2$	Elétrico	550 a 565	muito fraca
$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	Elétrico	577 a 581	muito fraca
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	Magnético	585 a 600	Fraca
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	Elétrico	610 a 625	Intensa
$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	Elétrico	640 a 655	muito fraca
$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	Elétrico	680 a 710	moderada a forte
$^5D_0 \rightarrow ^7F_5$	Elétrico	740 a 770	muito fraca
$^5D_0 \rightarrow ^7F_6$	Elétrico	810 a 840	muito fraca

ⁱ Caráter dipolar principal; ⁱⁱ Referência: BINNEMANS (2015).

Fonte: A autora (2024).

A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ é proibida pelo mecanismo de dipolo-elétrico e dipolo-magnético, mas ocorre em sistemas de baixa simetria devido à mistura de J's, com participação dos estados 7F_2 , 7F_4 e 7F_6 , com maior participação do estado 7F_2 (MALTA, 1981). A presença da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ dá indício de um ambiente com simetria C_n , C_s ou C_{nv} (WEN *et. al.*, 2017; BINNEMANS, 2015; BRITO, MALTA e MENEZES, 2000). Por ser não-degenerada, ou seja, apresenta uma única componente Stark, essa transição é útil para determinação de sítios não equivalentes. Em complexo de európio puro, com simetrias C_n , C_s ou C_{nv} , o número de componentes Stark presentes na emissão da $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ tem correspondência com o número de sítio európio distintos presentes na estrutura. Uma exceção são estruturas com sítios cristalograficamente

distintos, mas que apresentam valores de energia próximos. Neste caso, haverá uma sobreposição dos picos de cada sítio, não permitindo a identificação do número de sítios na estrutura.

A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ é permitida por dipolo magnético e é predominante em ambientes centrossimétricos (ZHOU *et. al.*, 2018). Essa transição é pouco afetada pelo ambiente em torno do íon európio e por isso é frequentemente usada como padrão interno (HILDER *et. al.*, 2009). Algumas informações de grupos de simetria também podem ser extraídas (THOMSEN *et. al.*, 2022). Por exemplo, em matrizes vítreas com íons európio a presença de três componentes são observadas em simetrias ortorrômbica, triclínica ou monoclínica, enquanto dois picos indicam simetria hexagonal, trigonal ou tetragonal (LAVÍN *et. al.*, 2001).

A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ é permitida pelo mecanismo de dipolo elétrico forçado e hipersensível ao ambiente (BINNEMANS, 2015). Em sistemas com centro de inversão a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ é dominante. Ao contrário, em sistemas com distorção da simetria em torno do íon európio há o aumento da intensidade das transições de caráter dipolar elétrico, especialmente da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. A razão da assimetria local pode ser estimada a partir da razão entre a intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ em relação a $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, quanto maior for seu valor menor a simetria em torno do íon európio, e vice-versa (ZHANG *et. al.*, 2021; ZMOJDA *et. al.*, 2017). Valores menores que 1,0 são atribuídos a ambientes simétricos e valores maiores que 1,0 para ambientes não simétricos (ZMOJDA *et. al.*, 2017).

A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ é proibida pelo mecanismo de dipolo elétrico forçado e por dipolo magnético, mas ocorre com baixa intensidade devido a mistura de J's e sua intensidade dá indícios da magnitude dessa mistura.

A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ é permitida pelo mecanismo de dipolo elétrico forçado. A emissão de complexos com simetria D_{4d} são frequentemente dominados por essa transição (SÁ FERREIRA *et. al.*, 2006), mas sítios com simetria menor que D_{4d} , com um poliedro de coordenação próximo a um antiprisma quadrado, também podem exibir emissões em que a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ é mais intensa e a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ mais fraca (SHANG *et. al.*, 2019). Estruturas com centro de inversão e com poliedro de coordenação distorcidos exibem um aumento de intensidade para essa transição.

Outras transições do íon európio são as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 5, 6$) e $^5D_1 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0, 1, 2$). A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_5$ é proibida pelo mecanismo de dipolo elétrico forçado e por dipolo magnético, ocorrendo devido a mistura de J's. A transição ocorre

com intensidade muito fraca, mas é raramente observada. A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$ é permitida pelo mecanismo de dipolo-elétrico forçado, no entanto, surge em comprimentos de onda muito altos e são raramente registradas. As transições $^5D_1 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0 - 2$) são sensíveis ao ambiente, mas suas intensidades são em geral muito fracas devido à rápida conversão interna $^5D_1 \rightarrow ^5D_0$.

2.1.2 PARÂMETROS DE INTENSIDADE DE JUDD-OFELT

As transições 4f–4f de dipolo magnético são permitidas para o íon livre, mas as transições 4f–4f de dipolo elétrico são proibidas pelas regras de seleção de Laporte por serem de mesma paridade (RICHARDSON, 1980). No entanto, essas transições passam a ser parcialmente permitidas pela influência de um campo ligante visto que os estados 4f passam a ser melhor descritos por uma “mistura” de suas funções de onda com estados de paridade oposta $4f^{n-1}5d$ e, por consequência, a paridade dos estados resultantes deixa de ser bem definida, condição torna as regras de seleção relaxadas e as transições permitidas por dipolo elétrico forçado (BÜNZLI, 2016). Em 1962 os pesquisadores B. R. Judd e G. S. Ofelt trabalharam independentemente e propuseram o mecanismo de dipolo elétrico forçado para descrever as intensidades das transições 4f–4f. Pouco tempo depois, esse mecanismo foi complementado pelo acoplamento dinâmico, que leva em consideração o campo elétrico oscilante devido à densidade eletrônica dos ligantes sob a ação da radiação eletromagnética. Esses dois mecanismos deram origem a teoria de Judd-Ofelt (JORGENSEN e REISFELD, 1983) que permite descrever quantitativamente as intensidades das transições 4f–4f por três parâmetros: Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 , conhecidos como parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt. Essa é outra característica peculiar e única dos íons lantanídeos, pois as intensidades de todas as transições 4f–4f num dado composto são descritas por apenas três grandezas, Ω_λ (λ : 2, 4 e 6), que podem ser obtidas de dados experimentais espectroscópicos ou calculadas com modelos teórico-computacionais. As magnitudes dos parâmetros Ω_λ têm sido utilizadas para compreender os efeitos do campo ligante, para fornecer informações sobre o grau de covalência de ligação, simetria local e rigidez pela comparação entre diferentes sistemas (BÜNZLI, 2010). Para compostos com íon európio trivalente, em particular, os parâmetros Ω_2 e Ω_4 podem ser calculados a partir das áreas das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ relativas à área da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$. O parâmetro Ω_6 dificilmente é estimado, pois a transição

$^5D_0 \rightarrow ^7F_6$ não costuma ser observada experimentalmente. Os valores de Ω_λ são calculados a partir da equação:

$$\Omega_\lambda = \frac{3\hbar c^3}{4e^2 \omega^3 \chi \langle ^7F_\lambda \| U^{(\lambda)} \| ^5D_0 \rangle^2} A_\lambda, \quad \lambda = 2, 4 \text{ e } 6$$

em que $\hbar$ é a constante de Planck reduzida, $\hbar = h/(2\pi)$, c a velocidade da luz, e a carga elementar, ω a frequência angular da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_\lambda$, $\chi = n(n^2 + 2)^2/9$ o fator de correção de Lorentz para o campo local devido ao índice de refração n do meio sendo, em geral, $n = 1,5$, e $\langle ^7F_\lambda \| U^{(\lambda)} \| ^5D_0 \rangle^2$ o elemento de matriz reduzido, que tem valor de 0,0032 para transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e 0,0023 para transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$. Ainda, na equação acima, A_λ representa a razão das áreas das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_\lambda$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, multiplicada por $n^2 \omega_1^3 D_{MD}$, sendo ω_1 a frequência angular do baricentro da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $D_{MD} = 9,6 \times 10^{-42} \text{ esu}^2 \text{ cm}^2$ é a força de dipolo dessa transição puramente dipolo magnética.

2.1.3 TAXAS DE DECAIMENTO E RENDIMENTOS QUÂNTICOS

Para o íon európio trivalente, a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ pode ser utilizada como referência interna, pois apresenta uma taxa de emissão espontânea dada aproximadamente por: $A_{01} = 0,31 \times 10^{-11} n^3 \nu_{01}^3$, em que n o índice de refração do meio e ν_{01} é a frequência associada ao baricentro da emissão $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$. Com isso, a taxa de emissão espontânea para a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ pode ser obtida a partir das áreas das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, I_{01} , e $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$, I_{0J} , no espectro de emissão e das respectivas frequências dos baricentros, ν_{01} e ν_{0J} , a saber,

$$A_{0J} = A_{01} \frac{I_{0J} \nu_{01}}{I_{01} \nu_{0J}}, \quad A_{\text{rad}} = \sum_J A_{0J}$$

Geralmente, nesta determinação são considerados $J = 0, 1, 2$ e 4 , pois as demais transições têm contribuições desprezíveis, tal que, $A_{\text{rad}} \cong A_{00} + A_{01} + A_{02} + A_{04}$. Com a taxa radiativa é possível determinar a taxa não-radiativa, A_{nrad} , a partir da relação com o inverso do tempo de vida observado, τ_{obs} , através da equação:

$$A_{\text{rad}} + A_{\text{nrad}} = \frac{1}{\tau_{\text{obs}}}$$

e o tempo de vida radiativo, τ_{rad} , pode ser calculado pela equação:

$$\frac{1}{\tau_{\text{rad}}} = A_{\text{MD}} n^3 \frac{I_{\text{tot}}}{I_{\text{MD}}}$$

em A_{MD} é a taxa de emissão espontânea da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (puramente dipolo magnético), cujo valor é igual a $14,65 \text{ s}^{-1}$, n é o índice de refração do meio, a razão $I_{\text{tot}}/I_{\text{MD}}$ relaciona a área total integrada de todas as transições e a área da transição de dipolo magnético ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$).

O rendimento quântico global (Φ_{Ln}^L), pode ser determinado experimentalmente com a esfera integradora ou então por uma medida relativa com relação a um luminóforo padrão.

O rendimento quântico intrínseco (Φ_{Ln}^{Ln}) quantifica o grau da dominância da taxa de decaimento radiativo sobre a taxa de decaimento não-radiativo. Pode ser determinada realizando a medida de rendimento quântico com excitação direta no estado emissor. No caso de o nível emissor não participar diretamente de nenhum outro processo de transferência de energia não-radiativa, Φ_{Ln}^{Ln} pode ser obtido do tempo de vida observado e do tempo de vida radiativo, a saber,

$$\Phi_{Ln}^{Ln} = \frac{A_{\text{rad}}}{A_{\text{rad}} + A_{\text{nrad}}} = \frac{\tau_{\text{obs}}}{\tau_{\text{rad}}}$$

No planejamento de complexos altamente fluorescentes é desejável que os valores de rendimento quântico global e rendimento quântico intrínseco sejam próximos de 1 (um), demonstrando a efetividade da conversão da radiação absorvida em luminescência. Para isso, é preciso que os processos de desativação não-radiativa sejam minimizados, ou seja, as taxas de decaimento não-radiativo do nível emissor e a de decaimento do estado sensibilizador (nível tripleto do ligante) devem ser próximas de zero. Porém, sistemas com elevados rendimentos quânticos são incomuns (ELISEEVA e BÜNZLI, 2010). Para projetar dispositivos com elevados rendimentos quânticos é preciso extinguir mecanismos de supressão da luminescência devido a processos não-radiativos, como relaxação vibracional e conversão interna e externa (TSARYUK, ZHURAVLEV e GAWRYSZEWSKA, 2023; KOVACS e BORBAS, 2018). O aumento da taxa radiativa pode ser obtido pela remoção de centro de simetria do sítio metálico, pois as transições se tornam mais permitidas. Além disso, vários outros diferentes fatores podem afetar o rendimento quântico, como a distância doador-aceitador, distância $L_n \cdots L_n$, comprimento de onda excitação, absorção do ligante orgânico, pH, temperatura, solvente, dentre outros

fatores (WONG, BÜNZLI e TANNER, 2020; IWANAGA e AIGA, 2018; CHAUVIN *et. al.*, 2004; ARNAUD e GEORGES, 2000).

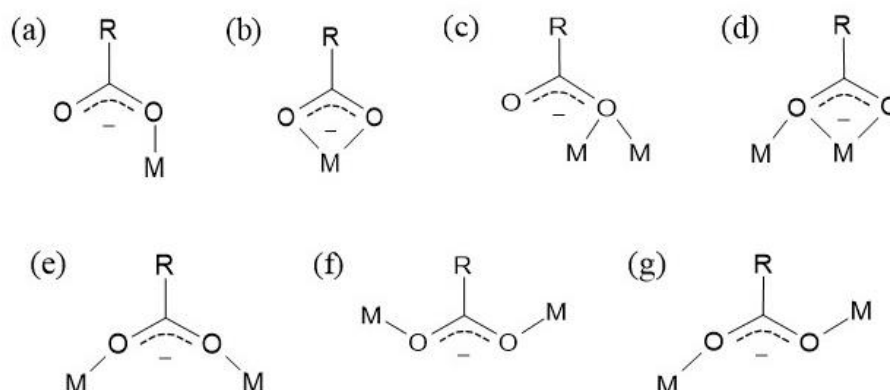
Em particular, vários complexos de térbio com ligante benzoato (bz) e seus derivados com elevados rendimentos quântico foram descritos na literatura. BREDOL, KYNAST e RONDA (1991) relatam um rendimento quântico global de 100% para o benzoato de térbio, $[Tb(bz)_3]$. Outros derivados do ácido benzoico também se mostraram bons sensibilizadores para o íon térbio, como o *p*-(dibenzilamino)-benzoato (pdbabz) descrito por RAMYA *et. al.* (2010), o bis(benziloxi)-benzoato (bbobz) descrito por SIVAKUMAR *et. al.* (2011) e o bis(perfluorobenziloxi)benzoato (bpfbobz) descrito por SIVAKUMAR e REDDY (2012). Os complexos descritos são $[Tb_2(pdbabz)_6(H_2O)_4]$, $[Tb(bbobz)_3(C_2H_5OH)](H_2O)$ e $[Tb(bpfbobz)_3(C_2H_5OH)]$ e os rendimentos quânticos globais de 88, 52 e 60%, respectivamente. Os complexos de európio com esses ligantes apresentam rendimentos bastante inferiores, a saber, < 0,01% para *p*-(dibenzilamino)-benzoato, 4% para bis(perfluorobenziloxi)benzoato, < 2% para bis(benziloxi)-benzoato. A melhor sensibilização do íon térbio é devido a menor diferença de energia entre os nível tripleto do ligante e o nível emissor do metal. Porém, tem-se demonstrado a melhora da sensibilização do íon európio por meio de transferência de energia intermetálica em sistemas heterométálicos (DENEFF *et. al.*, 2023; YAO *et. al.*, 2019; SIVAKUMAR e REDDY, 2012). Mas, embora essa diferença de energia seja de maior relevância, outros aspectos como a participação de estados de transferência de energia e a geometria dos complexos podem ter influência sobre as propriedades luminescentes. Por isso, no tópico a seguir serão abordados estudos estruturais e espectroscópicos de complexos de lantanídeo com ácido benzoico e seus derivados.

2.2 SISTEMAS BASEADOS EM BENZOATOS DE LANTANÍDEO

2.2.1 INFLUÊNCIA DO LIGANTE E DO ÍON METÁLICO NA ESTRUTURA

O ácido carboxílico e seus derivados são interessantes do ponto de vista estrutural devido ao fato do grupo carboxilato apresentar diferentes modos de coordenação ao centro metálico (Figura 2.3). Essa versatilidade leva a formação de complexos metálicos com uma ampla variedade estrutural, como a formação de monômeros, dímeros e polímeros uni-, di- e tridimensionais.

Figura 2.3 – Principais modos de coordenação do grupo carboxilato: (a) η^1 , (b) η^2 , (c) $\mu_2:\eta^1-\eta^1$, (d) $\mu_2:\eta^2-\eta^1$, (e) $\mu_2:\eta^1-\eta^1$ Z-Z, (f) $\mu_2:\eta^1-\eta^1$ E-E e (g) $\mu_2:\eta^1-\eta^1$ Z-E.



Fonte: Extraído de *Cryst. Eng. Comm.*, **2007**, v. 9, p. 395.

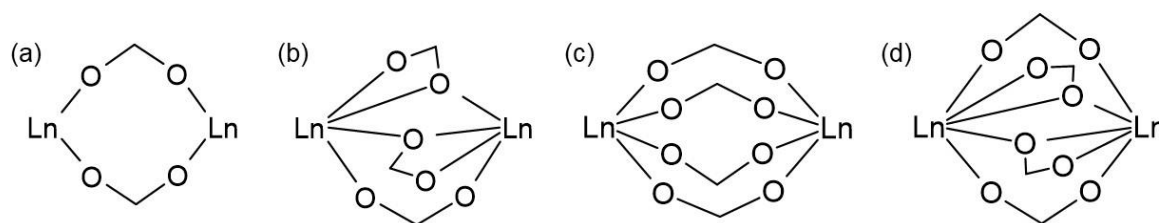
Em 2017 JANICKI, MONDRY e STARYNOWICZ realizaram um levantamento no *Cambridge Structural Database* (CSD) e identificaram mais de 10.000 estruturas de carboxilatos de lantanídeos, das quais 1/3 são complexos com íons európio, gadolínio ou térbio³, e, dentre os ácidos carboxílicos aromáticos, os derivados do ácido benzoico são os mais utilizados, com 245 estruturas descritas. As espécies mononucleares são menos frequentes e exibem apenas os modos de coordenação monodentado η^1 e/ou quelato η^2 . UTOCHNIKOVA *et. al.* (2019) revisaram estruturas de carboxilatos de lantanídeos depositadas no banco de dados da CSD e verificaram que apenas 9% das estruturas são mononucleares. As espécies polimetálicas (dímeros e redes) são mais frequentes e exibem um ou mais modos de coordenação em ponte monodentada e/ou bidentada (BETTENCOURT-DIAS *et. al.*, 2010; NAYAK *et. al.*, 2010; TIAN *et. al.*, 2007; LAM *et. al.*, 2003). Os sítios metálicos, em geral, se conectam por meio de (a) duas pontes bidentadas, (b) uma ponte bidentada e duas tridentadas, (c) quatro pontes bidentadas e (d) duas pontes tridentadas e duas bidentadas (Figura 2.4) (VISWANATHAN e BETTENCOURT-DIAS, 2006).

Nas estruturas polimetálicas, os íons lantanídeos podem ocupar sítios idênticos ou distintos. BUßKAMP *et. al.* (2007) realizaram um levantamento de uma série de complexos de lantânio com ácido benzoico e seus derivados, dentre os complexos com ácido benzoico (bz) estão listadas a rede $[\text{La}(\text{bz})_3(\text{DMSO})]$ que exhibe sítios La

³Total de 10.647 estruturas de carboxilatos de lantanídeo: 401 de ítrio, 920 de lantânio, 541 de cério, 671 de praseodímio, 950 de neodímio, 814 de samário, 1.365 de európio, 1.209 de gadolínio, 1.103 de térbio, 974 de disprósio, 391 de hólmio, 653 de érbio, 135 de túlio, 403 de itérbio e 117 de lutécio

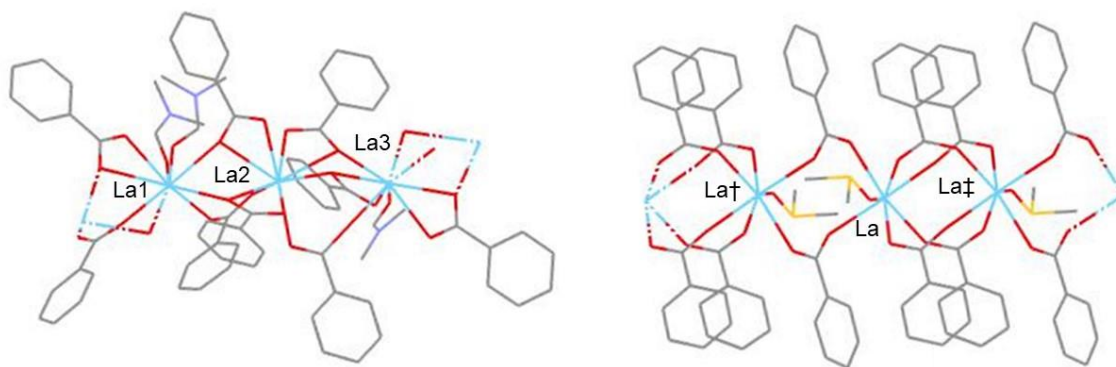
idênticos e a rede $[\text{La}_3(\text{bz})_9(\text{DMF})_3]$ que exibe sítios La distintos (Figura 2.5). Em $[\text{La}(\text{bz})_3(\text{DMSO})]$ os sítios La têm número de coordenação sete e estão conectados a seis ligantes por meio de pontes $\mu_2:\eta^1-\eta^1$ Z-Z e uma molécula de DMSO. Em $[\text{La}_3(\text{bz})_9(\text{DMF})_3]$ o sítio La1 tem número de coordenação nove e está ligado a seis ligantes distintos em ponte $\mu_2:\eta^2-\eta^1$, sendo dois deles como quelatos e quatro monodentados; o sítio La2 tem número de coordenação onze e está ligado a seis ligantes, cinco deles como quelatos e um monodentado; o sítio La3 tem número de coordenação nove e está ligado a seis ligantes, um deles como quelato e cinco monodentados e duas moléculas de DMF.

Figura 2.4 – Principais tipos de pontes observados em complexos benzoatos de lantanídeos.



Fonte: Extraído de *Inorg. Chem.*, **2006**, v. 45(25), p. 10141.

Figura 2.5 – Estrutura das redes (a) $[\text{La}(\text{bz})_3(\text{DMSO})]$ e (b) $[\text{La}_3(\text{bz})_9(\text{DMF})_3]$.

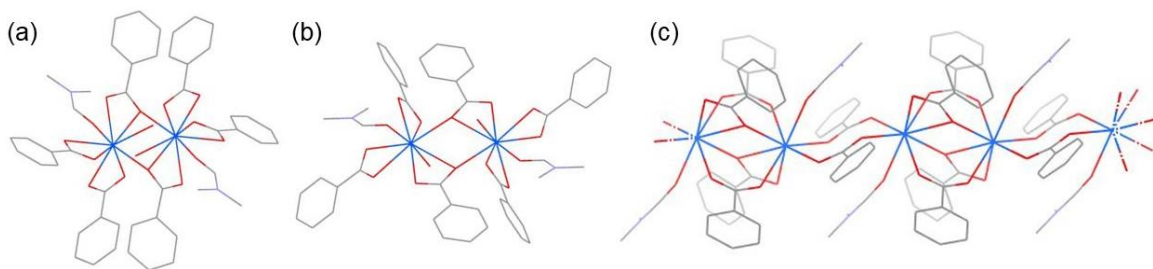


Fonte: Dados extraídos de *Cryst. Eng. Comm.*, **2007**, v. 9, p. 394–411.

Estruturas de benzoatos com outros íons lantanídeos estão descritas (ZHOU *et al.*, 2015; NAYAK *et al.*, 2010; DEACON *et al.*, 2007). DEACON *et al.* (2007) obtiveram duas estruturas para benzoatos de ítrio a partir res cristalização em diferentes solventes, a rede $[\text{Y}(\text{bz})_3(\text{DMSO})]$ recristalizada em DMSO e o dímero $[\text{Y}(\text{bz})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{DMF})]_2$ recristalizada em DMF. Entretanto, três estruturas diferentes foram descritas por ZHOU *et al.* (2015) para benzoatos de praseodímio preparadas

sob mesmas condições de síntese, são elas um par de dímeros isômeros $[\text{Pr}(\text{bz})_3(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})]_2$ e uma rede $[\text{Pr}(\text{bz})_3(\text{DMF})]$ (Figura 2.6). Os isomêros exibem sítios Pr com número de coordenação nove, ambos cristalizam no grupo monoclinico $P2_1/c$, mas com poliedros de coordenação diferentes. A rede $[\text{Pr}(\text{bz})_3(\text{DMF})]$ tem sítios Pr conectados por meio de duas pontes $\mu_2:\eta^2-\eta^1$ e duas pontes $\mu_2:\eta^1-\eta^1$ Z-Z e essas unidades crescem em uma dimensão ao longo do eixo c por meio de duas pontes $\mu_2:\eta^1-\eta^1$ Z-E. Outras variações de estrutura são ocasionadas devido a contração lantanídica, como a mudança de dimensionalidade das redes bidimensionais $[\text{Pr}(\text{bz})_3(\text{CH}_3\text{OH})_2]$ e $[\text{Nd}(\text{bz})_3(\text{CH}_3\text{OH})_2]$ e do análogo unidimensional $[\text{Gd}(\text{bz})_3(\text{CH}_3\text{OH})_2]$ (NAYAK *et. al.*, 2010).

Figura 2.6 – Estruturas de benzoatos de praseodímio: (a) e (b) os isomêros $[\text{Pr}(\text{bz})_3(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})]_2$ e (c) a rede $[\text{Pr}(\text{bz})_3(\text{DMF})]$.

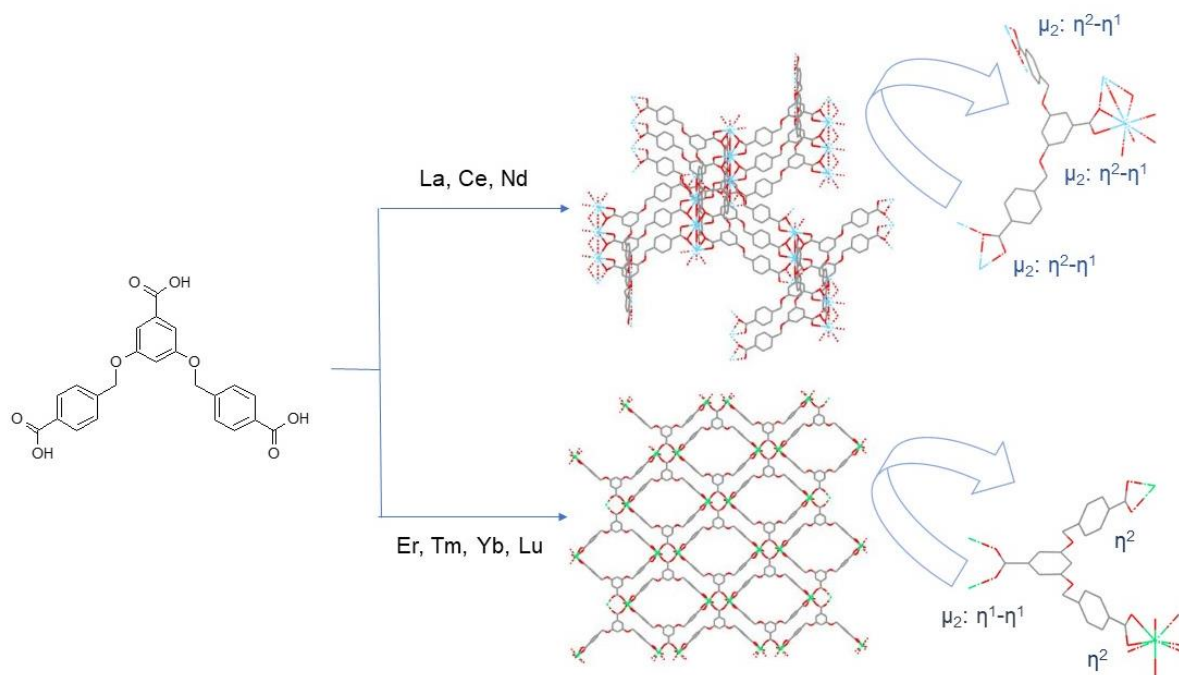


Fonte: Dados extraídos de *Polyhedron*, **2015**, v. 88, p. 138–148.

A contração lantanídica tem efeito significativo na variação estrutural devido a redução do raio iônico ao longo da série, resultando na redução da distância Ln–O e Ln···Ln, distorções do poliedro de coordenação e estruturas com empacotamentos mais compactos (BARSUKOVA *et. al.*, 2020; LIN *et. al.*, 2018; YUE *et. al.*, 2017; SHI, CHEN e REN, 2017). A mudança de dimensionalidade das redes com bis-(carboxifenilmetoxi)-benzoatos (Figura 2.7) ocorre devido a flexibilidade do ligante e a diminuição do raio iônico dos íons lantanídeos (SHI, CHEN e REN, 2017). Os íons maiores (lantânio, cério e neodímio) adotam número de coordenação nove e coordenam a seis ligantes, cada sítio Ln está coordenado a um sítio Ln' adjacente por três pontes tridentadas $\mu_2:\eta^2-\eta^1$ de três ligantes distintos, formando uma rede unidimensional que se interconectam por meio de pontes tridentadas $\mu_2:\eta^2-\eta^1$ para formar uma estrutura tridimensional. Os íons menores (érbio, túlio, itérbio e lutécio) adotam número de coordenação oito e coordenam a quatro ligantes distintos, dois deles formam uma unidade dimérica por duas pontes bidentadas $\mu_2:\eta^1-\eta^1$ e cada sítio

Ln do dímero coordena no modo quelato η^2 a dois ligantes de duas unidades diméricas adjacentes distintas, formando uma rede bidimensional.

Figura 2.7 – Síntese dos bis-(carboxifenilmetoxi)-benzoatos de lantanídeo.



Fonte: Dados extraídos de *New J. Chem.*, **2017**, v. 41(19), p. 11218, 11219 e 11220.

Um outro exemplo é a complexação com *p*-(amino)-benzoato (SUN *et. al.*, 2004) que gera redes para os íons do início da série lantanídica (La, Ce, Pr, Sm, Eu, Tb, Dy e Er) ou dímeros para os íons do final da série (Tb, Ho, Yb, Lu e Y). Os dímeros baseados em *p*-(ciano)-benzoatos (*pcnbz*) cristalizam na estrutura $[\text{Ln}_2(\text{pcnbz})_6(\text{fen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ para diferentes íons metálicos (Pr, Nd, Sm, Eu, Gd ou Dy), exceto com lantânio que cristaliza na estrutura $[\text{La}_2(\text{pcnbz})_6(\text{fen})_2(\text{H}_2\text{O})_6]$ (LI *et. al.*, 2006). Essas estruturas são bastante distintas: $[\text{La}_2(\text{pcnbz})_6(\text{fen})_2(\text{H}_2\text{O})_6]$ tem sítios La conectados por átomos de oxigênio de duas moléculas de água, enquanto $[\text{Ln}_2(\text{pcnbz})_6(\text{fen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ tem sítios Ln conectados por meio de quatro ligantes em ponte $\mu_2: \eta^1-\eta^1$. A distância Ln...Ln de 4,6 Å para o dímero de lantânio é superior à observada para os dímeros dos demais íons ($\approx 4,4$ Å), isso ocorre devido o maior raio iônico do lantânio. Porém, mesmo tendo raios iônicos próximos, RAMYA *et. al.* (2010) relatou a variações estrutural nos complexos de európio e de térbio com *p*-(dibenzoamino)-benzoato (*pdbabz*). Ambos formam dímeros, mas

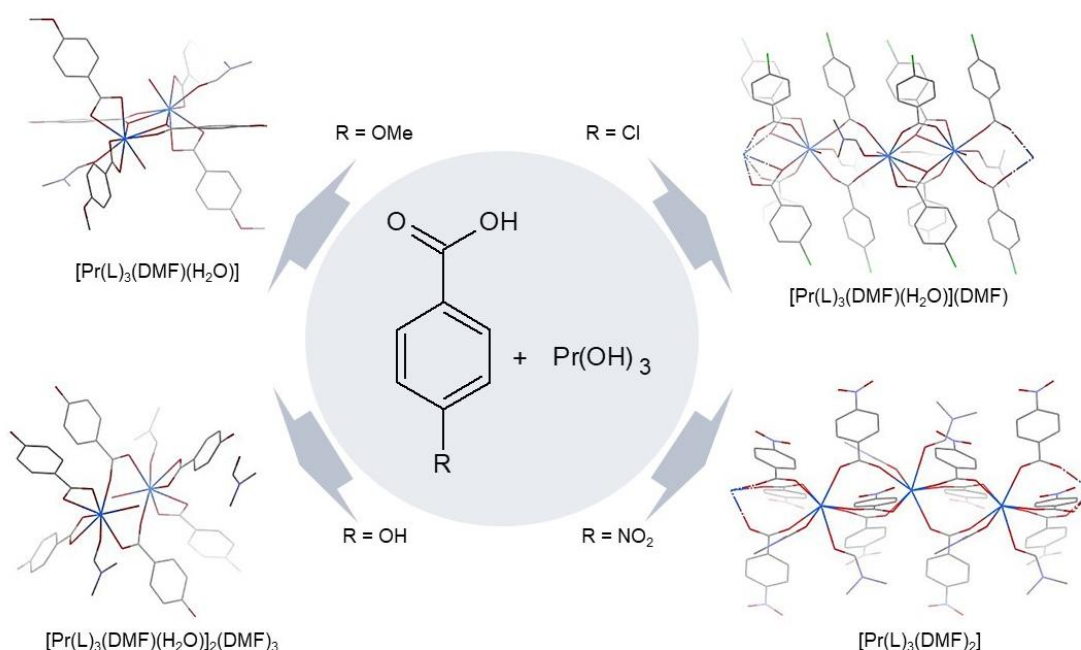
$[\text{Tb}_2(\text{pdbabz})_6(\text{H}_2\text{O})_4]$ tem sítios Tb conectados por dois ligantes em ponte $\mu_2:\eta^1-\eta^1$, enquanto que $[\text{Eu}_2(\text{pdbabz})_6(\text{H}_2\text{O})_4]$ tem sítios Eu conectados por dois ligante em ponte tridentada $\mu_2:\eta^2-\eta^1$.

Em complexos com derivados do ácido benzoico, a natureza e o efeito da posição do substituinte demonstram variação estrutural entre formação de dímeros e polímeros. Os complexos de praseodímio descritos por ZHOU *et. al.* (2015) exibem diferentes estruturas a depender do *p*-substituinte no ligante benzoato, com formação de dímero na presença de grupos doadores $-\text{OCH}_3$ e $-\text{OH}$ ou formação de redes na presença de grupos retiradores $-\text{Cl}$ e $-\text{NO}_2$ (Figura 2.8). A série de complexos de coordenação baseados em benzoato *para*-substituídos com os grupos $-\text{OPr}$, $-\text{CF}_3$ e $-\text{OCF}_3$ e íons trivalentes de európio, gadolínio e térbio também exibem estruturas poliméricas (LAM *et. al.*, 2003). CHEN *et. al.* (2016) verificaram que a posição do grupo hidroxila tem papel fundamental na formação das estruturas dos complexos de gadolínio, térbio e disprósio (Figura 2.9). A rede de disprósio com ligante *meta*-substituído é formada por trímeros e grupos carboxilato e hidroxila desprotonados conectam os sítios Dy. Nas demais estruturas os ligantes conectam os sítios Ln apenas pelo grupo carboxilato. As redes de gadolínio e térbio com ligante *meta*-substituído são formadas por unidades dimérica com quatro ligantes em ponte (Gd) ou dois ligantes pontes (Tb). O ligante *para*-substituído não apresenta modo de coordenação ponte, apenas os modos monodentado e quelato, mas as unidades monoméricas formam dímeros através de ligação de hidrogênio de moléculas de água coordenadas e átomos de oxigênio de ligantes de monômeros vizinhos e esses dímeros formam pontes de hidrogênio entre o grupo hidroxila e o grupo carboxilato do dímero vizinho formando uma estrutura tridimensional.

Analisando de modo geral, os complexos de lantanídeos com benzoatos monosubstituídos, é observado que as espécies *para*-substituídas tendem a formar redes e as *orto*-substituídas tendem a formar dímeros. Os complexos de európio com benzoatos substituídos com grupo $-\text{NO}_2$ (BETTENCOURT-DIAS e VISWANATHAN, 2006) têm estrutura de dímero para complexação com o ligante *orto*-substituído e redes para complexação com os ligantes *meta*- e *para*-substituídos. ZHURAVLEV *et. al.* (2011) descreveram as estruturas de complexos de térbio com *o*-, *m*- e *p*-(metoxi)-benzoatos (*omobz*, *mmobz* e *pmobz*, respectivamente), são elas: o dímero $[\text{Tb}(\text{omobz})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e as redes $[\text{Tb}(\text{mmobz})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Tb}(\text{pmobz})_3]$. No entanto, há sistemas em que se observa o comportamento contrário, como é o

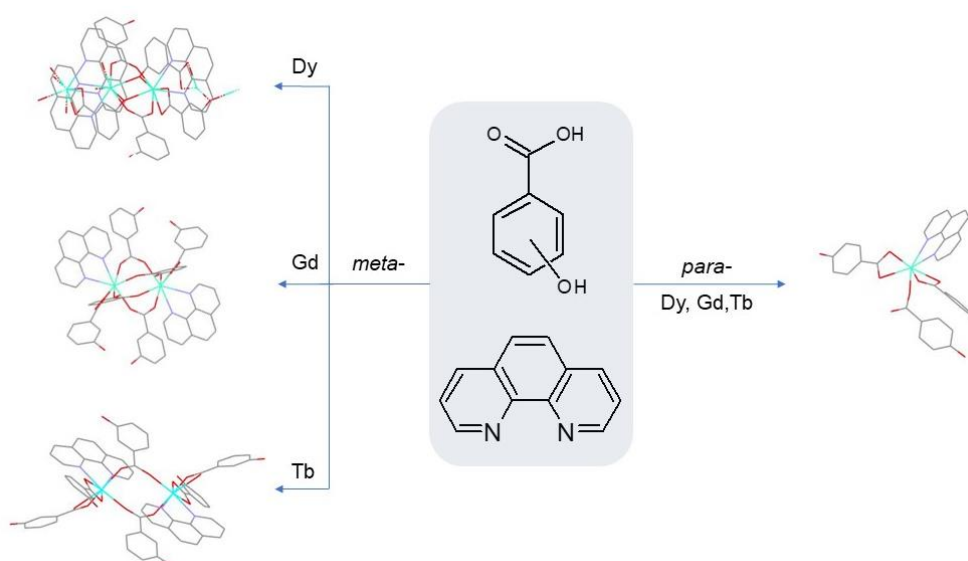
exemplo dos benzoatos substituídos com grupo $-\text{SCH}_3$ que gera uma estrutura dimérica com o ligante *para*-substituído e uma estrutura polimérica para o *orto*-substituído (OLIVEIRA, 2012). A complexação do benzoato substituído com o grupo $-\text{CH}_3$ com íon ítrio (DEACON *et. al.*, 2007) também gera uma rede com o ligante *orto*-substituído e um dímero com o ligante *meta*- ou *para*-substituído.

Figura 2.8 – Esquema da síntese de complexos de praseodímio com benzoatos *para*-substituídos.



Fonte: Dados extraídos de *Polyhedron*, **2015**, v. 88, p. 138–148.

Figura 2.9 – Esquema de síntese do *o*- e *p*-(hidroxi)-benzoatos de lantanídeo.



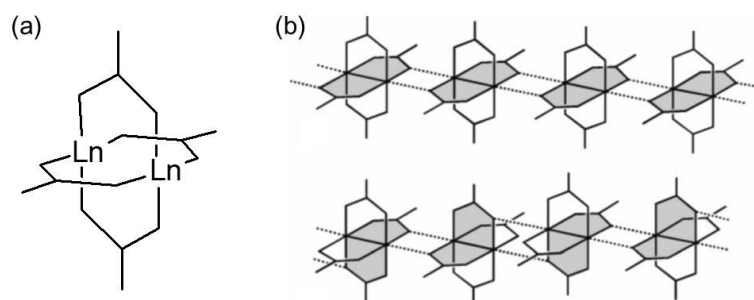
Fonte: Dados extraídos de *Polyhedron*, **2016**, v. 113, p. 132.

BUßKAMP *et. al.* (2007) revisaram uma série de complexos de lantânio e verificaram mudanças estruturais devido a natureza volumosa dos substituintes no benzoatos. Os complexos de lantânio com benzoato e *o*-(metil)-benzoato (ombz) formam redes unidimensionais e exibem uma diminuição na distância entre os sítios La de 4,3 Å e 4,9 Å no benzoato não substituído, [La(bz)₃(DMSO)], para 4,0 Å a 4,2 Å no benzoato substituído com grupo –OCH₃, [La₃(ombz)₉(DMF)₂]. O complexo de lantânio com três substituintes –OCH₃ também exibe menor distância La...La (4,3 Å), mas esse é um dímero. A complexação com benzoato substituído com grupo volumoso –OPr (LAM *et. al.*, 2003) gera uma rede e os sítios Ln coordenam com apenas dois ligantes devido ao impedimento estérico causado pelo substituinte. SIVAKUMAR *et. al.* (2010) descreveram a estrutura de dois dímeros de térbio com derivados do *p*-(benziloxi)-benzoatos, o primeiro é um dímero isolado obtido da complexação com *p*-(benziloxi)-benzoato (pbobz), [Tb₂(pbobz)₆(DMSO)₂(H₂O)₂], e o segundo é um dímero em rede obtido da complexação com *m*-(metoxi)-*p*-(benziloxi)-benzoato (*m*mo-pbobz), [Tb₂(*m*mo-pbobz)₆(MeOH)₂(H₂O)₄]. Ambos têm sítios Tb com número de coordenação oito, conectados por meio de duas pontes bidentadas $\mu_2:\eta^1-\eta^1$, mas no *p*-(benziloxi)-benzoato de térbio cada sítio metálico está coordenado a dois outros ligantes no modo quelato η^2 e no *m*-(metoxi)-*p*-(benziloxi)-benzoato cada sítio metálico se coordena a mais um ligante no modo quelato η^2 e outro no modo monodentado η^1 . O crescimento *m*-(metoxi)-*p*-(benziloxi)-benzoato de térbio em uma rede unidimensional ocorre devido a interação por ligação de hidrogênio intramolecular entre o hidrogênio do grupo carboxilato monodentado de uma unidade dimérica com o grupo metoxi também de um ligante coordenado no modo monodentado de uma unidade dimérica adjacente. Uma variação da distância Tb...Tb também é observada, essa distância é de 4,6 Å no dímero isolado para 4,8 Å no dímero em rede.

HYRE e DOERRER (2020) analisaram estruturas cristalográficas depositadas na base de dados do CSD e verificaram 133 estruturas de espécies polimetálicas baseadas em carboxilatos fluorados e íons lantanídeos, em que 25 são de derivados de benzoatos. Dentre os dímeros, a estrutura do tipo “roda-de-pás” (Figura 2.10a) é a mais comum. Esse tipo de estrutura também está presente em redes baseadas em metais de transição (MISHRA e DANIELE, 2015), em que cada unidade de “roda-de-pás” pode apresentar interações interdiméricas entre um sítio metálico de uma unidade e átomos de oxigênio do grupo carboxilato de unidades vizinhas, formando redes lineares ou em zigue-zague (Figura 2.10b). Ainda há relatos na literatura de

dímeros heterometálicos no modelo de roda-de-pás com dois tipos de estrutura (MISHRA e DANIELE, 2015), a primeira composta por uma unidade heterobimetálica isolada e a segunda composta por unidades homobimetálicas em rede.

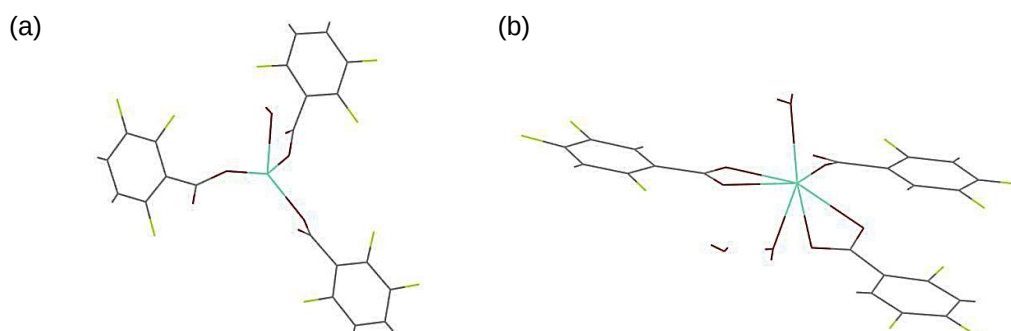
Figura 2.10 – Estrutura do tipo “roda-de-pás”, (a) isolada e (b) em rede linear (acima) e em zigue-zague (abaixo).



Fonte: Dados extraídos de *Coord. Chem. Rev.*, **2020**, v. 404, p. 213110 e *Chem. Rev.*, **2015**, v. 115(16), p. 8394.

UTOCHNIKOVA *et. al.* (2019) analisaram uma série de complexos de lantanídeo com benzoatos fluoro-substituídos e observaram uma relação entre a estrutura do complexo e número posições *orto* ocupadas no ligante. A estrutura $[\text{Ln}(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ é geralmente mais estável em complexos com um *orto*-substituinte, enquanto que, a estrutura $[\text{Ln}(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})_x]$ apresenta maior contribuição em complexos com dois *orto*-substituintes, sendo essa considerada como uma das estruturas mais estáveis. Esses dois tipos de estruturas estão ilustrados na Figura 2.11. A introdução do *para*-substituinte nos fluoro-benzoatos afetam consideravelmente as estruturas formadas (UTOCHNIKOVA *et. al.*, 2016), resultando na formação de uma variedade de estruturas, com formação de monômeros e dímeros (Figura 2.12).

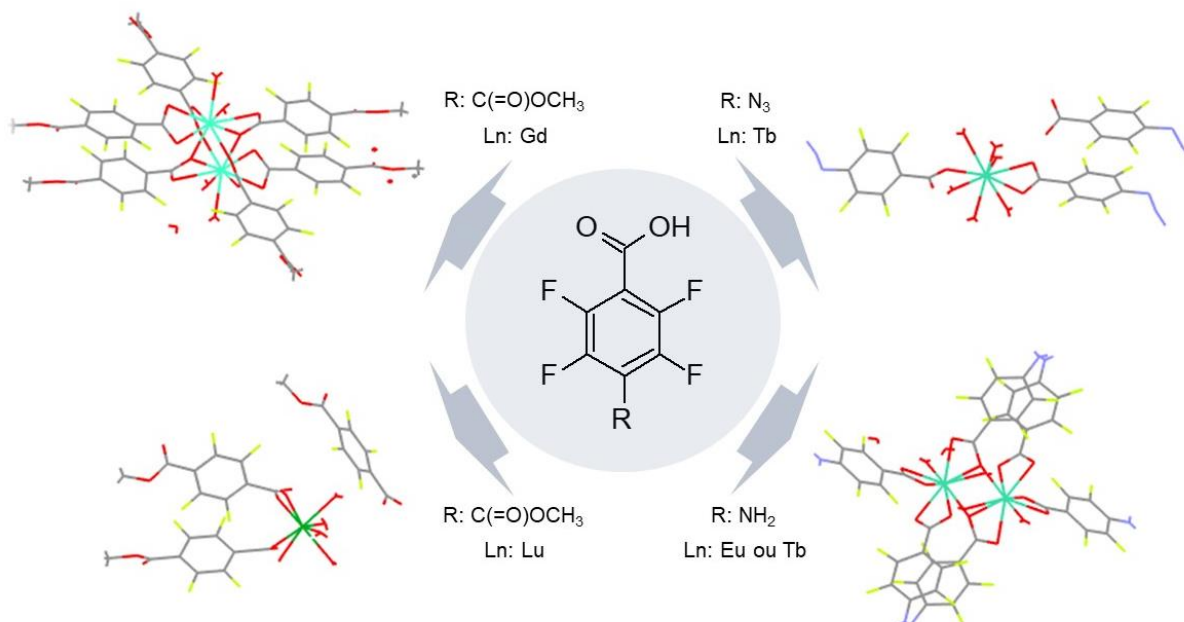
Figura 2.11 – Unidades assimétricas dos fluoro-benzoatos de lantanídeo (a) com dois *orto*-substituintes, $[\text{Eu}(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})]$, e (b) com um *orto*-substituinte.



Fonte: Dados extraídos de *Chem. Eur. J.*, **2017**, v. 23, p. 14946.

KALYAKINA *et. al.* (2015) descreveram complexos perfluoro-benzoatos (pfbz) com diferentes estruturas, dentre elas, monômeros, dímeros e polímeros (Figura 2.13). A diversidade estrutural ocorre devido à alta labilidade dos complexos devido a acidez dos ácidos fluoro-benzoicos, embora essa característica também promova a formação de mistura de estruturas. Esse comportamento é relatado para complexação com benzoatos mono-, di-, tri-, tetra- ou penta-fluorados (HYRE e DOERRER, 2020; UTOCHNIKOVA *et. al.*, 2019 e 2016; KALYAKINA *et. al.*, 2017 e 2015). A cristalização do *p*-(metoxycarbonil)-tetrafluorobenzoatos (pmctfbz), por exemplo, leva a formação de mononucleares $[Ln(pmctfbz)_3(H_2O)_6]$ com os íons lutécio, európio e térbio ou do dímero $[Gd(pmctfbz)_3(H_2O)_3]_2$ com o íon gadolínio (UTOCHNIKOVA *et. al.*, 2016).

Figura 2.12 – Estruturas dos fluoro-benzoatos *para*-substituídos.

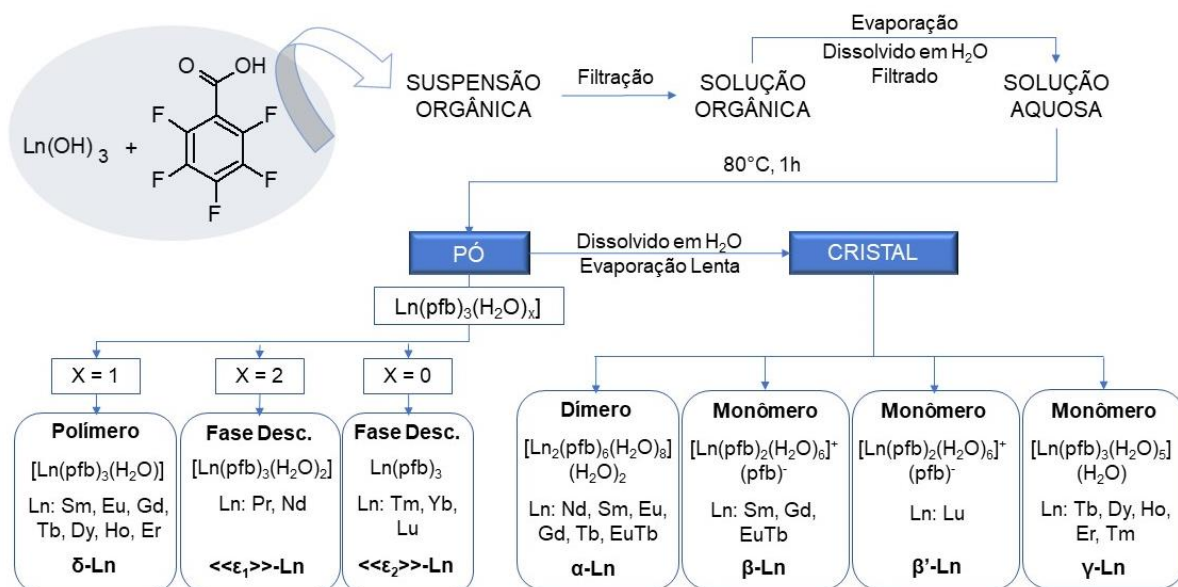


Fonte: Dados extraídos de *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2016**, v. 2017(1), p. 108.

Em sistemas baseados em benzoatos fluorados é descrito a influência de fatores como condições de síntese e de cristalização na formação das estruturas. SHMELEV *et. al.* (2020) obtiveram uma rede e um dímero heterometálico CdTb com perfluorobenzoato e fenantrolina a partir da variação de temperatura: a rede $[TbCd(pfbz)_5(fen)]_n \cdot 1,5n(CH_3CN)$ é obtida na temperatura ambiente e o dímero $[Tb_2Cd_2(pfbz)_{10}(fen)_2]$ em 75 °C. Posteriormente, SHMELEV *et. al.* (2021) descreveram a variação estrutural do complexo de térbio com benzoato e perfluorobenzoato com a remoção de moléculas de solvente coordenadas. O dímero $[Tb(bz)(pfb)_2(H_2O)(EtOH)]_2 \cdot 2Hbz$ tem sua estabilidade atribuída às moléculas de

solvente, em que essas se ligam às duas moléculas de ácido benzoico através de ligações de hidrogênio, favorecendo as interações de empilhamento intra e intermoleculares entre os anéis dos perfluoro-benzoatos coordenados, e a remoção dessas moléculas de solvente pode favorecer a formação do polímero $[\text{Tb}_2(\text{bz})_2(\text{pfbz})_4]$. Outros sistemas com ácido benzoico e derivados também são sensíveis a variações das condições de síntese, como mudança de temperatura, pH, natureza do solvente, concentração, estequiometria, dentre outros. Esses serão apresentados no subtópico a seguir.

Figura 2.13 – Esquema da síntese dos perfluoro-benzoatos de lantanídeo.



Fonte: Adaptado de *Chem. Eur. J.*, **2015**, v. 21, p. 17922.

2.2.2 INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE SÍNTESE NA ESTRUTURA

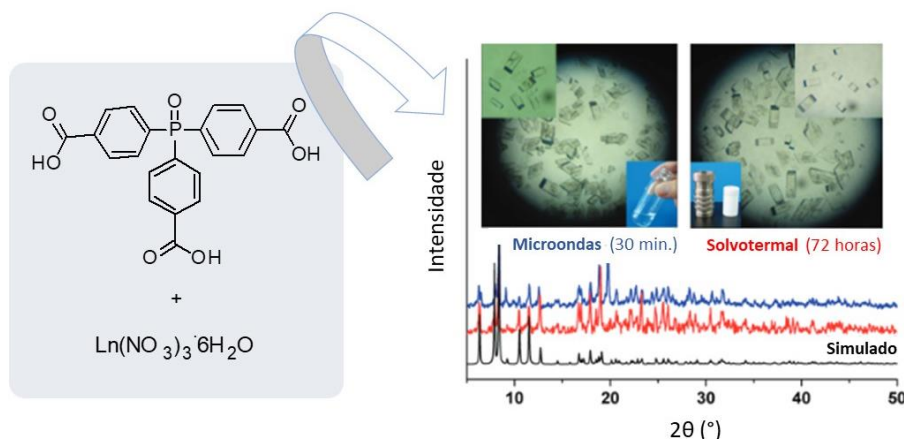
Os complexos de lantanídeos geralmente são formados em fase líquida, devido a vários aspectos como a reatividade, solubilidade, estabilidade, dentre outros (DEY *et. al.*, 2014). Os quatro métodos mais aplicados são o método de evaporação de solvente, difusão, hidro- e solvothermal pelos métodos convencional e assistido por micro-ondas ou ultrassom (RUBIO-MARTINEZ *et. al.*, 2017; QIU e ZHU, 2009). O método solvothermal, originalmente desenvolvido para a preparação de zeólitas, foi o primeiro método patenteado em 1995 e o mais utilizado desde então (CAMPELLO *et. al.*, 2015). As sínteses que podem ser conduzidas por via hidrotermal são particularmente interessantes, pois diminuem o impacto ambiental pelo uso de água

como solvente, e pode proporcionar cristais adequados para análise de difração de raios-X de monocristal. Porém, esse método frequentemente requer temperaturas bastante elevadas, o que o torna inadequado para sínteses que envolvem materiais termicamente instáveis, e longos tempos reacionais.

O método hidro- e solvothermal assistido por micro-ondas tem sido utilizado como alternativa para redução do tempo reacional, pois este é capaz de reduzir o tempo de preparação de materiais porosos. SERRÉ *et. al.* (2004) sintetizaram a série de redes heteroemetálicas LnY com ácido benzenotricarboxílico pelo método hidrotermal, com aquecimento a 200 °C e tempo reacional de 5 dias, posteriormente LUCENA *et. al.* (2017) descreveram a síntese da rede análoga de európio puro pelo método assistido por micro-ondas, com aquecimento a 150 °C e com tempo reacional de 20 minutos. LIN *et. al.* (2012) obtiveram redes de lantanídeo com tri-(carboxifenil)-fosfinóxido após 30 minutos de síntese solvotérmica assistida por micro-ondas. Os cristais exibem tamanho e forma semelhantes aos obtidos pelo método solvothermal convencional (Figura 2.14). Mas, em geral, o método solvotérmico assistido por micro-ondas é utilizado para controle do tamanho e formato das partículas resultantes (QIU e ZHU, 2009) e raramente produz grandes cristais únicos em uma única etapa. Essa característica, maioria das vezes, não permitem a determinação da estrutura por raios-X de monocristal e faz-se necessário a elaboração de uma rota sintética de várias etapas ou pela obtenção do mesmo produto por outro método de síntese (KHAN e JHUNG, 2015; KLINOWSKI *et. al.*, 2011). Por exemplo, a rede $[\text{Tb}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{bz})]$ foi obtida pelo método assistido por micro-ondas após 20 minutos, mas cristais maiores, utilizados na determinação estrutural, só foram obtidos por precipitação em solução após duas semanas (BARTOLOMÉ *et. al.*, 2021).

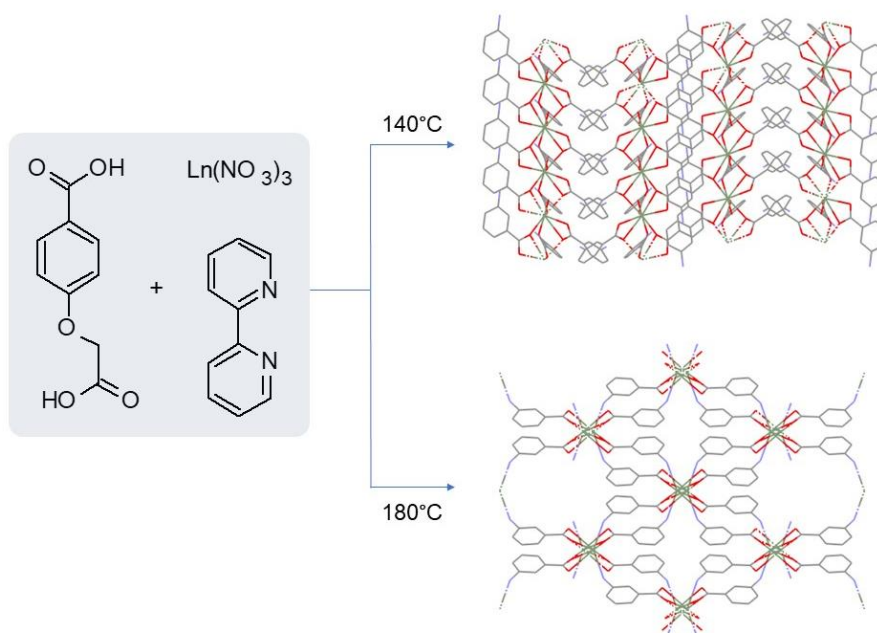
A síntese hidrotermal de *p*-(amino)-benzoatos de praseodímio é sensível a variação de temperatura (FLEMING, PANTENBURG e MEYER, 2018), havendo a formação da rede $[\text{Pr}(\text{pabz})_3(\text{H}_2\text{O})]$ após 48 horas de aquecimento a 180 °C ou da rede $[\text{Pr}(\text{pabz})(\text{pabz})]$ após 72 horas de aquecimento a 140 °C. SHI *et. al.* (2012) também descreveram a influência da temperatura na formação das estruturas de complexos de lantanídeos com *p*-(carbometoxi)-benzoatos (*pcmobz*). A rede $[\text{Ln}_4(\text{p-cmobz})_6(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ é formada a 140 °C e o aumento da temperatura de síntese para 180 °C ocasiona a formação da rede $[\text{Ln}(\text{p-cmobz})(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})]$ (Figura 2.15), devido a decomposição do ligante no ânion oxalato, que conectam os sítios Ln em uma cadeia unidimensional ao longo do eixo *a*.

Figura 2.14 – Comparação entre complexos de lantanídeo com tri-(carboxifenil)-fosfinóxido sintetizados pelos métodos solvotérmico assistido por micro-ondas e solvotérmico convencional.



Fonte: Adaptado de *Inorg. Chem.*, **2012**, v. 51, p. 1816.

Figura 2.15 – Esquema da síntese hidrotermal dos *p*-(carbometoxi)-benzoatos de lantanídeo.



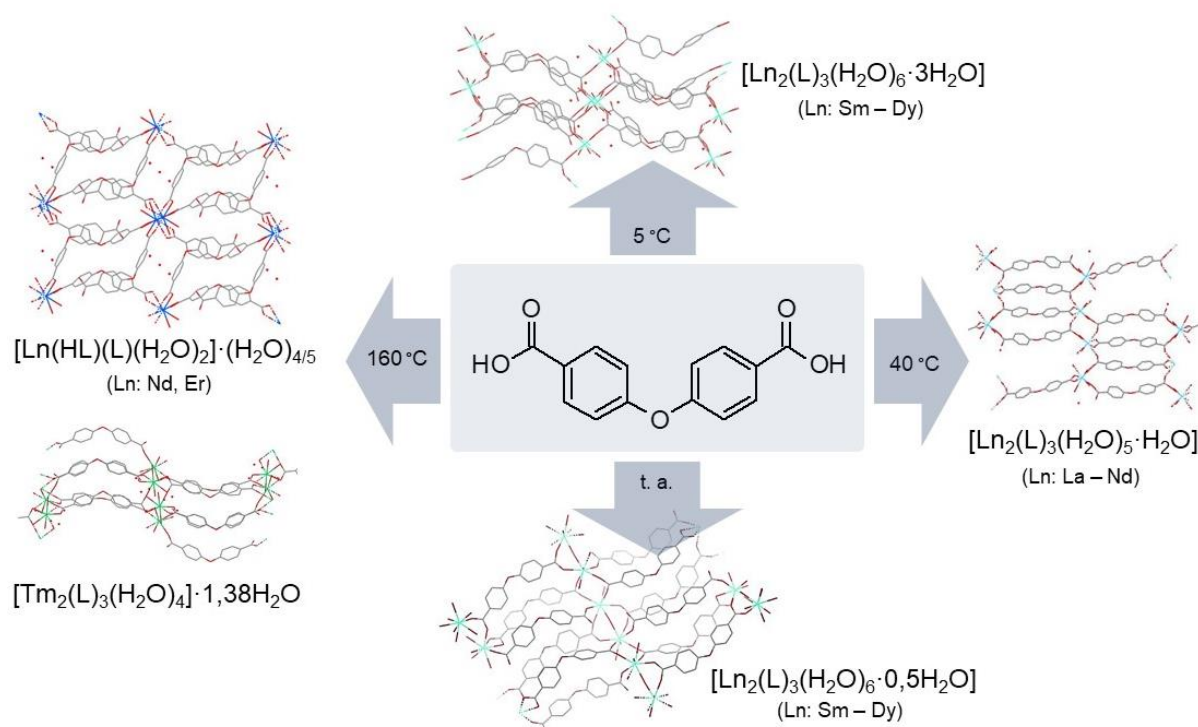
Fonte: Dados extraídos de *Cryst. Growth Des.*, **2012**, v. 12, p. 5203.

A variedade de métodos de síntese disponíveis é um aspecto interessante, pois amplia a possibilidade de formação de mais estruturas. A complexação do ácido [benzeno-1,3,5-triiltris(metileno)]trifosfórico com íons lantânio (VILELA *et. al.*, 2013) gera uma rede tridimensional pelo método hidrotermal e uma rede unidimensional pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas. Um ponto interessante no estudo de novas rotas sintéticas é a minimização do impacto ao meio ambiente. A síntese convencional da rede de cromo com ácido benzeno-dicarboxílico é realizada na presença de ácido fluorídrico, em condições hidrotermais (220 °C) e tempo reacional

de 8 horas (FÉREY *et. al.*, 2005). Na ausência do ácido fluorídrico o tempo reacional é de 20 horas (BROMBERG *et. al.*, 2012). A mesma rede foi obtida por LENG *et. al.* (2016) pelo método mecanoquímico de moagem, utilizando uma rota sintética livre de solvente, livre da adição de ácido fluorídrico e com tempo reacional reduzido (4 horas).

A complexação do ácido *p*-(carboxifenoxi)benzoico (pcfbz) com íons lantanídeos (ŁYSZCZEK e MAZUR, 2012) forma a rede $[\text{Ln}(\text{Hpcfbz})(\text{pcfbz})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0,8\text{H}_2\text{O}$ com os íons neodímio e érbio e a rede $[\text{Ln}_2(\text{pcfbz})_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 1,38\text{H}_2\text{O}$ com o íon túlio pelo método hidrotermal (160 °C), enquanto que a síntese convencional (agitação a temperatura ambiente) leva a formação da rede $[\text{Ln}_2(\text{pcfbz})_3(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ para íons lantânio, cério, praseodímio e neodímio e a formação de mistura das redes $[\text{Ln}_2(\text{pcfbz})_3(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ e $[\text{Ln}_2(\text{pcfbz})_3(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}]$ para íons samário, európio, gadolínio, térbio, disprósio (LUO *et. al.*, 2013). Mas, a rede $[\text{Ln}_2(\text{pcfbz})_3(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ pode ser obtida tão somente sob resfriamento a 5 °C e a rede $[\text{Ln}_2(\text{pcfbz})_3(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}]$ sob aquecimento a 40 °C. A Figura 2.16 exibe o esquema das sínteses.

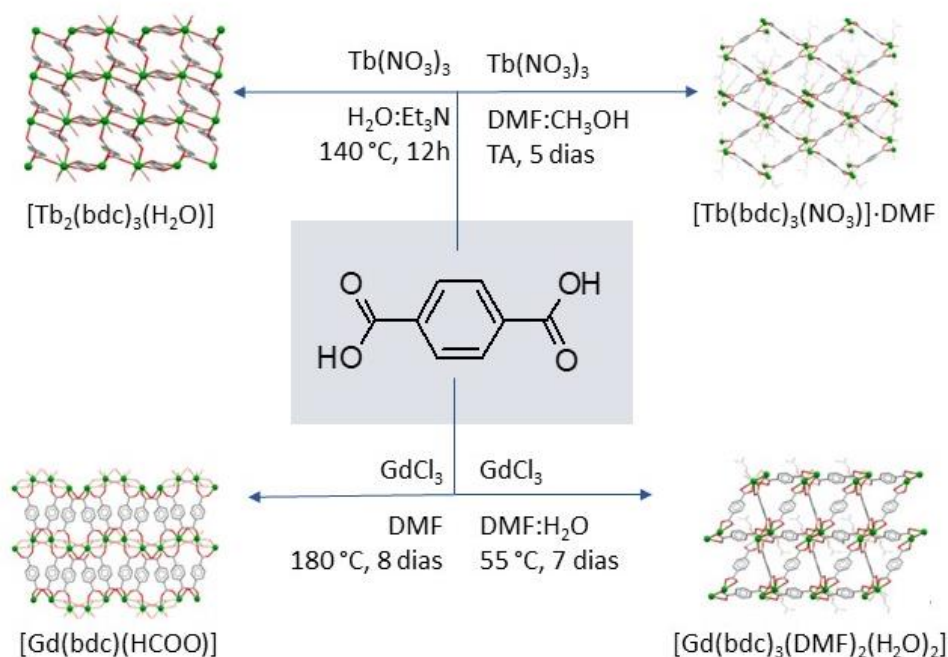
Figura 2.16 – Esquema da síntese dos *p*-(carboxifenoxi)benzoico de lantanídeo.



Fonte: Dados extraídos de *Inorg. Chem. Comm*, **2012**, v. 15, p. 122 e 123.

Em trabalho de revisão publicado por PAGIS *et. al.* (2016) foram apresentadas uma variedade de topologias (Figura 3.17) obtidas a partir do ácido benzenodicarboxílico (H_2bdc) com íons lantanídeos a depender dos parâmetros de síntese, como temperatura, solvente e tempo de reação. YANG *et. al.* (2007), por sua vez, obtiveram duas estruturas para complexos de lantanídeo com o ácido benzenodicarboxílico (H_2bdc), uma rede tridimensional $[Eu_2(bdc)_3(CH_3OH)_4] \cdot 8(CH_3OH)$ e uma rede bidimensional $[Eu(bdc)(CH_3OH)_4] \cdot Cl \cdot CH_3OH \cdot (H_2O)_{0,25}$, ambas partem das mesmas condições de síntese (refluxo por 2 dias), mas com condições de cristalização distintas. A rede $[Eu_2(bdc)_3(CH_3OH)_4] \cdot 8(CH_3OH)$ é obtida pelo processo de difusão lenta e $[Eu(bdc)(CH_3OH)_4] \cdot Cl \cdot CH_3OH \cdot (H_2O)_{0,25}$ por evaporação lenta ao ar.

Figura 2.17 – Esquema da síntese de benzeno-dicarboxilatos de gadolínio e térbio.



Fonte: Adaptado de *ACS Catal.*, **2016**, v. 6(9), p. 6073.

A síntese de complexos heterometálicos é mais complicada devido à complexidade de posicionar os íons metálicos diferentes em locais específicos. Uma estratégia sintética mais comum é uma reação em *one-pot*, em que as estruturas com diferentes precursores metálicos coordenam espontaneamente de modo específico através de ligantes não-simétricos com sítios de coordenação com diferenças sutis de dureza. Esses ligantes podem apresentar sítios diferentes graus de dureza, uma vez

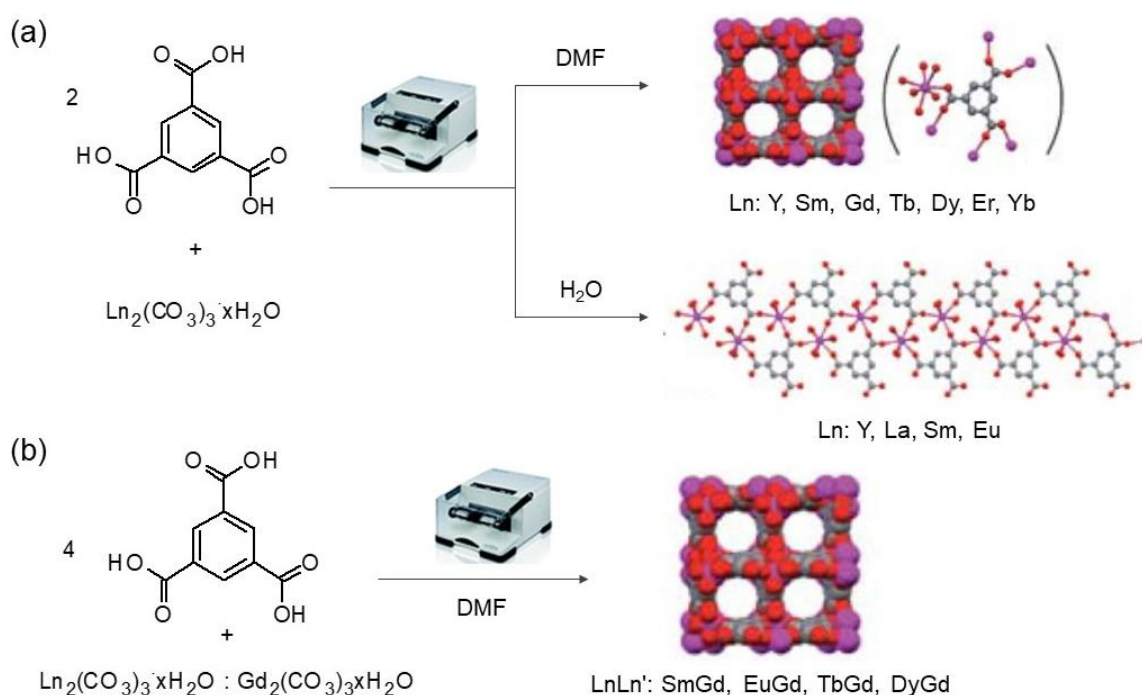
que os íons metálicos apresentam grau de afinidade distinto frente aos grupos doadores presentes nesses ligantes orgânicos (ZHOU, HONG e WU, 2006). Essa estratégia pode ser aplicada para sínteses de complexos heterometálicos em que um dos íons lantanídeos é do início da série e o outro do final. Os íons lantanídeos do início da série são mais macios e irão coordenar com o sítio mais macio do ligante. Um exemplo é a síntese de compostos heterometálicos descrita por ANDRÉ *et. al.* (2002), em que foi utilizado um ligante heteroditópico contendo uma unidade tridentada bis(benzimidazol), que interage preferencialmente com os íons lantanídeos maiores e um pouco mais macios, e um segmento tridentado derivado da diamida do ácido dipicolínico, que se liga preferencialmente aos íons menores e menos macios.

Outra estratégia de síntese de complexos heterometálicos é a síntese gradual. Essa é utilizada na síntese de complexos com íons adjacentes na série lantanídica, em que os íons lantanídeos são introduzidos nos locais de coordenação do ligante gradativamente. Em princípio, a complexação de um ligante simétrico semibloqueado é realizada para um primeiro íon metálico e, após reação de desbloqueio (por exemplo, hidrólise do anidrido), um segundo íon metálico complexa na estrutura. Apesar de mais elaborada, essa estratégia é bastante interessante, pois pode gerar complexos homo- ou heterometálicos com sítios metálicos idênticos (quando os sítios de coordenação do ligantes são idênticos) ou diferentes (quando o ligante apresenta sítios de coordenação distintos) (BÜNZLI e PIGUET, 2002). A complexação do ligante simétrico perfluoro-benzoato (pfbz) com íons európio e térbio se mostrou promissora para formação de dímeros $[\text{EuTb}(\text{pfbz})_6(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ (KALYAKINA *et. al.*, 2015). No estudo computacional realizado por DE SOUZA *et. al.* (2019) foi verificado que a formação do dímero heterometálico, $[\text{EuTb}(\text{pfbz})_6(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$, é mais favorável em comparação com a formação dos dímeros homometálicos, $[\text{Eu}_2(\text{pfbz})_6(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ e $[\text{Tb}_2(\text{pfbz})_6(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$, e a seletividade ocorre devido a contribuições energéticas. Entretanto, a seletividade para reação com íons vizinhos tende para a formação dos dímeros homometálicos, porém, a formação dos dímeros $[\text{EuGd}(\text{pfbz})_6(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ e $[\text{TbGd}(\text{pfbz})_6(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ pode ser favorecida a partir de contribuições entrópica e de solvatação, como temperaturas elevadas e longos tempos reacionais.

YUAN, O'CONNOR e JAMES (2010) foram bem-sucedidos na obtenção de redes heterometálicas LnGd (Ln: Sm, Eu, Tb, Dy) pelo método mecanoquímico (Figura 2.18b). O estudo fotofísico preliminar apresentou indício de aumentos de intensidade

como, por exemplo, a rede disprósio:gadolínio que parece ser cerca de quatro vezes mais intensa que a rede de disprósio. Essa versatilidade do método levanta possibilidades interessantes para a formação de complexos heterometálicos pois, nas sínteses de complexos heterometálicos em solução, a interação entre os diferentes centros metálico é um desafio devido a diferença no tamanho dos íons e de suas propriedades químicas semelhantes.

Figura 2.18 – Síntese mecanoquímica de redes (a) homometálicas e (b) heterometálicas com ácido benzeno-tricarboxílico e carbonatos de lantanídeos na presença de DMF ou H₂O.



Fonte: Adaptado de *Cryst. Eng. Comm.*, **2010**, v. 12, p. 3515.

Além da síntese de complexos heterometálicos, o método mecanoquímico vem desempenhando um papel importante na construção de alternativas sintéticas mais amigáveis, sem aquecimento ou pressão, utilizando energia mecânica como modo de ativação (RUBIO-MARTINEZ *et. al.*, 2017; LENG *et. al.*, 2016; JULIEN *et. al.*, 2016). Os métodos mecanoquímicos por moagem podem ser aplicados em técnicas manuais, como almofariz e pistilo ou não manuais, como moagem com bolas, extrusão, entre outras (JAMES *et. al.*, 2012). A técnica de moagem com bolas desperta grande interesse sintético por propiciar métodos que utilizam reagentes sólidos e sínteses sem solventes, assistidas por líquido (solvente) ou assistida por íon e líquido (RUBIO-MARTINEZ *et. al.*, 2017), demonstrando seu potencial em reações

ecologicamente sustentáveis inclusive para síntese de redes de coordenação. Mas, embora vários trabalhos publicados sobre a síntese de redes de coordenação com métodos mecanoquímicos (LENG *et. al.*, 2016; JULIEN *et. al.*, 2016), a síntese envolvendo íons lantanídeos ainda é pouco estudada e poucos trabalhos se encontram descritos na literatura. SINGH, HARDI e BALEMA (2013) descreveram o primeiro exemplo do uso hidreto de metal na síntese de redes de coordenação de ítrio e benzeno-tricarboxilato que, além de ocorrer na ausência de solvente, tem apenas a formação de hidrogênio como subproduto.

Outros poucos exemplos também envolvem a formação de complexos lantanídicos pelo método mecanoquímico, como a obtenção de redes heterometálicas baseadas no ácido 2,3-pirazinodicarboxílico obtidas por DERA KHSHANDEH *et. al.* (2016), de β -dicetonatos de európio por KALINOVSKAYA *et. al.* (2007) e um complexo de európio com ligante neutro 2,6-bis(2-formilfenoximetil)-piridina por RODRÍGUEZ *et. al.* (2015). As sínteses desses complexos são “livres de solvente”⁴ e esse é um fator bastante interessante, mas o uso de pequenas quantidades de solvente torna esse método ainda mais versátil, pois podem proporcionar variações estruturais. YUAN, O’CONNOR e JAMES (2010) obtiveram benzeno-tricarboxilatos de lantanídeos com estrutura unidimensionais na presença de pequenas quantidades de água e tridimensionais na presença de DMF (Figura 18a). Outros exemplos baseados na síntese mecanoquímica de complexos de derivados do ácido benzoico e metais de transição também apresentam variações na estrutura a depender da natureza e/ou volume de solvente. FRIŠČIĆ e FÁBIÁN (2009) comunicaram a obtenção de redes e hidratos a partir da moagem de um ácido carboxílico alifático (ácido fumárico) e zinco na presença de líquido (solvente). A depender do volume de água, para três ou quatro equivalentes, há a formação de uma rede linear unidimensional ou uma rede unidimensional em zigue-zague solvatada, respectivamente, e a mudança na natureza do solvente leva a formação de uma rede tridimensional, utilizando metanol ou etanol, ou uma rede bidimensional, utilizando etanol:água (1:1). YUAN, O’CONNOR e JAMES (2010) descreveram a influência da natureza do solvente (água, DMF ou metanol) na moagem do ácido benzeno-dicarboxílico e um precursor de zinco, com formação de redes uni-, bi- e tridimensionais. Mas, embora o método mecanoquímico apresente aspectos vantajosos do ponto de vista da química verde, esse método leva a formação

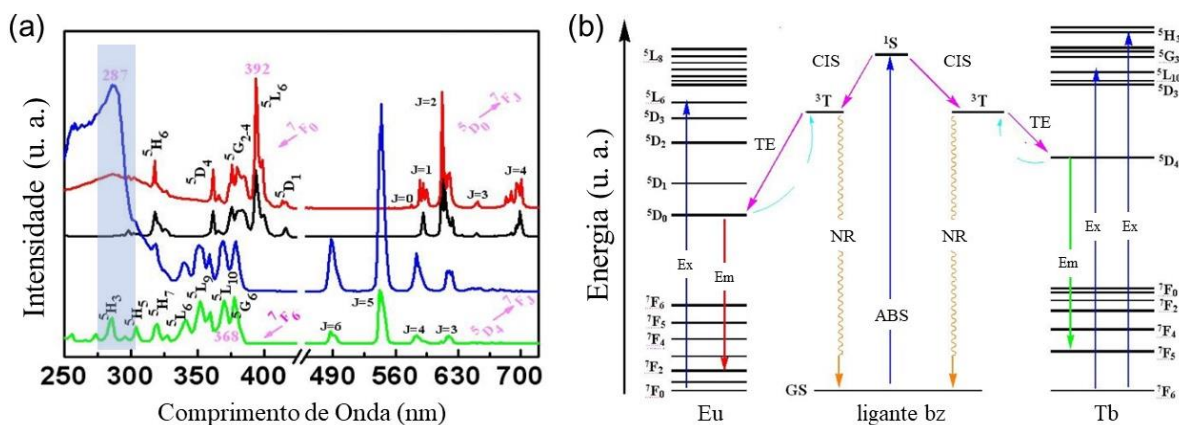
⁴ O termo “livre de solvente” (ou sem solvente) é restrito à execução da reação, pois em etapas, como extração, purificação e isolamento, ainda necessitam da utilização de solventes.

de pequenas partículas, em escala nanométrica e na forma de pó, impossibilitando a determinação estrutura por raios-X de monocristal. Assim, faz-se necessário a obtenção de cristais por meio de outro método de síntese. O método de evaporação, seja pela evaporação lenta do solvente ou pelo resfriamento de uma solução concentrada, é bastante utilizado para o crescimento de cristais.

2.2.3 INFLUÊNCIA DO LIGANTE NA LUMINESCÊNCIA

Em termos de propriedades luminescentes, o sistema de elétrons deslocalizados do ácido benzoico e seus derivados fornece um cromóforo fortemente absorvente, podendo fornecer complexos com alta estabilidade e altos rendimentos quânticos (REDDY e SIVAKUMAR, 2013; FIEDLER *et. al.*, 2007). WANG *et. al.* (2020) descreveram a melhora significativa do rendimento quântico global das redes de európio e térbio com ligantes ciclopropano dicarboxilato (cpdc) e benzoato (bz), $[\text{Ln}(\text{cpdc})(\text{bz})(\text{H}_2\text{O})]$ (Eu: 20%, Tb: 99%), em comparação com a rede sem o ligante benzoato, $[\text{Ln}_2(\text{cpdc})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ (Eu: 9%, Tb: 24%). A proposta dos autores é que a transferência de energia altamente eficiente para $[\text{Ln}(\text{cpdc})(\text{bz})(\text{H}_2\text{O})]$ ocorre devido a sobreposição da transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do benzoato e da transição $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{H}_3$ do íon térbio (Figura 2.19a) e, portanto, a emissão centrada em 287 nm é resultado da combinação da sensibilização dos íons térbio via excitação do ligante benzoato e por excitação direta do íon metálico (Figura 2.19b, mecanismo $\text{Abs} \rightarrow \text{ISC} \rightarrow \text{ET} \rightarrow \text{Em} + \text{Em}' \leftarrow \text{Ex}$).

Figura 2.19 – (a) Espectros de excitação e emissão das redes $[\text{Tb}_2(\text{cpdc})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ (em verde), $[\text{Tb}(\text{cpdc})(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})]$ (em azul), $[\text{Eu}_2(\text{cpdc})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ (em preto) e $[\text{Eu}(\text{cpdc})(\text{L}^1)(\text{H}_2\text{O})]$ (em vermelho) e (b) mecanismo proposto para transferência de energia.



Fonte: Adaptado de *Cryst. Eng. Comm.*, **2020**, v. 22, p. 4462 e 4468.

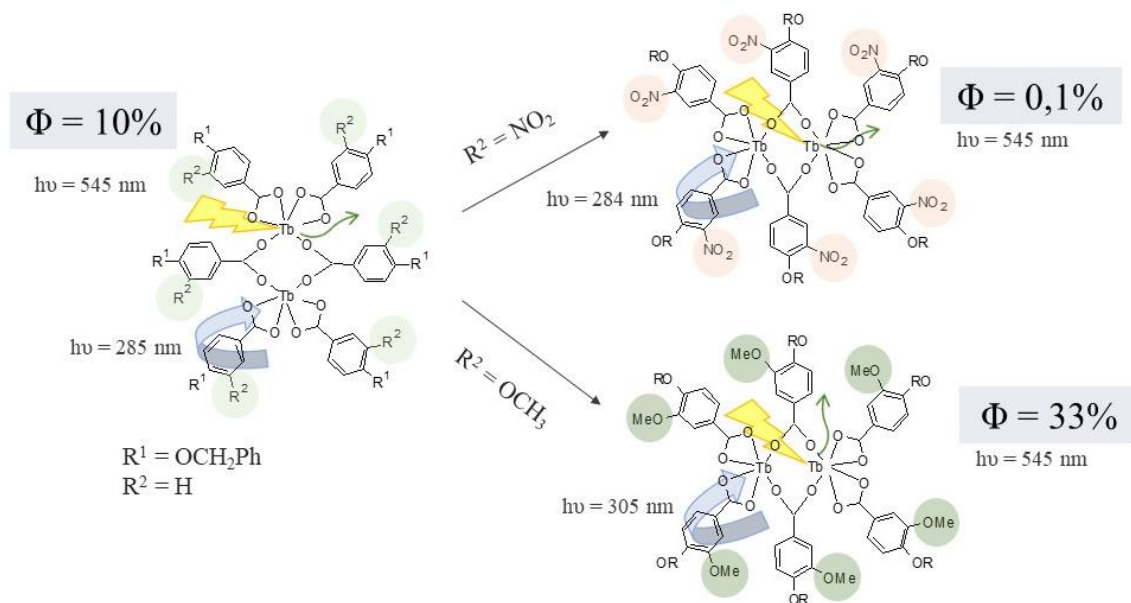
É demonstrado que a energia do estado tripleto diminui com o aumento do grau de conjugação de derivados do ácido benzoico, seguindo a seguinte ordem: ácido benzoico > ácido *o*-(fenil)-benzoico > ácido *p*-(fenil)-benzoico $\approx$ ácido cinâmico > ácido naftóico, e essa redução resulta em estados 5D_0 (Eu) e 5D_4 (Tb) mais eficientemente populados (HILDER *et. al.*, 2009). A natureza e a posição de substituintes no ácido benzoico também são fatores que pode afetar consideravelmente a posição do nível tripleto. Os níveis tripleto dos ácidos *o*- e *p*-(hidroxi)-benzoico estão abaixo dos níveis tripleto dos ácidos *o*- e *p*-(amino)-benzoico, além disso, cada um dos ácidos *orto*-substituídos tem energia do nível tripleto superior ao seu análogo *para*-substituído (ARNAUD e GEORGES, 2000).

Em revisão recente de TSARYUK e ZHURAVLEV (2021) foram analisados uma série de espectros de excitação de complexos de európio e complexos de térbio com ligantes derivados do ácido benzoico. Nos sistemas com grupos substituintes doadores $-NH_2$, $-OH$ e $-OCH_3$ exibem diferenças significativas nos processos de transferência de energia entre os complexos de térbio e európio. Os complexos de térbio exibem supressão da luminescência pela participação dos estados de transferência de carga intraligante. Os complexos de európio têm supressão da luminescência devido a participação dos estados de transferência de carga ligante-metal e o efeito de extinção é mais efetivo nos hidroxi- e amino-benzoatos. O grupo retirador $-NO_2$ atua como um canal de dissipação de energia de excitação através da transição singleto do ligante. Esses exibem uma alta taxa de conversão não radiativa, onde os nitro-benzoatos de térbio, em particular, também têm a supressão da luminescência associada à baixa energia do tripleto ($20.000 - 21.000\text{ cm}^{-1}$), que é próxima ao estado excitado 5D_4 do íon térbio. Nessa mesma revisão foi abordada a influência da posição do substituinte nos níveis eletrônicos do ligante e nos estados de transferência de carga. Os hidroxi- e amino-benzoatos de térbio, como exemplos, exibem um aumento da luminescência para o ligante *orto*-substituído.

A sensibilização do íons európio e térbio em complexos com ligante *p*-(benziloxi)-benzoatos pode ser drasticamente influenciada pela incorporação de um grupo substituinte adicional (SIVAKUMAR *et. al.*, 2010). A presença do grupo doador $-OCH_3$ no ligante aumenta razoavelmente o rendimento quântico global do complexo de térbio devido o aumento da densidade eletrônica do ligante e o aumento da energia do nível tripleto, no entanto, a presença do grupo retirador $-NO_2$ diminui drasticamente

a sensibilização do íon térbio devido à dissipação da energia de excitação e a participação da banda de transferência de carga intraligante (Figura 2.20).

Figura 2.20 – Rendimentos quânticos dos *p*-(benziloxi)-benzoatos de térbio.

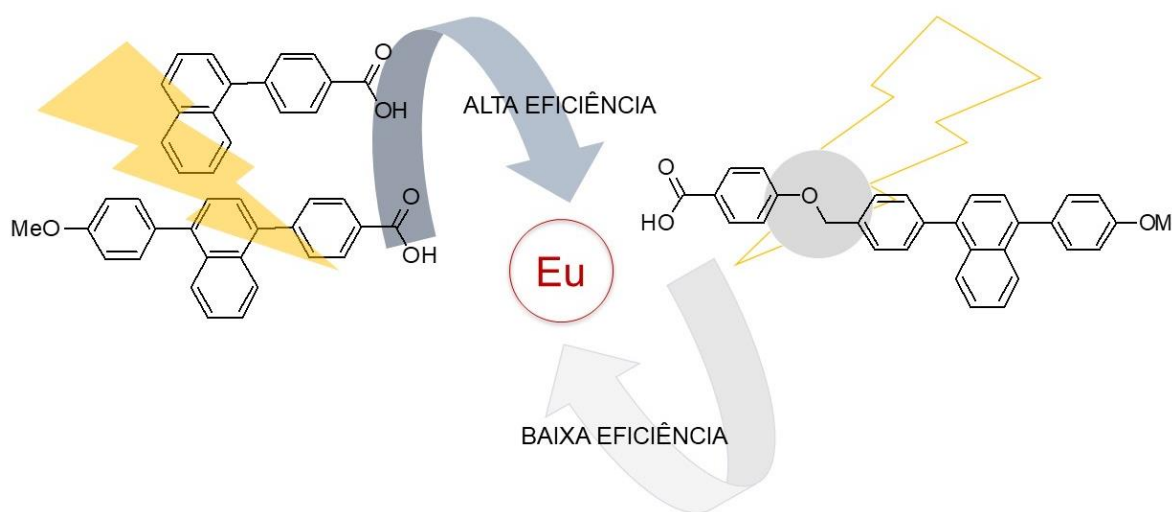


Fonte: Adaptado de *Dalton Trans.*, **2010**, v. 39, p. 776.

O estudo de KIM, BAEK e KIM (2006) demonstra a eficiência de benzoatos *para*-substituídos com o grupo –naftil e –(*p*-metoxifenil)-naftil (Figura 2.21a) para sensibilização do íon európio, os rendimentos quânticos chegam a 40 e 37%, respectivamente. A sutil perda de desempenho do complexo contendo o grupo –(*p*-metoxifenil)-naftil ocorre devido a menor diferença de energia entre o estado de transferência de carga e o estado $^5\text{D}_2$ do európio (1.227 cm^{-1}) em comparação com o benzoato contendo o grupo –naftil (3.880 cm^{-1}). Porém, o benzoato contendo o grupo –(benziloxi) (Figura 22b) dividindo o sistema conjugado não exibe luminescência devido o espaçador – CH_2 – atuando como bloqueador. Esse comportamento é atribuído à formação de um estado de transferência de carga para o benzoato contendo o grupo –naftil e –(*p*-metoxifenil)-naftil e a ausência desse em para o benzoato contendo o –(benziloxi). O efeito bloqueador também é observado em sistemas carboxilatos aromáticos com espaçador – CH_2 – separando as porções contendo sistema conjugado (TSARYUK *et. al.*, 2007 e 2008). Esse comportamento foi observado através dos espectros de excitação dos complexos de európio com ácido fenilacético ou com ácido fenoxiacético devido a ausência da banda larga do ligante.

ZHURAVLEV *et. al.* (2010) investigaram o efeito do espaçador $-\text{CH}_2$ em naftalenocarboxilatos, observando o aumento do nível tripleto do ligante na seguinte ordem ácido naftalenocarboxílico < ácido naftalenoacético < ácido naftoxiacético. Esse comportamento associado a redução da banda de transferência de carga nos complexos de európio pode promover a extinção da energia de excitação.

Figura 2.21 – Esquema ilustrativo da luminescência de complexos de európio com ácidos benzoicos *para*-substituídos com grupo -naftil.



Fonte: Adaptado de *ChemPhysChem*, **2006**, v. 7, p. 219.

SIVAKUMAR *et. al.* (2011) verificaram que o *p*-(bisbenziloxi)-benzoato é um bom sensibilizador para o íon térbio ($\tau = 1,16$ ms, $\Phi_{Ln}^L = 60\%$), mas pouco eficiente para o íon európio ($\tau = 0,43$ ms, $\Phi_{Ln}^L = 1,5\%$), e que a substituição dos grupos benziloxi- por piridinilmetoxi-, além de não melhorar a sensibilização do íon európio, reduz o rendimento quântico global do complexo de térbio (Figura 2.22). Posteriormente, SIVAKUMAR e REDDY (2012) verificaram que a substituição dos átomos de hidrogênio por átomos de flúor no anel aromático do grupo substituinte não altera significativamente o complexo de térbio, mas promove uma melhora sutil para o complexo de európio ($\tau = 0,62$ ms, $\Phi_{Ln}^L = 6,5\%$). Isso ocorre devido a redução da energia do nível tripleto para o ligante fluorado, promovendo uma melhora na transferência de energia entre esse e os níveis emissores do íon európio e resultando na melhora das propriedades fotofísicas.

Os complexos com ligantes fluorados tendem a apresentar melhores propriedades ópticas em comparação com seus análogos hidrogenados (SHMELEV *et. al.*, 2020; SHANG *et. al.*, 2019; HAN *et. al.*, 2014; GLINSKAYA *et. al.*, 2010;

LARIONOV *et. al.*, 2009). O perfluoro-benzoato de érbio, por exemplo, exibe emissão na região do infravermelho próximo muito mais forte em comparação com o benzoato de érbio devido a substituição das vibrações C-H de alta frequência por vibrações C-F de baixa frequência (ROH *et. al.*, 2005). Em complexos baseados em benzoatos fluoro-substituídos são descritos rendimentos quânticos de 15% para o perfluoro-benzoato de európio e de 10, 5 e 10% para 2,4,5-(trifluoro)-benzoato, 2,4-(difluoro)-benzoato e 2,5-(difluoro)-benzoato de európio, respectivamente (KALYAKINA *et. al.*, 2017). KALYAKINA *et. al.* (2015) publicaram um estudo de luminescência dos perfluoro-benzoatos de lantanídeo e relataram um rendimento quântico superior para rede de térbio (38%) em comparação com a rede de európio (15%). Era esperado pelos autores a melhor sensibilização para o íon európio, visto a posição do nível tripleto do ligante (22.000 cm^{-1}), mas o menor desempenho da rede de európio é atribuído a extinção devido a presença de moléculas de água ou pela baixa eficiência da transferência de energia intersistema.

Figura 2.22 – Estrutura dos ligantes ácido *p*-(bisbenziloxi)-, *p*-(bispiridinilmetoxi)- e *p*-(bisperfluorobenziloxi)benzoato os respectivos valores de seus níveis simpleto e tripleto, tempos de vida e rendimento quântico global de seus complexos de európio e térbio.

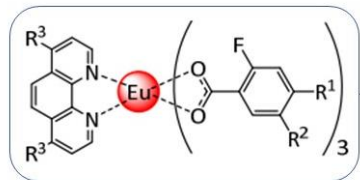
Ligante	E (S) cm^{-1}	E (T) cm^{-1}	τ (μs)		Φ_{Ln}^L (%)	
			Eu	Tb	Eu	Tb
1	30.581	24.509	426	1.160	1,5	60
2	31.152	25.253	426	1.377	1,0	27
3	30.675	24.038	615	1.151	6,5	52

Fonte: Dados extraídos de *Inorg. Chem.*, **2011**, v. 50, p. 4889.

No estudo comparativo dos espectros de emissão de perfluoro-benzoatos de európio e térbio foi observado um aumento da intensidade da luminescência a partir da substituição de moléculas de água por fenantrolina (LARIONOV *et. al.*, 2009). A transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (Tb) da rede $[\text{Tb}(\text{pfbz})_3(\text{fen})]$ é 18% mais intensa em comparação com a rede $[\text{Tb}(\text{pfbz})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$. A fenantrolina é recorrentemente utilizada em

complexos com íons európio pois, além de coordenar com íons lantanídeos evitando a coordenação de moléculas de água, melhora as propriedades fotofísicas de complexos formados devido ao nível tripleto estar próximo do nível 5D_0 do íon európio, favorecendo a transferência de energia entres esses níveis (MENG *et. al.*, 2022). E, de fato, foi observado que a rede $[Eu(pfbz)_3(fen)]$ tem intensidade quatro vezes maior que a rede análoga de térbio, devido a melhor sensibilização do íon európio pelo ligante fenantrolina. HAN *et. al.* (2014) também obtiveram uma rede de európio com os ligantes ácido perfluoro-benzoico e fenantrolina. A rede $[Eu_2(pfbz)_6(fen)_2(H_2O)_2]$ tem tempo de vida de 0,97 ms e um rendimento quântico intrínseco moderado de 22,5%. A troca de moléculas de água por fenantrolina ou difenil-fenantrolina em fluoro-benzoatos de európio (KALYAKINA *et. al.*, 2018) resulta na extinção das vibrações O–H de alta energia, bem como a mudança da simetria do íon európio, com perda do centro de inversão, resultado no aumento da intensidade de emissão e rendimentos quânticos de até 90% (Figura 2.23).

Figura 2.23 – Estrutura dos fluoro-benzoatos de európio e valores de rendimento quântico, rendimento quântico intrínseco e tempo de vida.



	Φ_{Ln}^L	Φ_{Ln}^{Ln}	τ
$R^1 = H, R^2 = H$	90%	98%	1,45 ms
$R^1 = H, R^2 = F$	82%	84%	1,50 ms
$R^1 = F, R^2 = H$	77%	85%	1,46 ms

	Φ_{Ln}^L	Φ_{Ln}^{Ln}	τ
$R^1 = H, R^2 = H$	66%	70%	1,31 ms
$R^1 = H, R^2 = F$	70%	70%	1,40 ms
$R^1 = F, R^2 = H$	67%	65%	1,45 ms

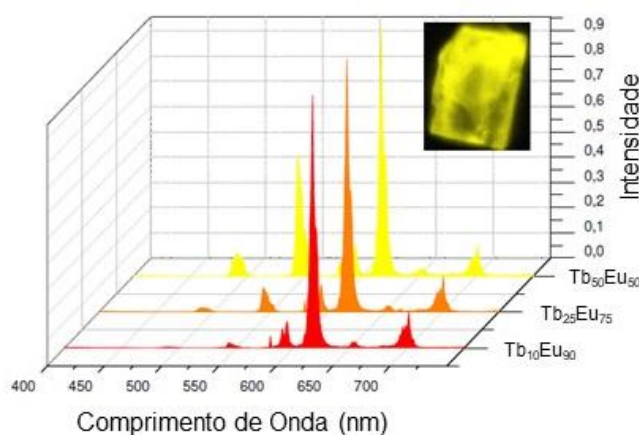
Fonte: Dados extraídos de *Chem. Comm.*, **2018**, v. 54(41), p. 5221 e 5222.

Os complexos baseados em ligantes contendo enxofre são mais incomuns devido a fraca interação Ln–S (KAMAKURA e TANAKA, 2021), mas é descrito que a utilização de ligantes fluorados melhora as interações Ln–S, devido à capacidade de interação Ln–F, e a possibilidade de melhora na emissão, devido a substituição de ligações C–H por ligações C–F. MELMAN, EMGE e BRENNAN (2001) relataram a obtenção de benzenotiolato fluorado com íons európio e samário, para esses é descrita uma maior estabilidade térmica e maior solubilidade em comparação com o análogo não fluorado. A utilização de ligantes funcionalizados contendo a função

sulfeto, sulfóxido e sulfona possuem poucos exemplos descritos na literatura, como complexos de lantanídeo com dibenzil-, difenil- e dimetil-sulfóxidos que têm suas propriedades luminescentes conhecidas (NIYAMA *et. al.*, 2005). LIU *et. al.* (2012) obtiveram redes com um derivado do naftalenodicarboxilato contendo grupos -sulfonil e o espectro de excitação da rede de európio deu evidências de uma melhor sensibilização da emissão pela excitação do ligante, ao invés da excitação direta do íon európio.

Em nosso grupo de pesquisa foram obtidos complexos de lantanídeo com o ácido benzoico *orto*- e *para*-substituídos com os grupo –metiltio e –metilsulfinil (da SILVA, 2018; de SOUZA, 2017; de OLIVEIRA, 2012). Os dímeros *p*-(metiltio)-benzoatos de európio e térbio têm rendimentos quânticos de 4% e 98% (de OLIVEIRA, 2012), respectivamente. O rendimento quântico do dímero de térbio é bastante elevado e significativamente superior ao rendimento da rede com *o*-(metiltio)-benzoato de térbio (< 55%), demonstrando a mudança significativa das propriedades luminescentes com a posição do substituinte. A troca do grupo –metiltio pelo –metilsulfinil favorece a sensibilização do íon európio, com ganho no valor do tempo de vida (0,44 ms) e rendimento quântico (19%) (de OLIVEIRA, 2012). Na tentativa de aumentar a sensibilização do íon európio, também foram sintetizados dímeros $[Eu_xTb_{1-x}(pmtbz)_6(DMSO)_2(H_2O)_2]$ ($x = 0,50, 0,75$ ou $0,90$) e o estudo preliminar das propriedades luminescentes foi verificada a emissão dos dois íons, mas, à medida que a concentração dos íons térbio é aumentada, a emissão é reduzida nos espectros (Figura 2.24). Nesse sistema também foi observada a diminuição do tempo de vida do íon térbio, indicando a ocorrência da transferência de energia $Tb \rightarrow Eu$.

Figura 2.24 – Espectros de emissão *p*-(metiltio)-benzoatos heterometálicos de európio:térbio.



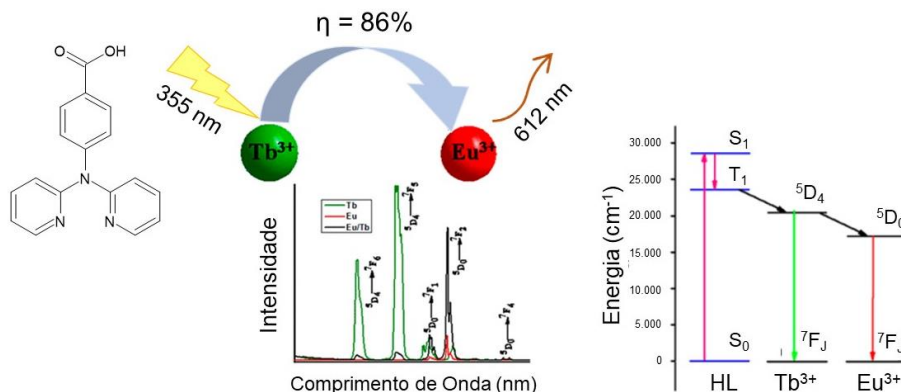
Fonte: Extraído de C. K. DE OLIVEIRA, Tese de doutorado, PPG-Química, UFPE, p. 125, 2012.

As estruturas heterometálicas são plataformas interessantes para projetar dispositivos que combinam propriedades ópticas e magnéticas de diferentes íons lantanídeos. Na otimização das propriedades luminescentes a estratégia heterometálica é bastante utilizada para ajuste de brilho, a partir da diluição de um íon opticamente ativo e um opticamente inativo, e na ampliação de faixa espectral, a partir da associação de dois ou mais íons emissores (FRESLON *et. al.*, 2016). Por isso, as espécies heterometálicas são utilizadas para estudo de transferência de energia intermetálica, ou seja, entre os sítios metálicos, na conversão ascendente de energia e no ajuste fino de propriedades magnéticas e espectroscópicas (SUN *et. al.*, 2021; DA ROSA, KITAGAWA e HASEGAWA, 2020, LUSTIG e LI, 2018; SU *et. al.*, 2018).

O ácido benzenotricarboxílico (H_3btc), por exemplo, pode sensibilizar eficientemente os íons európio e térbio (ALAMMAR *et. al.*, 2018; LIAN e YAN, 2016), as redes unidimensionais $[Eu(btc)]$ e $[Tb(btc)]$ exibem rendimento quântico intrínseco de 26 e 59%, respectivamente, mas a rede heterometálica $[Eu_{0,5}Tb_{0,95}(btc)]$ exibe melhor desempenho para sensibilização do íon európio, com rendimento quântico de 62% (YANG *et. al.*, 2017). Outras espécies heterometálicas $EuTb$ exibem rendimentos de 89, 83 e 83% para 0,5, 0,75 e 1,0 mol% de európio (SILVA *et. al.*, 2018), respectivamente, e 95% para o composto com 0,4 mol% de európio (ZHOU *et. al.*, 2018). Esse comportamento é atribuído a melhor transferência de energia intersistema $L \rightarrow Tb$, devido a menor diferença de energia entre o ligante e o íon térbio, e pela sensibilização indireta do íon európio pela transferência de energia $Tb \rightarrow Eu$. RAMYA *et. al.* (2012) relataram uma eficiência de 86% para transferência de energia $Tb \rightarrow Eu$ na rede $EuTb$ com *p*-(dipiridinil)-benzoatos (Figura 2.25), calculado a partir da diminuição do tempo de vida de emissão do íon térbio da rede heterometálica (0,13 ms) em comparação com a rede de térbio puro (0,94 ms).

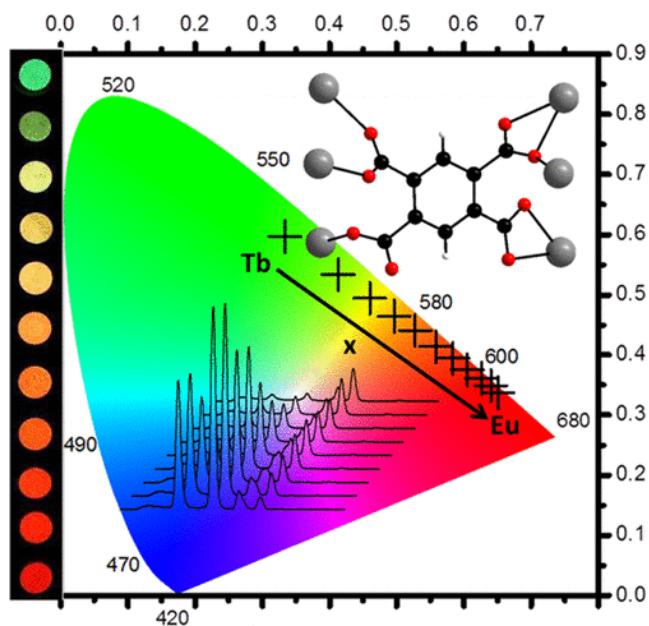
A sensibilização indireta do íon európio é observada pelo aumento do tempo de vida da emissão de 0,43 ms da rede de európio puro para 0,52 ms na rede heterometálica. As séries de complexos heterometálicos $EuGd$, $TbGd$ e $EuTb$ com o ácido benzenotetracarboxílico (FRESLON *et. al.*, 2016) exibiram aumento da intensidade de luminescência em comparação com seus análogos de európio e de térbio puros e a série $EuTb$ e com ampliação de faixa espectral de emissão, variando de tom entre o vermelho e o verde (Figura 2.26).

Figura 2.25 – Esquema ilustrativo da transferência de energia Tb → Eu para o *p*-(dipiridinil)-benzoatos de európio:térbio.



Fonte: Dados extraídos de *Inorg. Chem.*, **2012**, v. 51, p. 8818.

Figura 2.26 – Diagrama CIE da série de complexos heterometálicos európio:térbio com o ácido benzenotetracarboxílico.



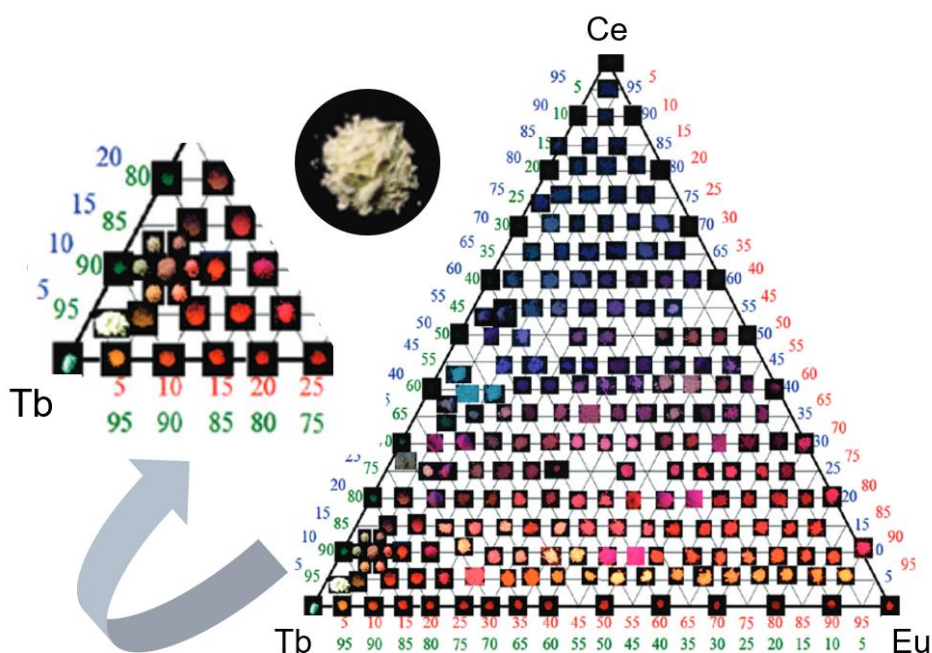
Fonte: Extraído de *Inorg. Chem.*, **2016**, v. 55 (2), p. 794.

A emissão de luz branca também tem sido obtida através de dispositivos heterometálicos, esses podem variar em número de centros emissores, com emissão de luz branca di-, tri- e tetracromática. A mais comum é a emissão tricromática e luz branca é formada a partir de três emissões de cores primárias complementares do sistema RGB⁵ (SEETHALEKSHMI *et. al.*, 2017). Alguns exemplos de composição para emissão de luz branca descritos são os sistemas com európio:térbio:gadolínio

⁵ RGB é a abreviatura do sistema de cores aditivas formado pelos tons de vermelho, verde e azul (em inglês: Red, Green e Blue).

(GAI *et. al.*, 2017; FENG *et. al.*, 2015; RAMYA, VARUGHESE e REDDY, 2014), európio:térbio:túlio (RAMYA *et. al.*, 2014) e európio:térbio:disprósio (WANG *et. al.*, 2018; BECERRO *et. al.*, 2013). O estudo de KLEBERLLEC *et. al.* (2009) demonstra o potencial de um sistema tricromático $[(\text{Eu}_x\text{Tb}_y\text{Ce}_{2-x-y})(\text{bdc})_3(\text{H}_2\text{O})_4]$ para obtenção de um dispositivo com emissão com cor ajustável a partir da combinação adequada dos íons lantanídeos e de proporções relativas bem escolhidas (Figura 2.27).

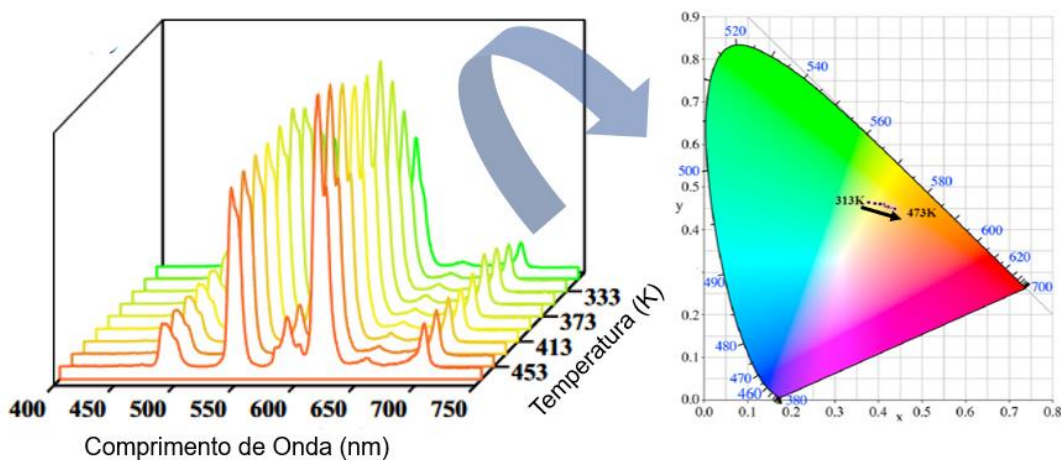
Figura 2.27 – Fotografias da série $[(\text{Ce}_{2-x-y}\text{Eu}_x\text{Tb}_y)(\text{bdc})_3(\text{H}_2\text{O})_4]$ ($x + y \leq 2$), com detalhe de para o complexo com emissão quase branca.



Fonte: Dados extraídos de *Inorg. Chem.*, **2009**, v. 48, p. 2843.

A dependência da emissão com a temperatura em sistemas homo- ou heterometálicos tem sido estudada para aplicações como termômetros moleculares (ROCHA, BRIDES e CARLOS, 2016; CUI, CHEN e QIAN, 2014; CARLOS *et. al.*, 2011). Esses precisam apresentar estabilidade térmica e boa linearidade entre as intensidades das transições dos diferentes íons metálicos. WANG *et. al.* (2017) investigaram a rede $[\text{Eu}_{0,37}\text{Tb}_{0,63}(\text{btc})(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{H}_2\text{O})(\text{DMF})$ e relataram a ocorrência da transferência de energia $\text{Tb} \rightarrow \text{Eu}$ e a dependência da emissão com temperatura na faixa de 313 K a 473 K. A detecção se baseia na relação entre a intensidade das transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ do térbio e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do európio. Essas são comparáveis em 313 K e o aumento da temperatura promove um aumento da intensidade da emissão do íon európio (Figura 2.28).

Figura 2.28 – Espectros de emissão (esquerda) e coordenadas cromáticas (direita) na faixa de temperatura de 313 a 473 K da rede de európio:térbio com benzeno-dicarboxilato.



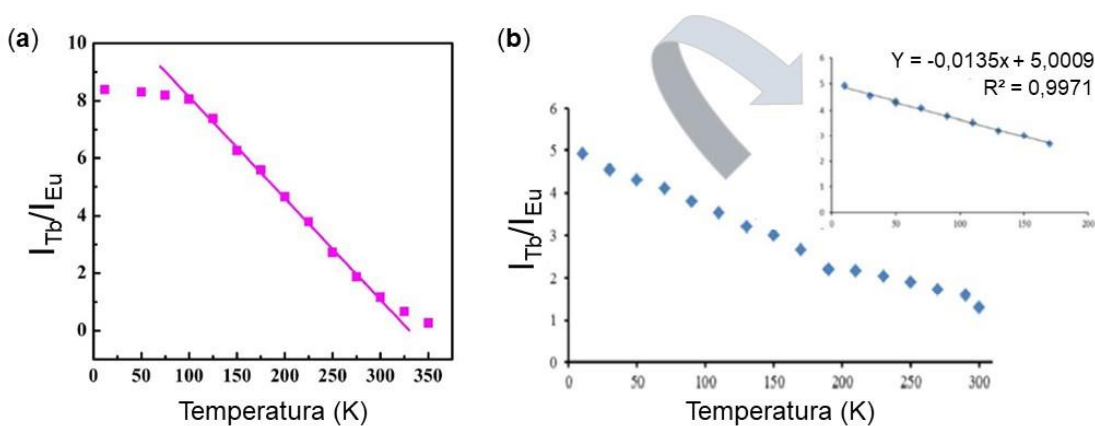
Fonte: Dados extraídos de *J. of Solid State Chemistry*, **2017**, v. 246, p. 343.

A rede $[Tb_{0,9}Eu_{0,1}(pif)(Hpif)(H_2O)_{2,5}]$ (H_2pif : ácido 5-(piridin-4-il)isofitálico) não apresenta variação na emissão na faixa de 14 K a 100 K, mas o aumento da temperatura na faixa de 100 K a 300 K ocasiona o aumento da intensidade da emissão dos íons európio e a diminuição da intensidade de emissão do térbio (Figura 2.29a) e uma razão linear entre as intensidades das transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ do térbio e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do európio (RAO *et. al.*, 2013). Essa característica torna essa rede um potencial termômetro luminescente na faixa de 100 a 300 K. Já a rede $[Tb_{1,828}Eu_{0,172}(ccbp)_3(H_2O)_6] \cdot 3Cl \cdot 4H_2O$ (ccbp: 4-carboxi-1-(4-carboxibenzil)piridino) apresenta potencial como termômetro na faixa de temperatura mais baixa, de 10 a 170 K (WANG *et. al.*, 2016). Nessa faixa de temperatura ocorre a diminuição da intensidade da transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ do térbio e o aumento da intensidade da $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do európio, com bom coeficiente de correlação (Figura 2.29b).

As estruturas heterometálicas também são plataformas interessantes para estudo de interação ligante-metal ou metal-metal e o modo como essas interações influenciam as propriedades luminescentes. O comportamento da emissão com a mudança do substituinte foi investigado por YAO *et. al.* (2019) para três séries de complexos hexametálicos com benzoatos cloro-, bromo- e iodo-substituídos. Esses foram tratados como isoestruturais, por apresentarem variações muito pequenas na estrutura, e as mudanças na emissão foram atribuídas a transferência de energia ligante-metal. A intensidade relativa das transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (Tb) e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (Eu) nos complexos heterometálicos $Eu_{6x}Tb_{6-6x}$ ($0 \leq x \leq 1$) depende da proporção dos íons európio e térbio na estrutura, mas é fortemente dependente do ligante e a

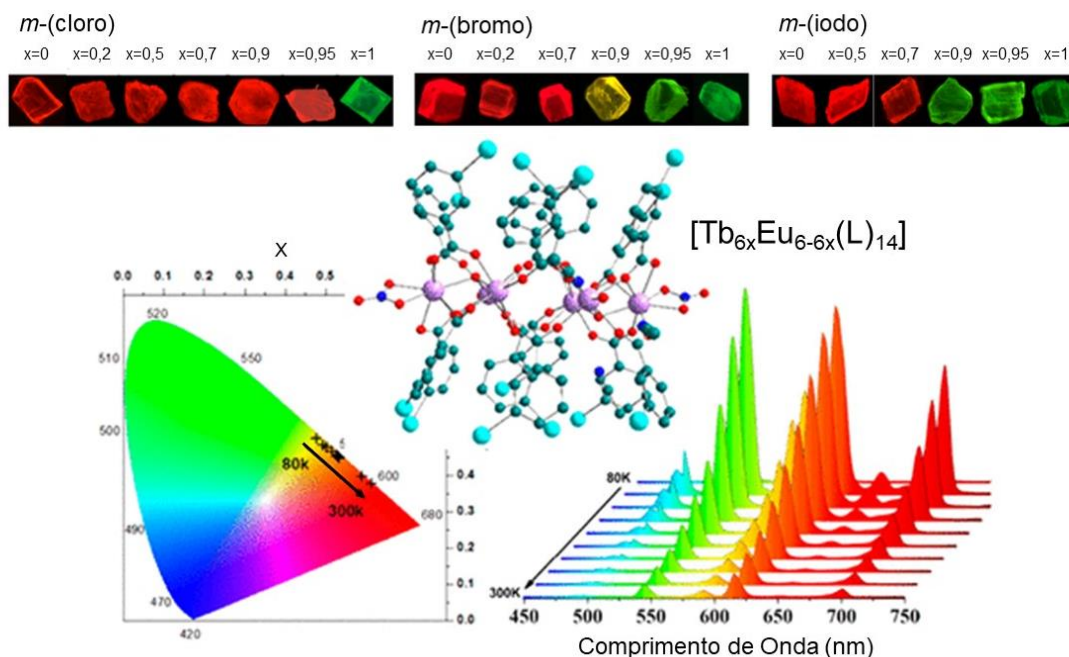
transferência de energia $\text{Tb} \rightarrow \text{Eu}$ é mais eficiente nos cloro-benzoatos (Figura 2.30). Os complexos Eu_4Tb_2 , por exemplo, apresentam rendimentos quântico intrínseco de 84, 30 e 11% para transferência de energia $\text{Tb} \rightarrow \text{Eu}$ com os benzoatos cloro-, bromo- e iodo-substituídos, respectivamente, e os autores atribuem essa variação a participação dos substituintes na transferência de energia intermetálica.

Figura 2.29 – Gráfico da razão entre as intensidades das transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (Tb) e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (Eu) para (a) rede $\text{Tb}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}$ e 5-(piridin-4-il)isofitálate, registrados entre 14 e 300 K, e (b) rede $\text{Tb}_{1,828}\text{Eu}_{0,172}$ e 4-carboxi-1-(4-carboxibenzil)piridino, registrados entre 10 e 300 K, com a temperatura com destaque para a curva ajustada.



Fonte: Adaptado de *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, v. 135, p. 15562 e *Cryst. Eng. Comm.*, 2016, v. 18(15), p. 2698.

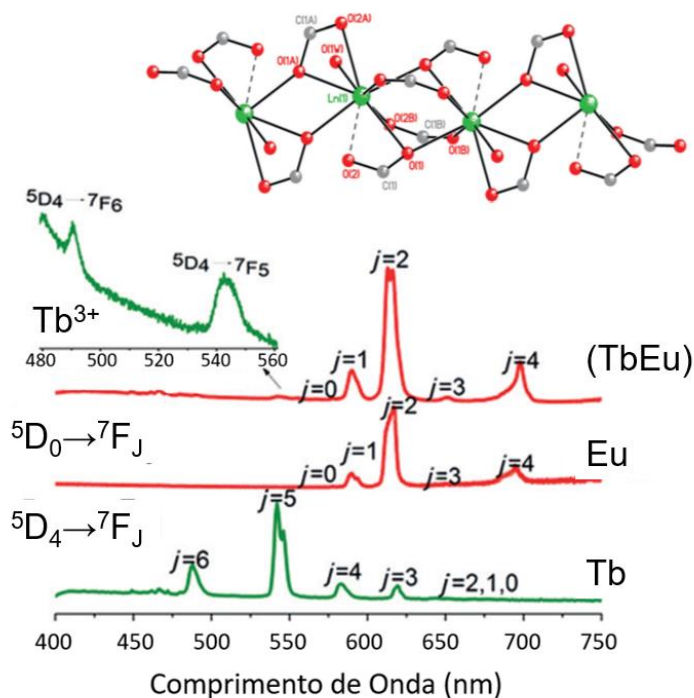
Figura 2.30 – Séries de complexos hexametálicos com benzoatos cloro-, bromo- e iodo-substituídos.



Fonte: Adaptado de *Inorg. Chem.*, **2019**, v. 58(23), p. 16186 e p. 7 do *Supporting Information*.

Em sistemas baseados em benzoatos fluorados (KALYAKINA *et. al.*, 2017 e 2015) a abordagem heterometálica tem sido uma estratégia de melhora da sensibilização do íon európio. Os complexos com 2,4-(difluoro)-benzoatos investigados por KALYAKINA *et. al.* (2017) exibem um aumento do rendimento quântico de 5% no complexo de európio para 25% no complexo heterometálico $\text{Eu}_{0,50}\text{Tb}_{0,50}$. Porém, é pressuposto pelos autores que a transferência de energia $\text{Tb} \rightarrow \text{Eu}$ não ocorre devido a emissão rápida e eficaz do sítio Tb, visto o tempo de vida curto (0,62 ms) e rendimento quântico elevado (40%) do complexo de térbio puro, e que a melhora da sensibilização do sítio Eu ocorre devido a presença de uma via de sensibilização adicional no complexo heterometálico. KALYAKINA *et. al.* (2015) também descreveram a melhora da sensibilização do íon európio na rede heterometálica com perfluoro-benzoatos, $[\text{Eu}_{0,50}\text{Tb}_{0,50}(\text{pfbz})_3(\text{H}_2\text{O})]$, a emissão da rede EuTb predominam as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ do íon európio (Figura 2.31) e uma variação significativa no tempo e no rendimento quântico intrínseco (0,67 ms, 28%) em comparação com a rede de európio puro (0,65 ms, 15%) e, embora os autores tenham obtido uma outra estrutura heterometálica, o dímero $[\text{EuTb}(\text{pfbz})_6(\text{H}_2\text{O})_8](\text{H}_2\text{O})_2$, esse não teve medições de rendimento quântico para avaliação do desempenho da transferência de energia.

Figura 2.31 – Emissão das redes de európio, térbio e mistos európio:térbio com perfluoro-benzoato.



Fonte: Adaptado de *Chem. Eur. J.*, 2015, v. 21, p. 17927.

Embora a propriedades luminescentes de diversos sistemas baseados em íons lantanídeos estejam publicados, na literatura ainda são poucos os trabalhos que descrevem o estudo sistemático da transferência de energia e a correlação com essas propriedades. Em trabalho desenvolvido por nosso grupo de pesquisa (OLIVEIRA *et. al.*, 2016) foi demonstrado que transferência de energia segue diferentes caminhos de sensibilização para as redes de európio e térbio com *o*-(metiltio)-benzoatos. As redes isomorfas $[Ln_2(omtbz)_6(H_2O)_4]$ (Ln: Eu, Gd, Tb) têm dois sítios metálicos distintos. Na rede de európio foi observado que o rendimento quântico depende do comprimento de onda de excitação, sendo este pequeno (cerca de 1%) quando excitados nos estados do ligante e se tornam consideráveis (cerca de 10 - 20%) quando excitado no metal. A explicação proposta para tal ocorrência é a presença de um mecanismo de desativação adicional via estado de transferência de carga ligante-metal (Figura 2.32b). Esse estado de transferência de carga ligante-metal despovoa fortemente o estado tripleto do ligante e preenche os níveis emissores do íon európio, causando uma diminuição significativa do rendimento quântico e a dependência do rendimento quântico com o comprimento de onda da excitação. A rede de térbio tem rendimento quântico superior (cerca de 50 – 55%) e é praticamente independente da energia de excitação. Neste caso é proposto que a maior taxa de decaimento ocorre a partir do estado emissor 5D_4 no sítio Tb1, em que o sítio Tb2 canaliza a população para o sítio Tb1, sendo este o único emissor efetivo (Figura 2.32a). Esses resultados são interessantes e fornecem evidências das interações entre centros de lantanídeos em polímeros de coordenação e, pela primeira vez, relações quantitativas entre as taxas de transição entre esses centros e suas taxas de decaimento.

Figura 2.32 – Diagramas dos níveis de energia mais significativos da (a) rede de térbio com *o*-(metiltio)-benzoato (continua).

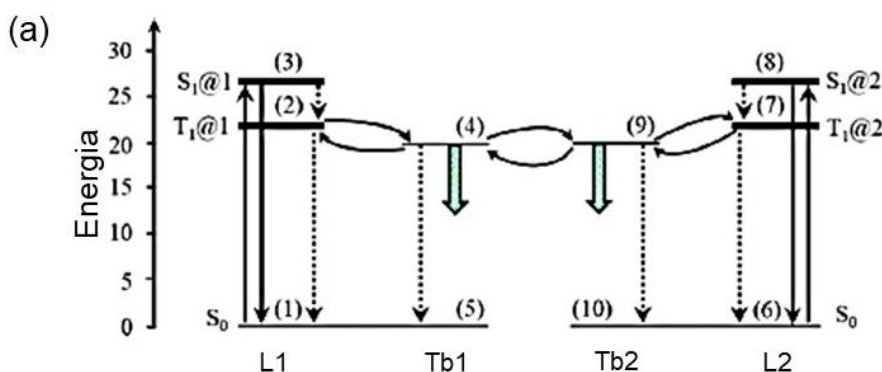
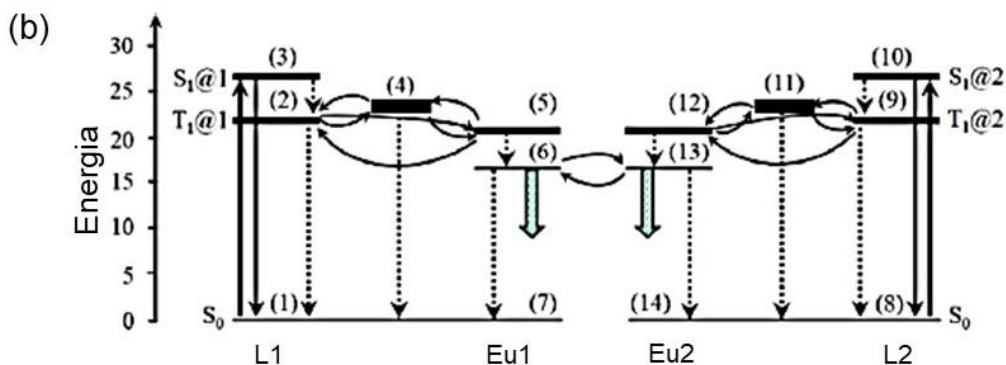


Figura 2.32 (continuação) – Diagramas dos níveis de energia mais significativos da (b) rede de európio com *o*-(metiltio)-benzoato.



Fonte: Adaptado de *J. of Luminescence*, 2016, v. 170, p. 532 e 535.

Em resumo, a partir dos conceitos e exemplos abordados neste capítulo, pode-se ver o impacto da influência dos precursores (íons metálicos e ligante), bem como da metodologia de síntese, na estrutura e nas propriedades luminescentes de seus complexos. E, no planejamento de novos materiais luminescentes baseados em íons lantanídeos, justificamos de modo sucinto: (i) a escolha dos íons európio e térbio no fato dos dois primeiros serem altamente luminescentes no vermelho e verde, respectivamente, e do gadolínio para determinação das energias dos níveis tripletos do ligante; (ii) a escolha dos ligantes ácido perfluoro-benzoico (H1), no fato desse ser promissor para formação de diferentes estruturas, dentre elas dímeros heteronucleares, e por apresentar evidências de transferência de energia entre os sítios metálicos em sistemas heterometálicos; e do ácido *o*-(metiltio)-benzoico (H2) por esse formar redes diméricas e ser um sensibilizador eficiente para o íon térbio, tendo em vista o estudo da mudança do substituinte na estrutura e nas propriedades espectroscópicas de complexos, onde foram escolhido dois ligantes com mudança no substituinte, a saber, o ácido *o*-(*o*-ciano-feniltio)-benzoico (H3) e o ácido *o*-(benziltio)-benzoico (H4); e (iii) no estudo metodologia de síntese e sua influência na estrutura dos complexos, visando a implementação de metodologias mais “verdes”. Assim, o objetivo do presente trabalho residiu: (i) no estudo da viabilidade de H1, H2, H3 e H4 para formação de complexos com íons lantanídeos; (ii) avaliação da implementação de diferentes métodos sintéticos (priorizando o uso de metodologias mais verdes); (iii) no estudo estrutural e das propriedades fotofísicas dos complexos obtidos e os processos de transferência de energia entre diferentes sítios nos complexos heterometálicos.

Os resultados envolvendo H1 serão apresentados no Capítulo 3 (RESULTADOS E DISCUSSÃO I: PERFLUORO-BENZOATOS DE LANTANÍDEO) e os resultados envolvendo H2, H3 e H4 serão apresentados no Capítulo 4 (RESULTADOS E DISCUSSÃO II: *o*-BENZOATOS DE LANTANÍDEO).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO I: PERFLUORO-BENZOATOS DE LANTANÍDEO

Inicialmente, motivados pelo interesse de obter o dímeros $[\text{Ln}_2(\mathbf{1})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{O})_2$ (**1 α Ln**) baseados no ácido perfluoro-benzoico (**H1**) para estudo espectroscópico detalhado das transferências de energia em sistemas homo- e heterometálicos, foram realizadas tentativas de síntese seguindo a metodologia descrita na literatura (KALYAKINA *et. al.*, 2015). No procedimento há o preparo de um intermediário, a rede $[\text{Ln}(\mathbf{1})_3(\text{H}_2\text{O})_x]$ (**1 δ Ln**), e a partir da dissolução desse em água, seguido de etapa de cristalização por evaporação lenta, há a formação de monocristais do dímero **1 α Ln** e dos monômeros $[\text{Ln}(\mathbf{1})_2(\text{H}_2\text{O})_6](\mathbf{1})$ (**1 β Ln**) e $[\text{Ln}(\mathbf{1})_3(\text{H}_2\text{O})_5](\text{H}_2\text{O})$ (**1 γ Ln**). Assim, esforços foram empenhados para síntese da rede **1 δ Ln**. Seguindo o protocolo de síntese descrito por KALYAKINA *et. al.* (2015): (i) primeiramente foi obtido o hidróxido de európio a partir da adição de amônia aquosa concentrada ao cloreto de európio trivalente aquoso, onde o precipitado foi centrifugado e lavado várias vezes com água até o pH da água de lavagem se tornar neutro; (ii) posteriormente foi realizada a formação dos complexos a partir da adição de uma suspensão do ácido pentafluoro-benzoico em acetona/metanol (3:1) ao precipitado úmido de $\text{Eu}(\text{OH})_3$ fresco, na proporção molar $\text{Eu}:\mathbf{H1}$ de 2,5:1, ou seja, um pequeno excesso de hidróxido de európio; (iii) em seguida, a suspensão foi filtrada e o solvente removido a vácuo (rotaevaporador); (iv) e, por fim, o sólido obtido foi solubilizado em água e em seguida solução foi aquecida a 80 °C por 1 hora. Após essa última etapa era esperado a formação de pós microcristalinos da rede **1 δ Eu**, porém, não foi observado a formação de precipitado, diferentemente do relatado no referido artigo. A solução foi então mantida sob repouso a temperatura ambiente, onde houve a cristalização do ligante após cerca de dois meses, não sendo observado formação de complexos com íons európio. Outras tentativas de síntese da rede **1 δ Eu** seguindo o mesmo procedimento foram realizadas, mas o produto desejado não foi obtido. O insucesso da síntese da rede **1 δ Eu** impossibilitou a obtenção do dímero **1 α Eu** através desse intermediário.

Diante da necessidade de obter uma rota sintética para síntese dos dímeros **1 α Ln**, foi realizado um estudo da reação de complexação de **H1** com íons lantanídeos trivalentes aplicando diferentes métodos de síntese. As condições de síntese, como uso de cloreto de lantanídeo hidratado como precursor metálico, hidróxido de sódio como base, estequiometria ligante:base:metal em 3:3:1 e água como solvente, f

baseada na metodologia aplicada anteriormente para síntese de *o*-(metiltio)-benzoatos de lantanídeo (V. P. DE SOUZA, 2017).

Os métodos de síntese em solução (agitação em sistema aberto, aquecimento em sistema aberto, hidrotermal) foram definidos para o estudo da complexação do ácido perfluoro-benzoico com íons lantanídeos. O método mecanoquímico de moagem assistida por líquido (solvente) também foi avaliada para formação de compostos de coordenação. A Tabela 3.1 exibe os métodos utilizados, os volumes de solvente, temperatura e tempo de reação.

Tabela 3.1 – Condições reacionais dos diferentes métodos sintéticos aplicados para complexação do ânion pentafluoro-benzoato com íons lantanídeos.

Método	V _{H2O} (mL)	Temperatura (°C)	Tempo Reacional (h)
Agitação em Sistema Aberto	10	t. a. ⁱ	24 ⁱⁱ
Aquecimento em Sistema Aberto	10	80	24 ⁱⁱ
Hidrotermal	10	120	24
Mecanoquímico	0,02	t. a. ⁱ	0,5

ⁱTemperatura ambiente média: 25 a 27°C; ⁱⁱA reação foi seguida de uma etapa de cristalização com tempo de duração de sessenta dias.

Fonte: A autora (2024).

Os testes de complexação de H1 com íons európio pelos métodos de agitação a temperatura ambiente ou aquecendo a 80 °C não levaram a formação de precipitado e fez-se necessária uma etapa subsequente de cristalização. Essa etapa de cristalização consistiu na evaporação lenta da água-mãe, sob repouso e a temperatura ambiente, e levou a formação de pequenos cristais após, aproximadamente, quarenta dias. A solução sobrenadante foi removida quando essa foi reduzida a 10% do seu volume inicial, que ocorreu após aproximadamente sessenta dias contados desde o início da etapa de cristalização. Esses foram secos na temperatura ambiente. A complexação pelo método hidrotermal ou mecanoquímico resultou na formação de precipitado em uma única etapa e, para ambos os métodos, foram obtidos na forma de pó branco. O composto mecanoquímico é solúvel em água. O composto hidrotermal é insolúvel em água e em solventes orgânicos, como acetona, metanol, etanol e diferentes misturas entre esses solventes. Esse é formado em pequena quantidade após a etapa de síntese, mas ocorreu a formação de cristais durante a evaporação da solução sobrenadante.

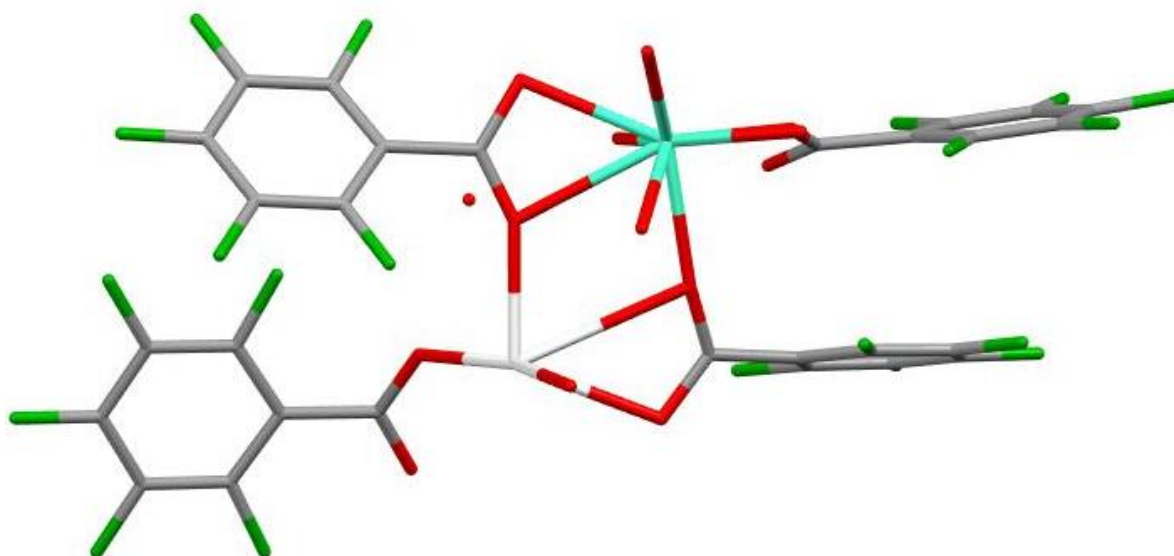
Os cristais obtidos pelos métodos de agitação a temperatura ambiente e sob aquecimento apresentaram boa qualidade, permitindo a determinação estrutural.

3.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

3.1.1 ESTRUTURA DA REDE $\text{Na}[\text{Ln}(\mathbf{1})_3(\text{H}_2\text{O})_4](\mathbf{1})(\text{H}_2\text{O})_2$

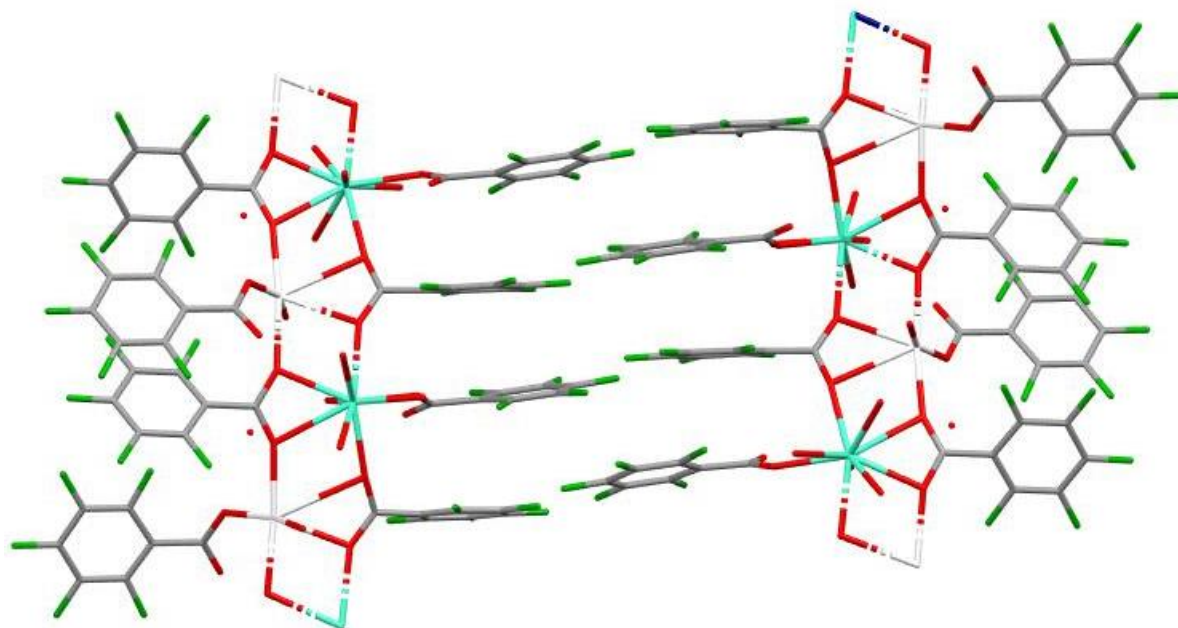
A rede $\text{Na}[\text{Eu}_{0,50}\text{Gd}_{0,50}(\mathbf{1})_3(\text{H}_2\text{O})_4](\mathbf{1})(\text{H}_2\text{O})_2$ ($\mathbf{1}$: $\text{C}_6\text{F}_5\text{COO}^-$), abreviada por **1 η Ln**, teve sua estrutura determinada por DRX de monocristal. A estrutura foi depositada no *Cambridge Crystallographic Data Centre* com o número 2362563. A amostra utilizada para determinação corresponde ao perfluoro-benzoato heterometálico de európio e gadolínio obtido pelo método de aquecimento em sistema aberto. A Figura 3.1 exibe a estrutura da unidade assimétrica e a Figura 3.2 o empacotamento da rede, composto por quatro unidades assimétricas. Os íons lantanídeos possuem número de coordenação 9. Cada sítio Ln está coordenado a três ligantes: um ligante na forma bidentada ponte ($\mu_2:\eta^1-\eta^1$ E–E), um na forma monodentada (η^1) e outro na forma bidentada (η^2); e a quatro moléculas de água. A estrutura ainda possui um ligante não coordenado, duas moléculas de água e um íon sódio.

Figura 3.1 – Unidade assimétrica da rede $\text{Na}[\text{Eu}_{0,50}\text{Gd}_{0,50}(\mathbf{1})_3(\text{H}_2\text{O})_4](\mathbf{1})(\text{H}_2\text{O})_2$. O átomo de sódio está representado na cor branca, európio/gadolínio na cor azul turquesa, carbono na cor cinza, oxigênio na cor vermelha, flúor na cor verde. Os átomos de hidrogênio foram omitidos.



Fonte: A autora (2024).

Figura 3.2 – Empacotamento da $\text{Na}[\text{Eu}_{0,50}\text{Gd}_{0,50}(\mathbf{1})_3(\text{H}_2\text{O})_4](\mathbf{1})(\text{H}_2\text{O})_2$.

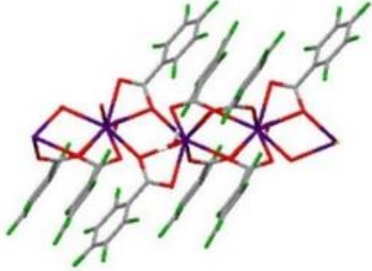
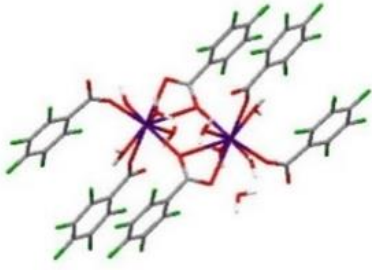
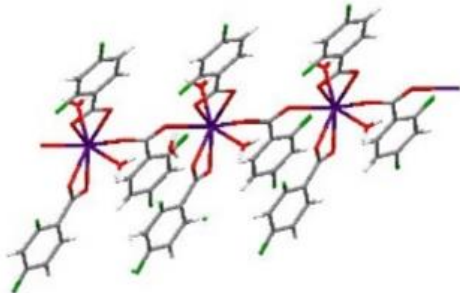


Fonte: A autora (2024).

A forma de crescimento da rede **1 η Ln** é inesperada. Os compostos de coordenação com íons lantanídeos e carboxilatos fluorados frequentemente exibem estrutura de "roda de pás" (HYRE *et. al.*, 2020), com sítio Ln vizinhos conectados por meio de quatro pontes bidentadas simétricas. Esse é um dos quatro tipos de ponte comuns em carboxilatos de lantanídeos, os três outros tipos são (i) duas pontes bidentadas, (ii) uma ponte bidentada e duas tridentadas e (iii) duas pontes tridentadas e duas bidentadas. A rede $[\text{Eu}(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{COO}$: ânion 2,4-difluoro-benzoato) é o único exemplo descrito de estrutura com sítios Eu conectados por meio de uma única ponte $\mu_2:\eta^1-\eta^1 \text{ E}-\text{E}$ (ver Tabela 3.2, entrada 3). Essa estrutura ocorre em meio a mistura de fases e apenas para complexação dos íons európio com ligantes benzoatos com um flúor-substituinte na posição *orto* (2,4-difluoro-benzoato, 2,5-difluoro-benzoato e 2,4,5-trifluoro-benzoato). Para complexos com ligantes contendo átomos de flúor nas duas posições orto não é observada na literatura a formação dessa estrutura. Para o ligante ácido perfluoro-benzoico dois tipos de conexão são observadas, a saber, quatro pontes bidentadas ("roda de pás") ou por duas pontes tridentadas, observadas nas estruturas da rede **1 δ Ln** e do dímero **1 α Ln** (Tabela 3.2, entrada 1 e 2). A condição de único ligante em ponte na rede inédita **1 η Ln** é favorecida devido as interações Na–O que ocorrem paralelamente ao modo de coordenação ponte. As interações Na–O também são responsáveis pelo

empacotamento da estrutura, onde o ânion sódio interage com os átomos de oxigênio do ligante livre e da molécula de água.

Tabela 3.2 – Dados cristalográficos de fluoro-benzoatos de lantanídeo descritos na literatura.

Entrada	Estrutura	Sistema Cristalino	Grupo Espacial	Parametros de Cella
1	 [Ln(1) ₃ (H ₂ O)]	Triclínico	P ₁ ⁻	a = 7,68 Å b = 11,97 Å c = 13,11 Å V = 1.184,01 Å ³ Z = 2
2	 [Ln ₂ (1) ₆ (H ₂ O) ₈]·(H ₂ O) ₂	Triclínico	P ₁ ⁻	a = 7,63 Å b = 9,22 Å c = 18,14 Å V = 1.253,32 Å ³ Z = 1
3	 [Ln(L) ₃ (H ₂ O) ₂]·H ₂ O (L : C ₆ H ₃ F ₂ COO ⁻)	Triclínico	P ₁ ⁻	a = 6,40 Å b = 11,05 Å c = 15,90 Å V = 1.121,25 Å ³ Z = 2

Referências: KALYAKINA et. al. (2015 e 2017).

Fonte: A autora (2024).

Os parâmetros de cela estão apresentados na Tabela 3.3. A rede **1ηLn** cristaliza em um sistema monoclinico e grupo espacial P2₁/c (N°14 da *International Tables for Crystallography*⁶). O grupo P2₁/c é centrossimétrico e inclui quatro unidades

⁶ HAHN, T. *International Tables for Crystallography, Volume A Space-Group Symmetry*, 5th Ed., *The International Union of Crystallography*, Springer, Dordrecht, 2005.

em sua cela unitária. O grupo $P2_1/c$ possui um eixo helicoidal (2_1) paralelo à direção ao eixo b e um plano de deslizamento (c) perpendicular à direção do eixo b. Esse grupo possui um centro de inversão no centro da cela unitária (Figura 3.2). Essa estrutura é diferente da rede **1 δ Ln**, do dímero **1 α Ln** e da rede $[\text{Eu}(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, que cristalizam no grupo espacial $P\bar{1}$ (N°02). O volume da cela unitária da rede **1 η Ln** é três vezes maior que a rede $[\text{Eu}(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ver Tabela 3.2, entrada 3). Isso ocorre devido o aumento do comprimento do eixo a que é ocasionado pela maior distância entre as cadeias na estrutura **1 η Ln**.

Tabela 3.3 – Dados cristalográficos da estrutura e refinamento da rede $\text{Na}[\text{Eu}_{0,50}\text{Gd}_{0,50}(\mathbf{1})_3(\text{H}_2\text{O})_4](\mathbf{1})(\text{H}_2\text{O})_2$.

Fórmula empírica	$\text{C}_{28}\text{H}_{12}\text{Eu}_{0,55}\text{Gd}_{0,45}\text{F}_{20}\text{NaO}_{14}$	
Massa molar	1129,71 g/mol	
Temperatura	150(2) K	
Comprimento de onda	0,71073 Å	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo especial	$P2_1/c$	
Dimensões da cela unitária	$a = 35,236(3) \text{ Å}$ $b = 7,5911(7) \text{ Å}$ $c = 13,2049(12) \text{ Å}$	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 100,670(3)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	$3471.0(5) \text{ Å}^3$	
Z	4	
Densidade (calculada)	$2,162 \text{ Mg/m}^3$	
Coeficiente de absorção	$2,044 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	2185,9	
Tamanho do cristal	$0,06 \times 0,180 \times 0,220 \text{ mm}^3$	
Faixa de teta para coleta de dados	$2,353 \text{ a } 29,296^\circ$	
Faixas de índice	$-48 \leq h \leq 48, -10 \leq k \leq 10, -18 \leq l \leq 18$	
Reflexões coletadas	58837	
Reflexões independentes	9490 [$R_{\text{int}} = 0,0239$]	
Completeness para teta = $25,242^\circ$	99,4%	
Correção de absorção	multi-scan	
Transmissão máx. e min.	0,649 e 0,884	
Método de refinamento	mínimos quadrados de matriz completa em F^2	
Dados / restrições / parâmetros	9424 / 0 / 625	
Boa qualidade de ajuste em F^2	1.313	
Índices finais de R [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0237, wR_2 = 0,0517$	
Índices R (todos os dados)	$R_1 = 0,0251, wR_2 = 0,0522$	
Maior diferença de pico e buraco	$1,356 \text{ e } -2,517 \text{ Å}^{-3}$	

Fonte: Dados da pesquisa (2024).

As principais distâncias de ligação estão apresentadas na Tabela 3.4. A distância Ln–Ln (não ligados) para **1ηLn** (6,865 Å) é bastante longa em comparação com outras estruturas de complexos com derivados do ácido benzoico (KALYAKINA *et. al.*, 2015; RAMYA *et. al.*, 2012; SIVAKUMAR *et. al.*, 2010; LI *et. al.*, 2006; BETTENCOURT-DIAS e VISWANATHAN, 2004). Essa característica é atribuída a presença de uma única ponte conectando os sítios metálicos. De fato, a rede $[\text{Eu}(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (KALYAKINA *et. al.*, 2017), que tem seus sítios metálicos separados por uma única ponte, exibe uma distância Eu–Eu de 6,4 Å. Já as distâncias Ln–O variam entre 2,400 e 2,502 Å para as moléculas de água, 2,470 e 2,682 Å para coordenação bidentada, 2,410 Å para coordenação monodentada e 2,358 e 2,422 Å para o ligante coordenado ponte. O átomo de oxigênio não coordenado oriundo do ligante coordenado na forma monodentada está a uma distância Ln–O de 3,903 Å. As distâncias Na–O são 2,522 e 2,972 Å para os átomos de oxigênio do ligante coordenado na forma bidentada assimétrica. As distâncias observadas são compatíveis com as distâncias Ln–OH₂ (2,449 – 2,535 Å) e Ln–O(η¹ e η²) (2,286 – 2,515 Å) de compostos de coordenação com ácido perfluoro-benzoico e íons lantanídeos (KALYAKINA *et. al.*, 2015) e com as distâncias Ln–O para ligantes benzoatos substituídos com halogênios (2,332 – 2,545 Å) (MONTEIRO *et. al.*, 2015).

Tabela 3.4 – Distância de ligação da rede $\text{Na}[\text{Eu}_{0,50}\text{Gd}_{0,50}(\mathbf{1})_3(\text{H}_2\text{O})_4](\mathbf{1})(\text{H}_2\text{O})_2$.

Ln–Ln	6,865	C–O (μ ₂ :η ¹ –η ¹)	1,253; 1,247
Ln–O (η ²)	2,470; 2,682	C–O (η ²)	1,241; 1,260
Ln–O (η ¹)	2,410	C–O (η ¹)	1,258; 1,246
Ln–O (μ ₂ :η ¹ –η ¹)	2,358; 2,422	C–O ⁱ	1,258; 1,246
Ln–OH ₂ O	2,502; 2,402; 2,433; 2,400	Na–O (η ²)	2,313; 2,262
		Na–O (μ ₂ :η ¹ –η ¹)	2,522; 2,972
		Na–OH ₂ O	2,236

ⁱ ligante livre.

Fonte: A autora (2024).

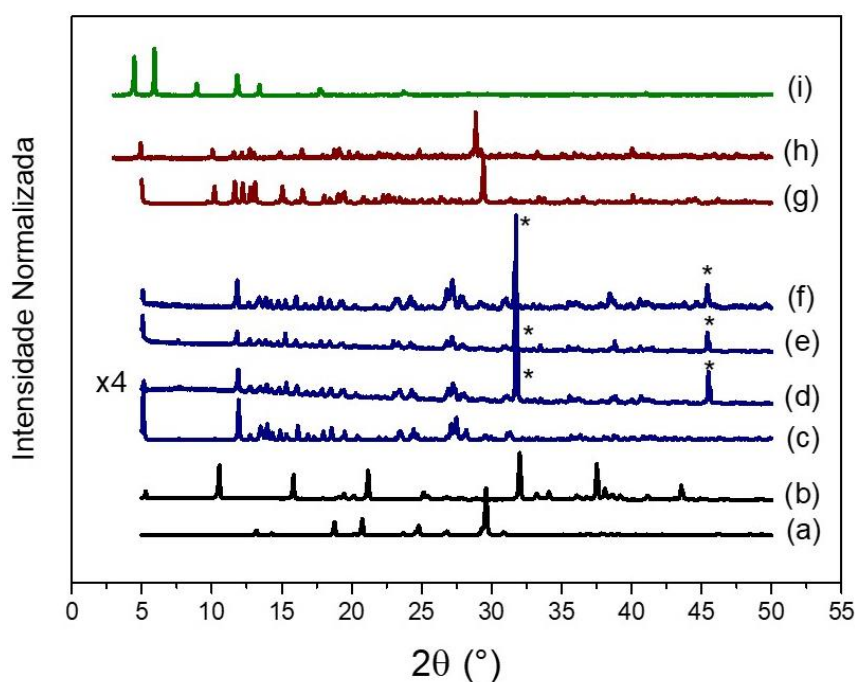
3.1.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X DE PÓ

O DRXP dos compostos de coordenação de európio exibe três padrões de difração distintos (Figura 3.3): (i) o composto obtido em sistema aberto e mecanoquímico com os picos mais intensos estão localizados em 2θ igual a 5,1, 18,7, 16,1, 18,5, 24,4 e 27,4°; (ii) o compoto obtido sob aquecimento em sistema aberto com os mais intensos em 4,9, 10,1, 12,7, 16,4, 18,9, 19,1, 24,8, 28,8, 29,2 e 40,0°; e

(iii) o composto hidrotermal com os picos mais intensos em 4,5, 5,9, 8,9, 11,8, 13,4, 17,7 e 23,7°.

Os complexos de európio obtidos pelo método de agitação em sistema aberto (Figura 3.3e) e pelo método mecanoquímico (Figura 3.3d) são isomorfos a rede $\text{Na}[\text{Ln}(\mathbf{1})_3(\text{H}_2\text{O})_4](\mathbf{1})(\text{H}_2\text{O})_2$ (Figura 3.3c). Essa fase foi denominada **1 η Eu**. A síntese mecanoquímica tem como subproduto o cloreto de sódio, observado no difratograma através de seus picos característicos em 2θ igual a 31,7 e 45,4°. Os picos característicos de H1 (2θ : 18,7, 20,7, 24,7 e 29,6°, Figura 3.3a) não são observados, demonstrando que o ligante é completamente consumido durante a síntese. As reflexões de Bragg características do NaCl também aparecem no perfil de difração do composto obtido em sistema aberto, uma vez que, na etapa de cristalização, houve retardo na remorção da solução sobrenadante, ocasionando a precipitação do cloreto de sódio. O complexo obtido sob aquecimento em sistema aberto (Figura 3.3g) possui mesmo padrão de difração do dímero $[\text{Eu}_2(\mathbf{1})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{O})_2$ (Figura 3.3f), sendo esses isoestruturais. Essa fase foi denominada **1 α Eu**.

Figura 3.3 – DRXP de (a) ácido perfluoro-benzoico (H1) e (b) perfluoro-benzoato de sódio (Na1); (c) simulado para estrutura da rede $\text{Na}[\text{Ln}(\mathbf{1})_3(\text{H}_2\text{O})_4](\mathbf{1})(\text{H}_2\text{O})_2$ e dos compostos obtidos pelos métodos (d) mecanoquímico (intensidade ampliada em quatro vezes), (e) agitação em sistema aberto, (f) cristalização da solução sobrenadante da síntese hidrotermal; (g) simulado para estrutura do dímero $[\text{Eu}_2(\mathbf{1})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{O})_2$ e (h) do composto obtido pelo método de aquecimento em sistema aberto; (i) e do composto obtido pelo método hidrotermal. O asterisco denota os picos característicos do NaCl.



Fonte: A autora (2024).

O complexo hidrotermal (Figura 3.3h), embora tenha sido obtido na forma de pó, apresenta padrão de difração característico de materiais com alta cristalinidade, evidenciado pelos picos de difração estreitos e bem definidos. Os picos de difração abaixo de 10° são indicativo de uma cela unitária grande e a presença de poucos picos é característico de uma simetria elevada. O sólido formado é insolúvel em água e em solventes orgânicos, como acetona, metanol, etanol, diferentemente das fases **1 η Eu** e **1 α Eu** que são solúveis em água. Em comparação com os perfis de difração dos demais compostos de coordenação baseados no ligante perfluoro-benzoato e íons lantanídeos descritos na literatura (UTOCHNIKOVA *et. al.*, 2019; KALYAKINA *et. al.*, 2017 e 2015), vê-se a obtenção de uma nova fase com estrutura ainda desconhecida. Essa nova estrutura foi denominada **10Eu**. A síntese hidrotermal resulta na formação de precipitado em pequena quantidade, aproximadamente 50 mg. Visto que a reação de complexação é incompleta durante a etapa hidrotermal, a solução sobrenadante foi mantida sob repouso a temperatura ambiente, onde ocorreu a formação de cristais, esses exibem estrutura compatível com **1 η Eu** (Figura 3.3f).

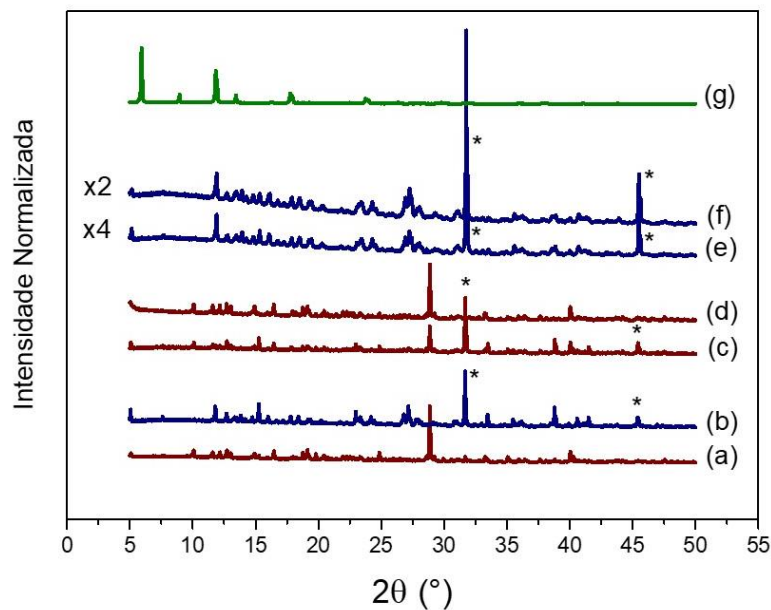
A síntese das fases **1 α Eu**, **1 η Eu** e **10Eu** através dos métodos de aquecimento em sistema aberto, mecanoquímico e hidrotermal, respectivamente, foram reproduzíveis (Figura 3.4). A síntese hidrotermal foi realizada em duplicata para que houvesse quantidade suficiente para análise de DRXP e, por apresentar poucos picos de difração, fica evidente que o produto das duas sínteses levaram a formação da mesma fase. Por outro lado, a síntese em sistema aberto não foi reproduzível, onde ora houve a formação de **1 α Eu** ora a formação de **1 η Eu**, porém, não foi identificado mistura de fases.

A fim de avaliar a redução do tempo de cristalização das sínteses em solução foram realizados ensaios em volume reduzido (3 mL). De fato, as sínteses levaram a formação de pequenos cristais após apenas alguns minutos de reação, mas os resultados de DRXP demonstraram que um sistema mais concentrado leva a formação de mistura de fases (Figura 3.5). A precipitação em sistema aberto forma preferencialmente de **1 α Eu**, mas essa ocorre em meio a precipitação de Na**1**. A cristalização a baixa temperatura⁷ foi mais lenta, com tempo muito superior a 90 dias, e levou a formação das fases **1 α Eu** e **1 η Eu**. A cristalização sob aquecimento também são observadas as fases **1 α Eu** e **1 η Eu** e outras possíveis fases/impurezas (2θ : 15,3,

⁷ Ensaio foi submetido a cristalização num refrigerador, a temperatura média de 4 °C.

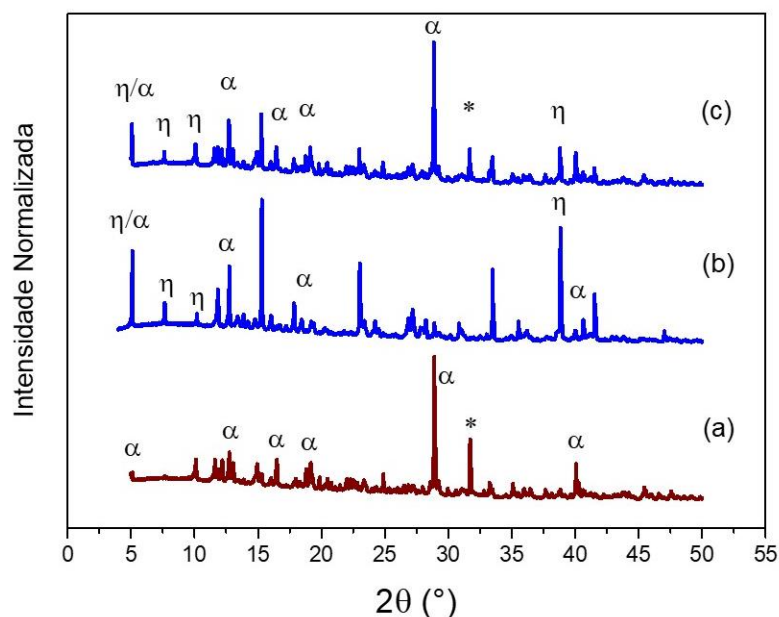
23,0 e 33,5°). SHMELEV *et. al.* (2020) descreveram a transição entre uma estrutura monomérica para uma estrutura polimérica no perfluoro-benzoato heterometálico CdTb devido o aumento da temperatura. Assim, é possível que o aquecimento leve a formação de outras estruturas.

Figura 3.4 – DRXP dos ensaios de reprodução dos métodos (a-b) agitação em sistema aberto, (c-d) aquecimento em sistema aberto, (e-f) mecanoquímico e (g) hidrotermal.



Fonte: A autora (2024).

Figura 3.5 – DRXP dos ensaios em volume reduzido (à direita) utilizando os métodos de cristalização (a) em sistema aberto, (b) sob aquecimento e (c) a baixa temperatura.

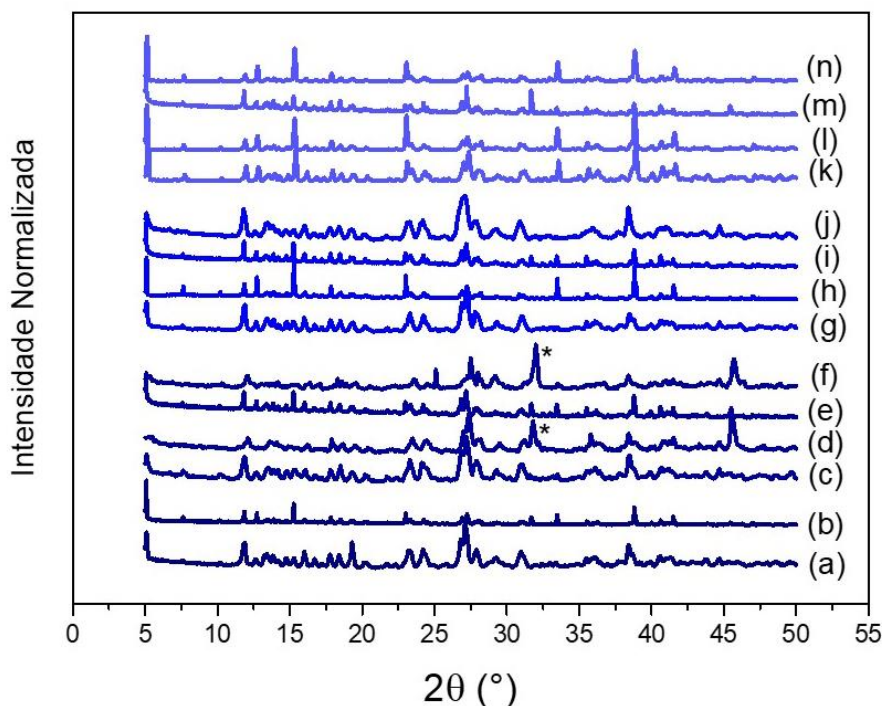


Fonte: A autora (2024).

Embora a complexação com íons európio pelo método de aquecimento em sistema aberto tenha levado a formação do dímero **1 α Eu**, a complexação com íons gadolínio e térbio (Figura 3.6a-b, respectivamente) levou a formação de redes isomorfas a **1 η Eu**. Assim como a mistura de íons metálicos levou a formação de redes heterometálicas **1 η Eu_xGd_{1-x}** (Figura 3.6c-f) **1 η Eu_xTb_{1-x}** (Figura 3.6g-j) e **1 η Tb_xGd_{1-x}** (Figura 3.6k-n), com x igual a 0,05, 0,25, 0,50 e 0,75⁸. Esse resultado pode ser uma evidência do efeito da contração lantanídica, onde a presença dos íons menores deve induzir a formação da rede **1 η Ln** e os íons európio devem ser incoorporados a estrutura durante a etapa de crescimento da rede. As redes foram sintetizadas no sistema mais diluído (10 mL de água) e foram obtidas em única fase, com exceção de **1 η Eu_{0,25}Gd_{0,75}** e **1 η Eu_{0,75}Gd_{0,25}** que apresentam um pico de difração em 32,0° indicando a presença de perfluoro-benzoato de sódio (Na1) e outro pico em 45,5°, não sendo observado de mistura de fases com outros perfluoro-benzoatos de lantanídeos.

Figura 3.6 – DRXP das redes homo- (a) **1 η Gd** e (b) **1 η Tb** e heterometálicas (c–f) **1 η Eu_xGd_{1-x}**, (g–j) **1 η Eu_xTb_{1-x}** e (l–m) **1 η Tb_xGd_{1-x}**, com x igual a 0,05, 0,25, 0,50 e 0,75 (de baixo para cima, respectivamente), obtidas pelo método de aquecimento em sistema aberto.

O asterisco denota o pico de difração do Na1.

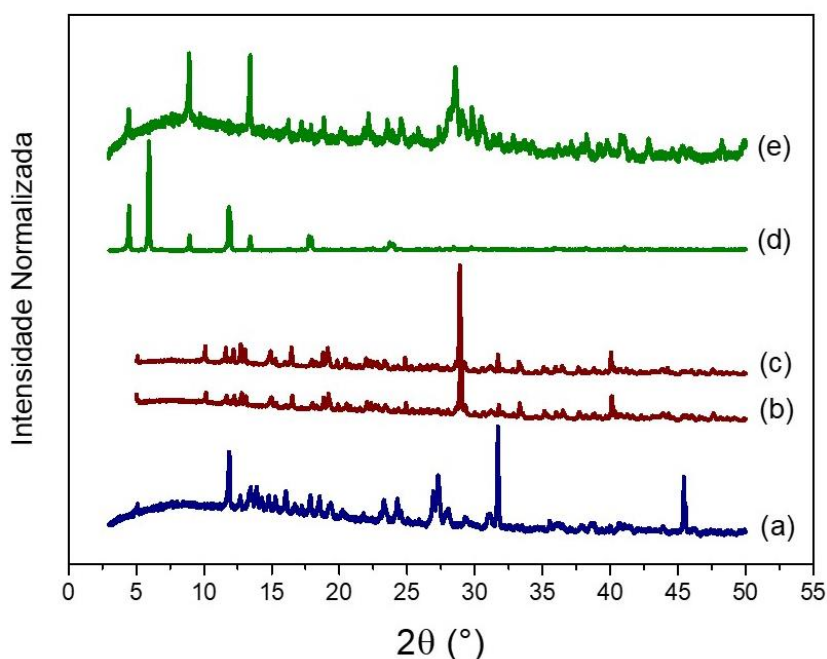


Fonte: A autora (2024).

⁸Na denominação **1 η Ln_xLn'_{1-x}** os valores de “x” corresponde a quantidade em mmols adicionado na etapa de síntese, onde esses valores não corresponde a quantidade real dos íons metálicos incorporados na estrutura das redes. Essa consideração também é válida para a nomenclatura **1 α Eu_{0,50}Gd_{0,50}** e **1 α Eu_{0,50}Tb_{0,50}** que será relatada a seguir.

Visto a variação estrutural ocasionada pela mudança do íon lantanídeo foram realizados ensaios com íons gadolínio e térbio para os demais métodos de síntese. Pelo método mecanoquímico foi obtida a rede **1 η Tb** (Figura 3.7a). Esse resultado é bastante interessante, pois evidencia o potencial do método mecanoquímico para síntese de redes sem variação estrutural com a mudança do precursor metálico. O método de agitação em sistema aberto não demonstrou seletividade para formação da rede **1 η Ln** ou do dímero **1 α Ln** na complexação com íons európio, como visto anteriormente, mas, em ensaios na presença de íons gadolínio ou térbio houve a formação dos respectivos dímeros heterometálicos **1 α Eu_{0,50}Gd_{0,50}** e **1 α Eu_{0,50}Tb_{0,50}** (Figura 3.7b-c). Esses foram obtidos em fase pura. Pelo método hidrotermal foi obtido um complexo de gadolínio isomorfo ao complexo de európio (**10Eu**), denominado **10Gd** (Figura 3.7d) e um complexo de térbio com perfil de difração distinto, denominado **10'Tb** (Figura 3.7e). Ambos foram obtidos na forma de pó, onde **10Gd** exibe a mesma cristalinidade observa no complexo hidrotermal de európio e **10'Tb** exibe mais picos de difração e esses são mais alargado, caracterizando que o complexo de térbio é mais amorfo e deve ocorrer em meio a mistura de fases.

Figura 3.7 – DRXP de (a) **1 η Tb** obtido pelo método mecanoquímico, (b) **1 α Eu_{0,50}Gd_{0,50}** e (c) **1 α Eu_{0,50}Tb_{0,50}** obtidos pelo método de agitação em sistema aberto e (d) **10Gd** e (e) **10'Tb** obtitos pelo método hidrotermal.



Fonte: A autora (2024).

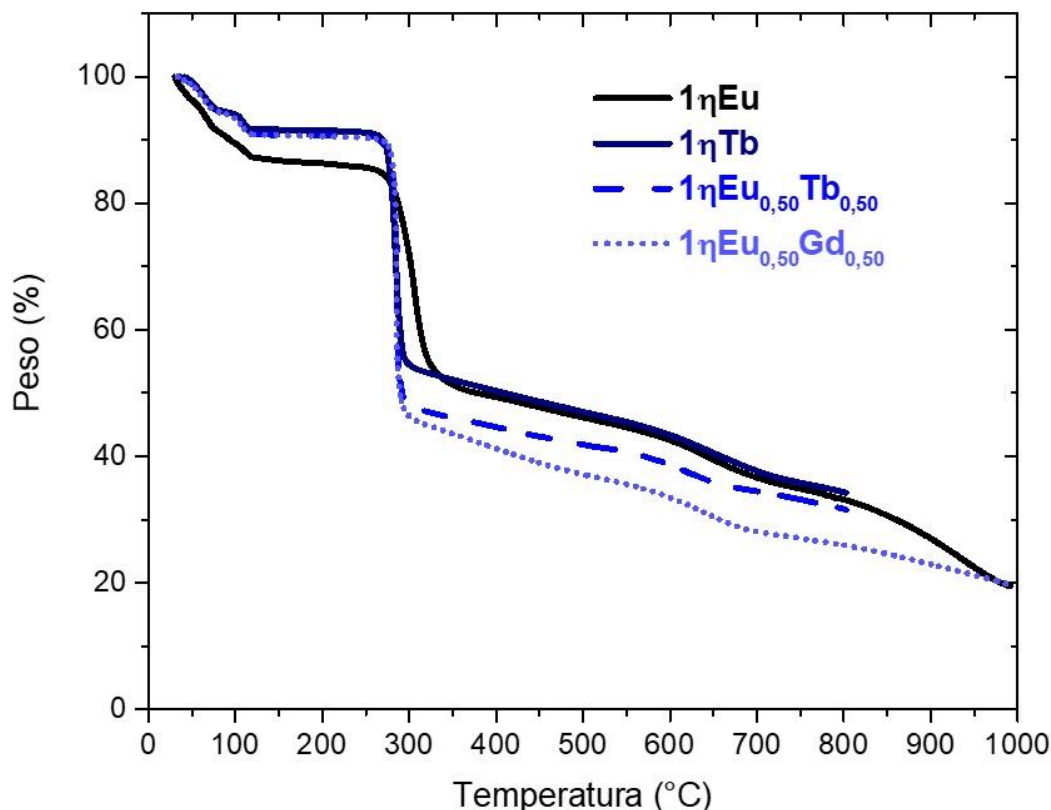
Em resumo, o método de aquecimento em sistema aberto se mostrou eficiente para síntese do dímero $[\text{Eu}_2(\mathbf{1})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{O})_2$ (**1αEu**), bem como redes $\text{Na}[\text{Ln}(\mathbf{1})_3(\text{H}_2\text{O})_4](\mathbf{1})(\text{H}_2\text{O})_2$ (**1ηLn**) para complexação com íons gadolínio e térbio e mistos contendo esses íons. O método é reprodutível, envolve apenas duas etapas (aquecimento e cristalização), utiliza água como solvente, o produto é cristalino e obtido em única fase. Essas condições são mais simples e “verdes” em comparação com o protocolo descrito na literatura para síntese de dímeros $[\text{Ln}_2(\mathbf{1})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{O})_2$ (KALYAKINA *et. al.*, 2015), que envolve várias etapas, com uso de solvente orgânico e com formação de mistura de fases. O método mecanoquímico também se mostrou promissor para formação das redes $\text{Na}[\text{Ln}(\mathbf{1})_3(\text{H}_2\text{O})_4](\mathbf{1})(\text{H}_2\text{O})_2$, tendo sido obtidas redes de európio e térbio. O método mecanoquímico é bastante vantajoso, pois a síntese é quantitativa, ocorre em uma única etapa, em tempo reduzido, a moagem é assistida por água em quantidade equimolar e o subproduto da reação é o cloreto de sódio, um sal inerte. A não formação de misturas de fases é um aspecto bastante interessante para as metodologias aqui propostas, pois é relatado que compostos de coordenação baseados em ligantes fluoro-benzatos raramente se formam na fase pura (UTOCHNIKOVA *et. al.*, 2019; KALYAKINA *et. al.*, 2017). Por fim, a aplicação do método hidrotermal levou a formação de novas estruturas, tendo sido identificado dois perfis de difração distintos, um para os complexos de európio e gadolínio (**10Eu** e **10Gd**) e outro para o complexo de térbio (**10Tb**).

Dando continuidade ao estudo, a estabilidade térmica de redes **1ηLn** foi investigada através de análises termogravimétricas, bem como, a identificação dos principais grupos funcionais do ligante através de análises por Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho para amostras de redes **1ηLn** e de complexos hidrotermais (**10Ln**).

3.1.3. ANÁLISES TÉRMICAS

A rede **1ηEu** tem ponto de fusão em 239 °C e o dímero **1αEu** em 270 °C. O complexo hidrotermal **10Eu** é estável até 350 °C, a partir dessa temperatura ocorre a degradação térmica do material. Essa elevada estabilidade de **10Eu** pode ser correlacionada com o fato desse ser insolúvel em água, enquanto **1ηEu** e **1αEu** são altamente solúveis em água. As curvas termogravimétricas também foram adquiridas para as redes **1ηLn** e estão exibidas na Figura 3.8.

Figura 3.8 – Curva de decomposição térmica de $1\eta\text{Eu}$, $1\eta\text{Tb}$, $1\eta\text{Eu}_{0,50}\text{Gd}_{0,50}$ e $1\eta\text{Eu}_{0,50}\text{Tb}_{0,50}$.



Fonte: A autora (2024).

As redes exibem uma redução de cerca de 10% de massa no intervalo de 25 a 115 °C, onde são observados eventos que correspondem as perdas gradativas de moléculas de águas coordenadas e não coordenadas. No intervalo de 275 a 295 °C há uma perda de massa de, aproximadamente, 33% para $1\eta\text{Eu}$, 35% para $1\eta\text{Tb}$ e 43% para $1\eta\text{Eu}_{0,50}\text{Gd}_{0,50}$ e $1\eta\text{Eu}_{0,50}\text{Tb}_{0,50}$, que está associada a decomposição da parte orgânica.

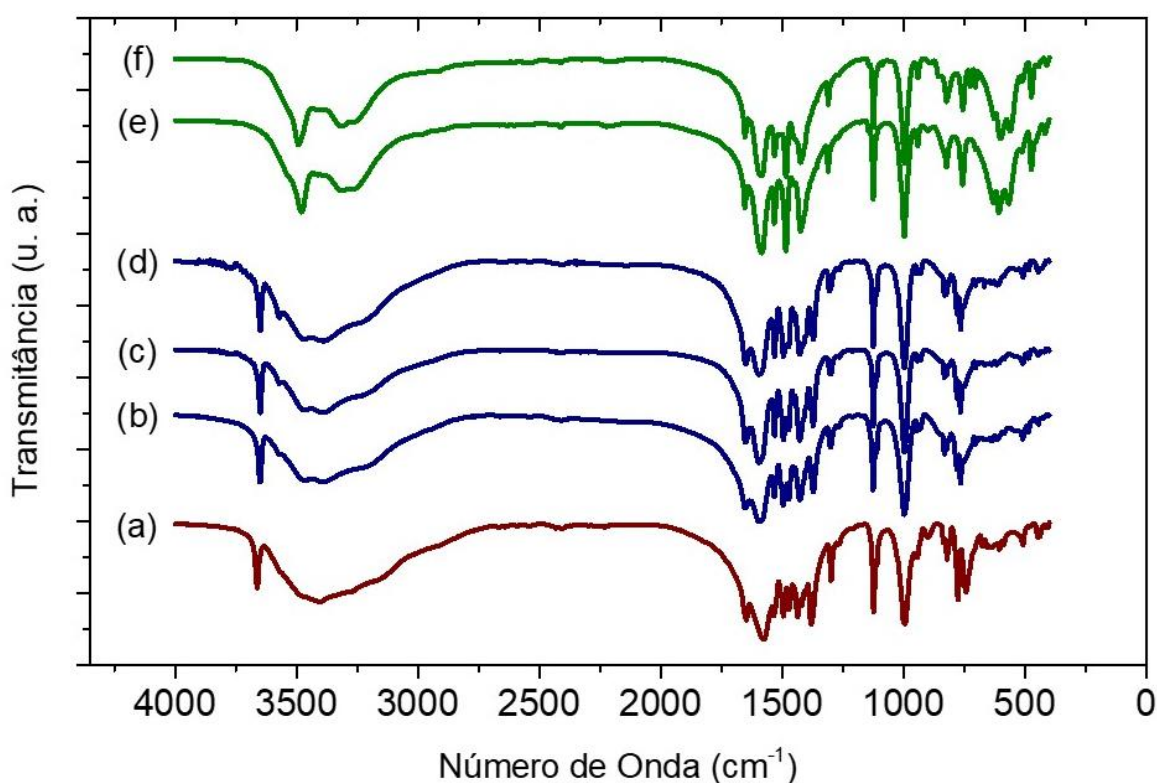
Esses resultados demonstram que os materiais obtidos são promissores para aplicações como termômetro, como exemplo, pois esses são termicamente estáveis.

3.1.4 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

A Figura 3.9 exibe os espectros vibracionais na região do infravermelho de $1\alpha\text{Eu}$, $1\eta\text{Ln}$ (Ln: Tb, $\text{Eu}_{0,50}\text{Gd}_{0,50}$ e $\text{Eu}_{0,50}\text{Tb}_{0,50}$), $1\theta\text{Eu}$ e $1\theta\text{Tb}$. Todos os complexos exibem bandas atribuídas ao estiramento C=C aromático, ao estiramento da ligação

C–F e à vibração O–H fora do plano observadas em, aproximadamente, 1.500 cm^{-1} , 1.120 cm^{-1} e 990 cm^{-1} , respectivamente. A banda em torno de 1.650 cm^{-1} é atribuída ao estiramento C=O e indica a presença de ligante não coordenado para **10'Tb**, **1ηEu_{0,50}Gd_{0,50}** e **1ηEu_{0,50}Tb_{0,50}**. Esse dado é condizente com a estrutura da rede **1ηLn**. As bandas largas e de baixa intensidade entre 3.500 e 3.000 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento O–H e indicam a presença de moléculas de água. Essa é mais pronunciada em **1αEu**, provavelmente devido a presença de um maior número de moléculas de água na estrutura. As bandas entre 1.600 e 1.530 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento antissimétrico e em aproximadamente 1.430 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento simétrico do grupo carboxilato.

Figura 3.9 – Espectros vibracionais na região do infravermelho de (a) **1αEu**, (b) **1ηTb**, (c) **1ηEu_{0,50}Tb_{0,50}**, (d) **1ηEu_{0,50}Gd_{0,50}**, (e) **10'Tb** e (f) **10Eu**.



Fonte: A autora (2024).

Avaliando o modo de coordenação do grupo carboxilato (NAKAMOTO, 2009), sendo Δ a diferença entre os estiramentos antissimétrico e simétrico ($\nu_a - \nu_s$), é inferido o modo monodentado quando Δ do complexo é muito maior que Δ do ligante, bidentada quelato quando Δ do complexo é muito menor que Δ do ligante e bidentada

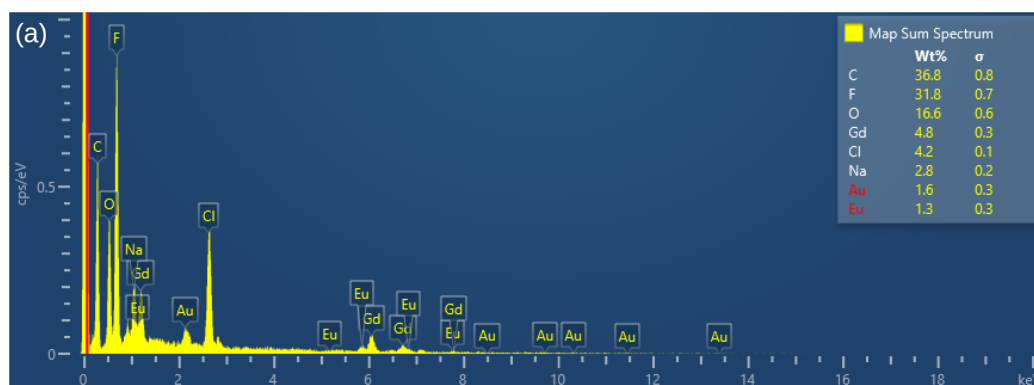
ponte quando Δ do complexo é próximo do Δ do ligante (NAKAMOTO, 2009). Portanto, calculados os valores de Δ^9 , foram inferidos os modos de coordenação bidentado quelato e bidentado ponte. Esses modos de coordenação estão presentes nas estruturas de **1 α Ln** e **1 η Ln** e, embora não sejam conhecidas as estruturas dos complexos hidrotermais, é esperado que **10Eu** e **10'Tb** também apresentem os dois modos de coordenação.

Ainda na análise estrutural, amostras das redes heterométicas **1 η Eu_xGd_{1-x}** e **1 η Eu_xTb_{1-x}** foram analisadas por Espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia (do inglês *X-Ray Energy Dispersive Spectroscopy* ou EDS) e por Espectroscopia de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (do inglês *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry* ou ICP-OES).

3.1.5 ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO EM ENERGIA (EDS)

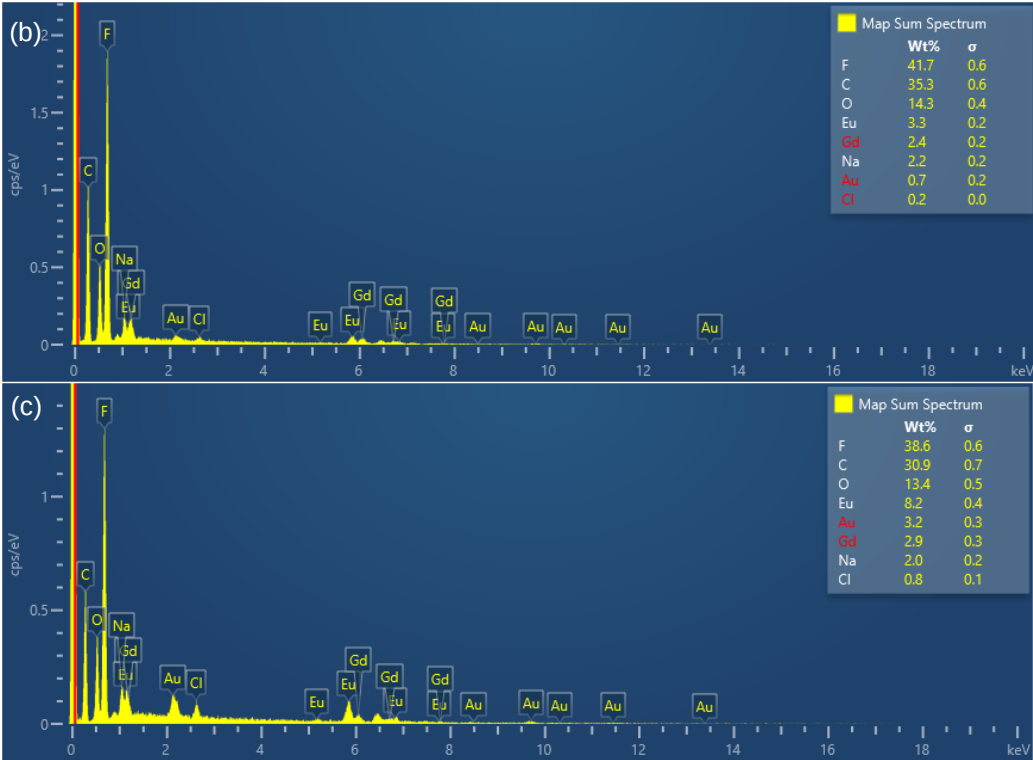
Os espectros de EDS das amostras das redes **1 η Eu_xGd_{1-x}** (Figura 3.10) exibem picos do európio e gadolínio, demonstrando que ambos os íons estão presentes na estrutura da rede. A proporção Eu:Gd detectadas no EDS é próxima da utilizada na síntese para **1 η Eu_{0,75}Gd_{0,25}**, a saber, 0,74:0,26. As outras redes exibem variação de cerca de 15% (0,21:0,79 para **1 η Eu_{0,25}Gd_{0,75}** e 0,58:0,42 para **1 η Eu_{0,50}Gd_{0,50}**). A distribuição dos elementos ocorre por toda microrregião analisada, com áreas com maior concentração e áreas com menor concentração, como pode ser observado nas imagens da Figura 3.11.

Figura 3.10 – Perfil de EDS de (a) **1 η Eu_{0,25}Gd_{0,75}** (continua).



⁹ Δ : 156 e 115 para **1 α Eu**; 169 e 105 para **1 η Tb**; 170 e 104 para **1 η Eu_{0,50}Gd_{0,50}**; 167 e 104 para **1 η Eu_{0,50}Tb_{0,50}**; 161 e 107 para **10Eu**; 159 e 107 para **10'Tb**; Δ do ligante "livre" (**Na1**): 214 e 138.

Figura 3.9 (continuação) – Perfil de EDS de (b) $1\eta\text{Eu}_{0,50}\text{Gd}_{0,50}$ e (c) $1\eta\text{Eu}_{0,75}\text{Gd}_{0,25}$.



Fonte: Dados da pesquisa (2024).

Figura 3.11 – Mapa de distribuição dos elementos európio (à esquerda) e gadolínio (à direita) para (a) $1\eta\text{Eu}_{0,25}\text{Gd}_{0,75}$ (continua).

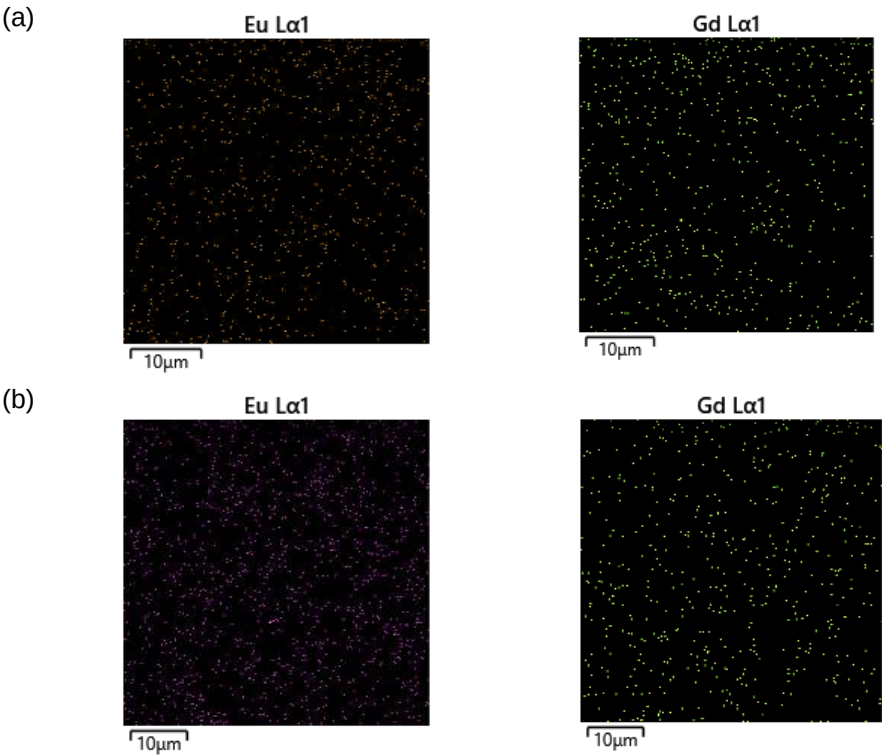
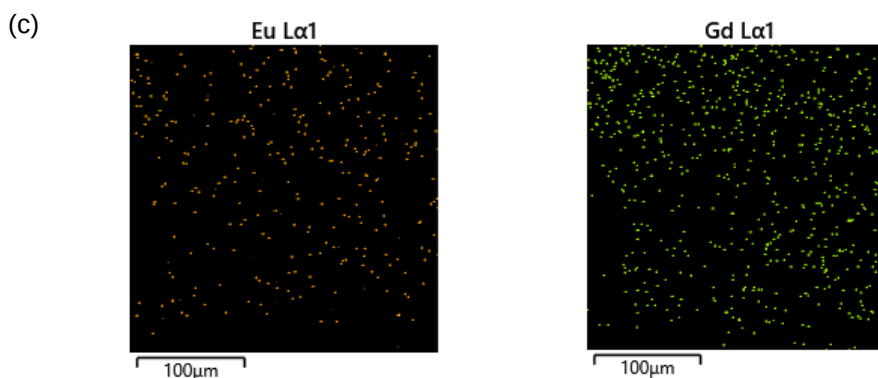


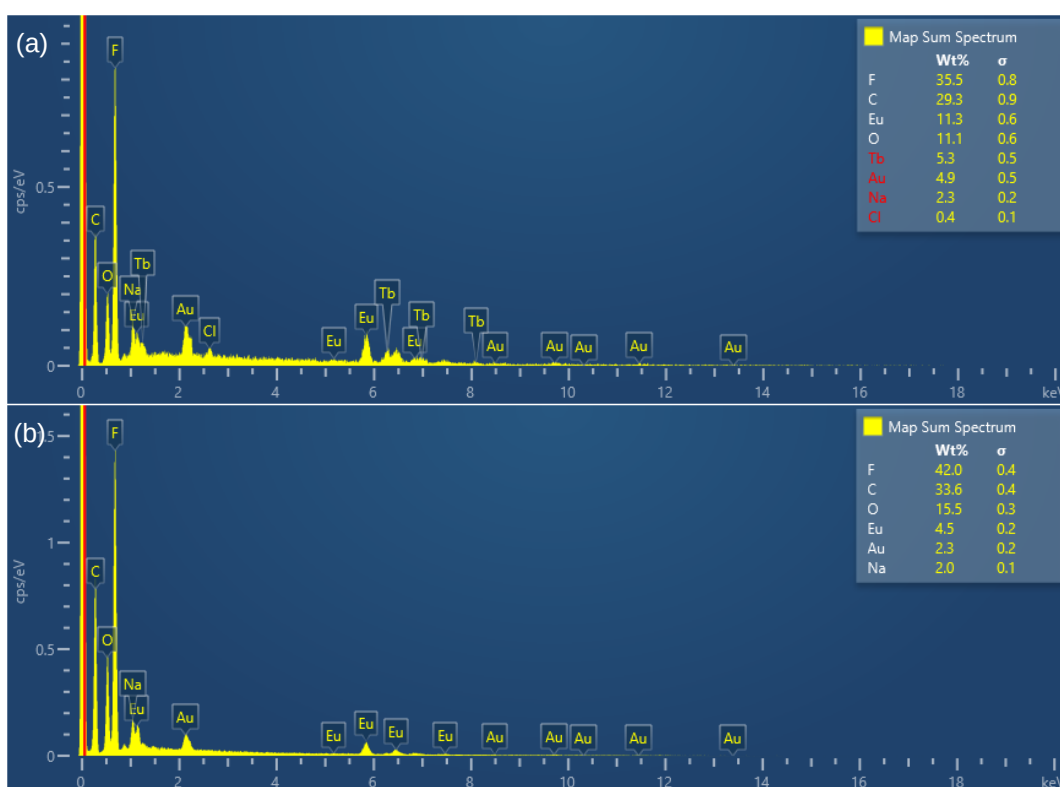
Figura 3.11 (continuação) – Mapa de distribuição dos elementos európio (à esquerda) e gadolínio (à direita) para (c) $1\eta\text{Eu}_{0,75}\text{Gd}_{0,25}$.



Fonte: Dados da pesquisa (2024).

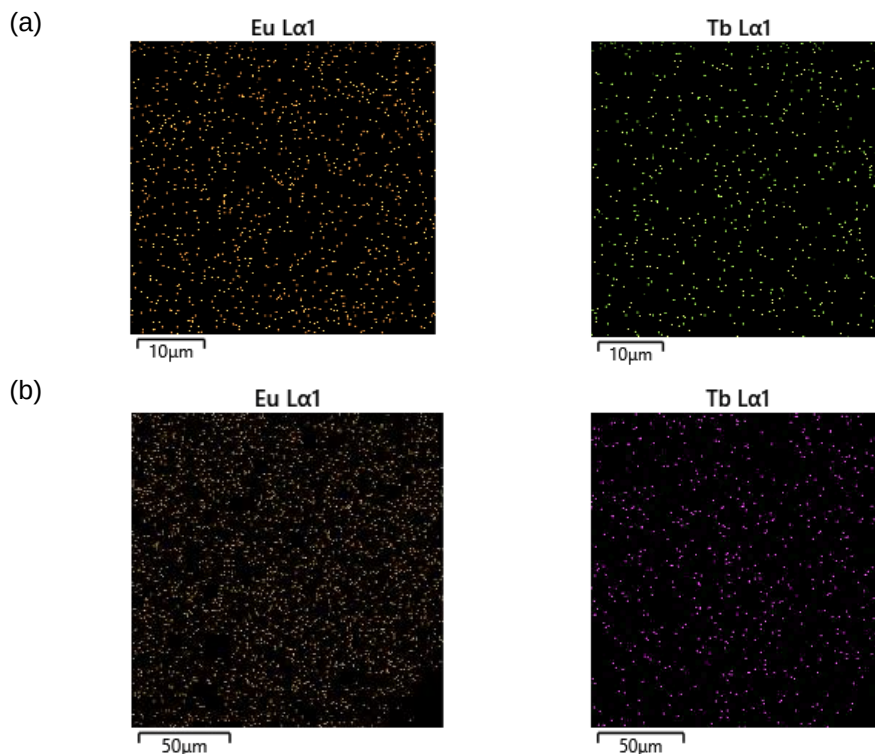
A rede $1\eta\text{Eu}_{0,50}\text{Tb}_{0,50}$ (Figura 3.12a) exibe picos do európio e térbio. A proporção detectada é de 0,68:0,35 (Eu:Tb), representando uma variação de 36% em comparação com a proporção dos precursores metálicos utilizados na síntese. Para $1\eta\text{Eu}_{0,75}\text{Tb}_{0,25}$ apenas o európio foi quantificável pela técnica (Figura 3.12b). No mapa de distribuição do európio e térbio (Figura 3.13) é visto que ambos ocupam toda a microregião analisada, com áreas com maior concentração e áreas com menor concentração para cada elemento.

Figura 3.12 – Perfil de EDS de (a) $1\eta\text{Eu}_{0,50}\text{Tb}_{0,50}$ e (b) $1\eta\text{Eu}_{0,75}\text{Tb}_{0,25}$.



Fonte: Dados da pesquisa (2024).

Figura 3.13 – Mapa de distribuição dos elementos európio (à esquerda) e térbio (à direita) para (a) $1\eta\text{Eu}_{0,50}\text{Tb}_{0,50}$ e (b) $1\eta\text{Eu}_{0,75}\text{Tb}_{0,25}$.



Fonte: Dados da pesquisa (2024).

Deste modo, vê-se que a incorporação dos elementos ocorre de forma uniforme em escala micrométrica, onde os diferentes íons metálicos são observado por toda área analisada. É possível inferir que os íons európio incorporam preferencialmente durante o crescimento da rede de európio:térbio, mas, a fim de obter dados quantitativos da composição das redes, foi utilizada a técnica de espectroscopia de emissão atômica para determinação da razão molar Eu:Tb para as redes $1\eta\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}$, bem como a razão molar Eu:Gd para as redes $1\eta\text{Eu}_x\text{Gd}_{1-x}$.

3.1.6 ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ATÔMICA (ICP-OES)

A razão molar entre íons lantanídeos foi investigada por Espectroscopia de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (do inglês *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry* ou ICP-OES). Essas estão resuminadas na Tabela 3.5. As razões molares das redes $1\eta\text{Eu}_x\text{Gd}_{1-x}$ são próximas das proporções utilizadas nas sínteses e compatíveis com os resultados de EDS. A razão molar das redes $1\eta\text{Eu}_{0,50}\text{Tb}_{0,50}$ e $1\eta\text{Eu}_{0,75}\text{Tb}_{0,25}$ (0,59:0,41 e 0,88:0,12, respectivamente) evidencia a incoorporação preferencial dos íons európio na estrutura da rede durante

o crescimento do cristal. Na rede **1 η Eu_{0,75}Tb_{0,25}** se observa que apenas 50% da massa de térbio utilizada na síntese é incorporada a estrutura da rede.

Tabela 3.5 – Concentração dos íons lantanídeos em amostras de redes **1 η Eu_xGd_{1-x}** e **1 η Eu_xTb_{1-x}** obtidas por medidas de ICP-OES.

Amostra	1ηEu_{0,25}Gd_{0,75}		1ηEu_{0,50}Gd_{0,50}		1ηEu_{0,75}Gd_{0,25}	
Elemento	Eu	Gd	Eu	Gd	Eu	Gd
[] (mg/L)	1,058	4,033	7,401	7,045	2,919	1,080
(mol/L)	0,007	0,0256	0,0487	0,0448	0,0192	0,0069
Razão Molar	0,21	0,78	0,52	0,48	0,74	0,26
Amostra	1ηEu_{0,50}Tb_{0,50}		1ηEu_{0,75}Tb_{0,25}			
Elemento	Eu	Tb	Eu	Tb		
[] (mg/L)	1,662	1,207	9,299	1,342		
(mol/L)	0,0109	0,0076	0,0612	0,0084		
Razão Molar	0,59	0,41	0,88	0,12		

Fonte: A autora (2024).

3.2 ESTUDO ESPECTROSCÓPICO DE LUMINESCÊNCIA

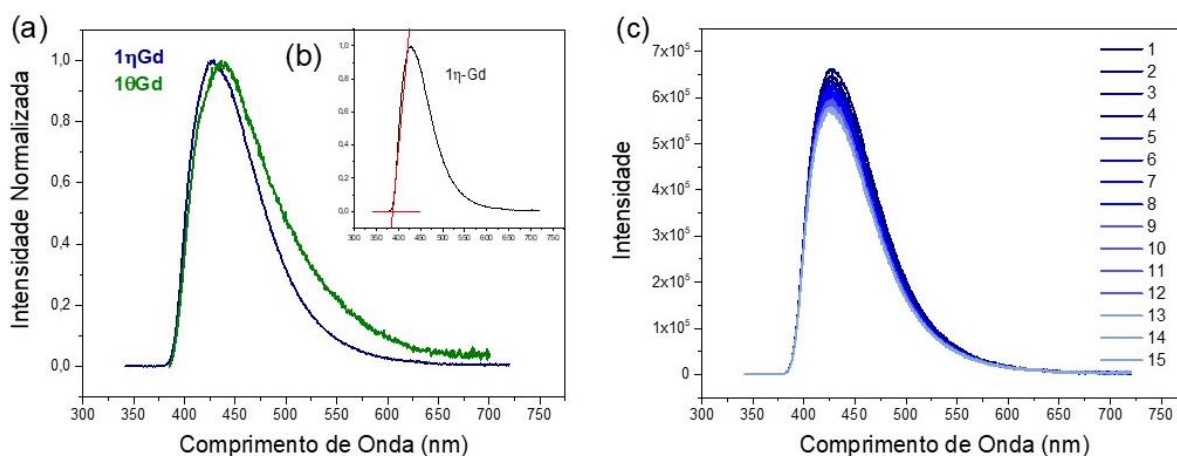
O estudo das propriedades fotofísicas dos perfluoro-benzoatos de lantanídeo consistiu na análise dos espectros de excitação e de emissão e das curvas de decaimento do nível emissor das redes **1 η Ln** (Ln: Eu, Gd, Tb, Eu_xGd_{x-1}, Eu_xTb_{x-1} e Tb_xGd_{x-1}, com x igual 0,05, 0,25, 0,50 e 0,75), dos dímeros **1 α Ln** (Ln: Eu, Eu_{0,50}Gd_{0,50} e Eu_{0,50}Tb_{0,50}) e fase **1 θ Ln** (Ln: Eu e Tb). As medidas foram realizadas no estado sólido e em temperatura ambiente.

3.2.1 ESTADO TRIPLETO

O espectro de emissão da rede **1 η Gd** (Figura 3.14a) exibe a banda de fosforescência do ligante, com máximo centrado em 429 nm (23.310 cm⁻¹). O valor do nível singleto S₁ foi estimando em 387 nm (25.840 cm⁻¹) a partir do menor comprimento de onda da banda de emissão, foi tomado a partir da extrapolação das retas da linha de base e da inclinação da banda (Figura 3.14b). A aquisição de espectros de emissão obtidos em sequência (Figura 3.14c) indicaram uma diminuição gradativa da banda de fluorescência. Esses foram obtidos mantendo as mesma condições de análise (comprimento de onda de excitação, das larguras das fendas de emissão e excitação, tempo de aquisição e incremento). Essa diminuição foi melhor observada através da integração das áreas de cada espectro. Os valores calculados

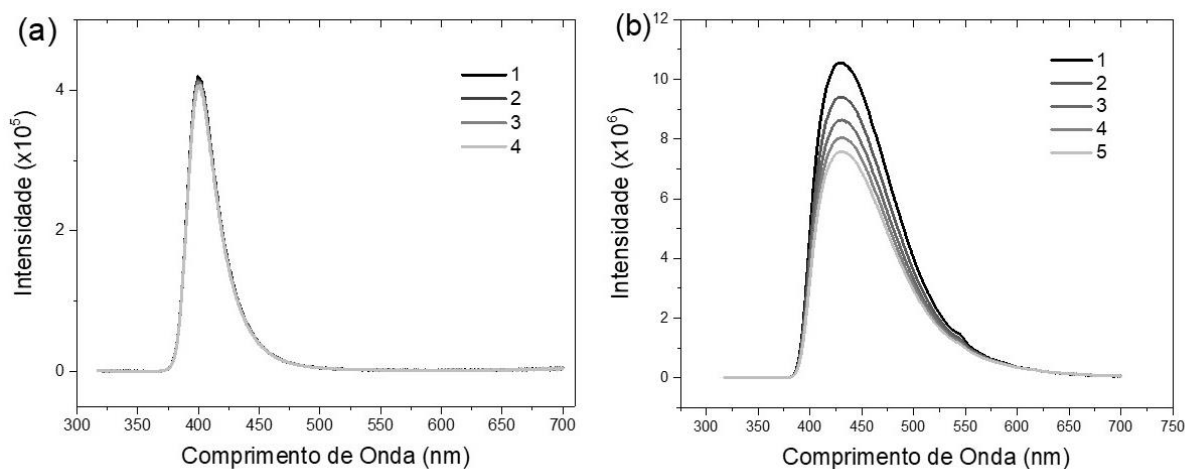
para as áreas estão apresentados na Tabela 3.6, onde se observa um decréscimo de 15,55% entre a primeira medida e a décima quinta reprodução. O perfluoro-benzoato de sódio também apresenta uma diminuição da intensidade da banda centrada em aproximadamente 424 nm (Figura 3.15b) e uma redução de cerca de 27% de área integrada (Tabela 3.7). Esse comportamento é bem mais sutil para o ácido perfluoro-benzoico (Figura 3.15a).

Figura 3.14 – Espectros de fosforescência de (a) **1 η Gd** e **1 θ Gd**, com comprimento de onda de excitação fixado em 317 e 368 nm, respectivamente, (b) determinação do menor comprimento de onda da banda de fosforescência de **1 η Gd**, e (c) espectros de emissão de **1 η Gd** obtidos em sequência.



Fonte: A autora (2024).

Figura 3.15 – Espectros de emissão de (a) **H1** e (b) **Na1** obtidos em sequência e com comprimento de onda de excitação fixado em 302 nm.



Fonte: A autora (2024).

Tabela 3.6 – Área da banda de fosforescência da rede **1ηGd**.

Ensaio ⁱ	Área ⁱⁱ	% ⁱⁱⁱ	Ensaio ⁱ	Área ⁱⁱ	% ⁱⁱⁱ	Ensaio ⁱ	Área ⁱⁱ	% ⁱⁱⁱ
0	681.548,35	100,0	6	615.813,82	90,36	12	583.860,77	85,67
1	661.426,25	97,05	7	609.074,49	89,37	13	578.886,76	84,94
2	648.558,38	95,16	8	603.693,09	88,58	14	577.490,17	84,73
3	637.360,11	93,52	9	596.803,26	87,56	15	575.579,78	84,45
4	629.857,64	92,42	10	592.992,61	87,01			
5	622.712,45	91,37	11	590.248,88	86,60			

ⁱ Ensaios realizados mantendo os parâmetros de análise, como λ_{exc} , largura das fendas de emissão e excitação, tempo de aquisição e incremento, em que o “Ensaio 0” corresponde a primeira análise e o “Ensaio 15” a última análise realizada; ⁱⁱ Área matemática do espectro de emissão; ⁱⁱⁱ Porcentagem da área do espectro de emissão com relação a área do “Ensaio 0”.

Fonte: A autora (2024).

Tabela 3.7 – Área da banda de fosforescência de **H1** e **Na1**.

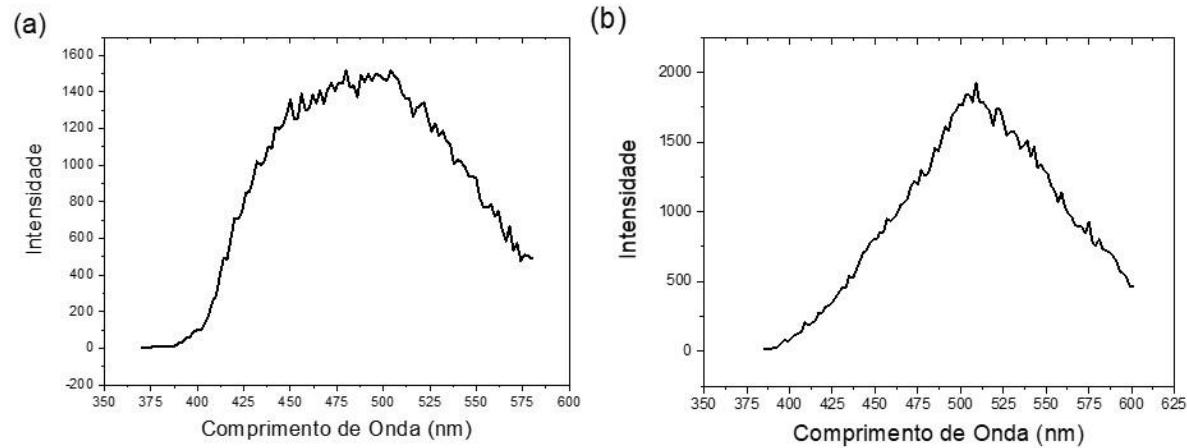
H1			Na1		
Ensaio ⁱ	Área ⁱⁱ	% ⁱⁱⁱ	Ensaio ⁱ	Área ⁱⁱ	% ⁱⁱⁱ
1	150,114	100%	1	1006,468	100%
2	148,743	99,1%	2	900,977	89,5%
3	147,889	98,5%	3	829,897	82,4%
4	146,109	97,3%	4	777,003	77,2%
			5	734,218	72,9%

ⁱ Ensaios realizados mantendo os parâmetros de análise (λ_{exc} , largura das fendas, tempo de aquisição e incremento); ⁱⁱ Área matemática do espectro de emissão; ⁱⁱⁱ Porcentagem da área do espectro de emissão com relação a área do “Ensaio 1”.

Fonte: A autora (2024).

Os espectros resolvidos no tempo foram obtidos para estimativa do nível tripleto, esses estão ilustrados na Figura 3.16. A banda de emissão de **1ηGd** após um atraso de 0,05 ms apresenta um deslocamento para 491 nm (20.365 cm⁻¹). Esse valor é próximo do observado para o nível tripleto de **1δGd**, estimado em 490 nm (20.365 cm⁻¹) (KALYAKINA *et. al.*, 2015).

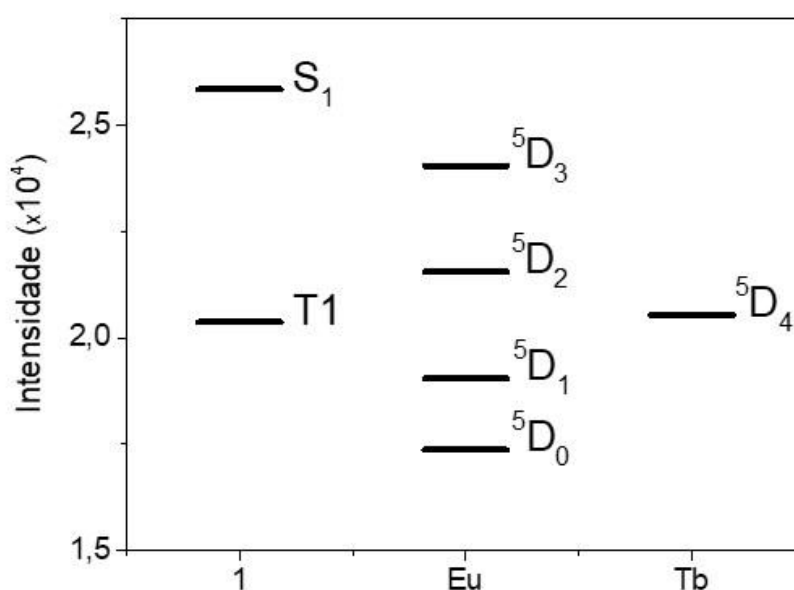
Figura 3.16 – Espectros emissão de (a) **1ηGd** e (b) **1δGd** com comprimento de onda de excitação fixado em 317 nm e 368 nm, respectivamente, obtidos com atraso de 0,05 ms na detecção do sinal.



Fonte: A autora (2024).

A Figura 3.17 ilustra o diagrama simplificado do nível tripleto do ligante e níveis emissores do íon európio e térbio. A transferência de energia ligante-metal é favorecida quando o nível tripleto do ligante (T_1) e o nível emissor do metal estão entre 2.500 e 4.000 cm^{-1} para o íon európio e entre 2.500 e 4.500 cm^{-1} para o íon térbio (RAMYA *et. al.*, 2010). O nível T_1 está a cerca de 3.000 cm^{-1} acima do nível 5D_0 (Eu). A proximidade do nível T_1 do nível 5D_4 do íon térbio, $\Delta E < 170 \text{ cm}^{-1}$, pode favorecer processos de retro-transferência.

Figura 3.17 – Diagrama simplificado com os níveis tripleto de H1 e níveis 5D_0 e 5D_1 (Eu) e 5D_4 (Tb).

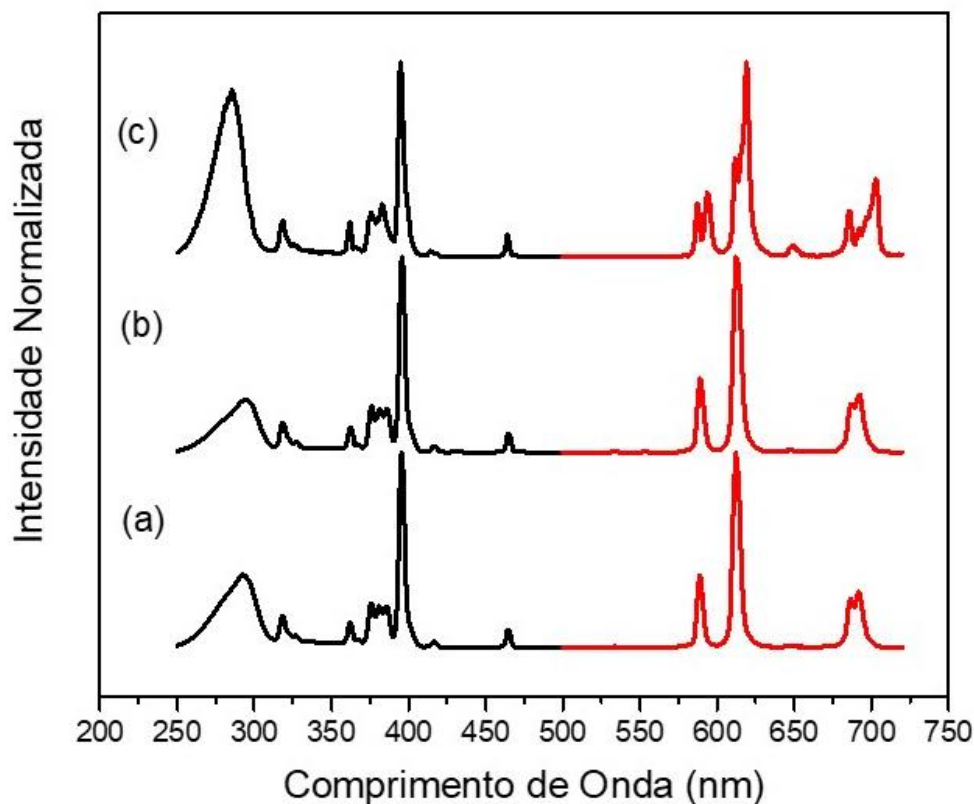


Fonte: A autora (2024).

3.2.2 COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO HOMOMETÁLICOS

Os espectros de excitação dos compostos de coordenação com íons európio (Figura 3.18, linha preta) exibem uma banda larga entre 250 e 300 nm, atribuída a transição $\pi-\pi^*$ do ligante, seguida de banda mais estreitas atribuídas as transições $f-f$ do íon európio, a mais intensa delas em 395 nm ($^5L_6 \leftarrow ^7F_0$). A banda do ligante tem menor intensidade na rede **1 η Eu** e no dímero **1 α Eu**, sugerindo uma baixa eficiência de excitação do íon európio através dos estados eletrônicos do ligante. Essa banda tem elevada intensidade no composto hidrotermal **10Eu**, com intensidade comparável com a transição $^5L_6 \leftarrow ^7F_0$ do íon európio. Os máximos observados nos espectros e suas respectivas atribuições estão listados na Tabela 3.8 (BINNEMANS, 2015).

Figura 3.18 – Espectros de excitação (em preto) monitorando no máximo da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e espectros de emissão (em vermelho), com comprimento de onda de excitação fixado no nível 5L_6 (Eu) para os compostos de coordenação (a) **1ηEu**, (b) **1αEu** e (c) **1θEu**.



Fonte: A autora (2024).

Tabela 3.8 – Atribuição das transições e níveis de energia observados nos espectros de excitação e de emissão dos compostos de coordenação com íons európio.

Espectro de Excitação						
Transição	1ηEu		1αEu		1θEu	
	λ (nm)	Energia (cm ⁻¹)	λ (nm)	Energia (cm ⁻¹)	λ (nm)	Energia (cm ⁻¹)
$^5H_7, ^5H_5 \leftarrow ^7F_0$	318	31.447	318	31.447	318	31.447
$^5H_3 \leftarrow ^7F_0$	327	30.581	327	30.581	326	30.675
$^5D_4 \leftarrow ^7F_0$	362	27.624	362	27.624	362	27.624
$^5L_8 \leftarrow ^7F_0$	367	27.248	367	27.248	366	27.322
$^5G_{5/1}, ^5G_6 \leftarrow ^7F_0$	376	26.596	376	26.596	376	26.596
$^5G_2 \leftarrow ^7F_0$	381	26.247	381	26.247	383	26.316
$^5L_7 \leftarrow ^7F_0$	386	25.907	386	25.907	-	-
$^5L_6 \leftarrow ^7F_0$	396	25.253	396	25.253	395	25.316
$^5D_3 \leftarrow ^7F_0$	416	24.038	416	24.038	414	24.155
$^5D_2 \leftarrow ^7F_0$	464	21.552	464	21.552	464	21.552
$^5D_1 \leftarrow ^7F_0$	525	19.048	525	19.048	525	19.048
Espectro de Emissão						
Transição	1ηEu		1αEu		1θEu	
	λ (nm)	Energia (cm ⁻¹)	λ (nm)	Energia (cm ⁻¹)	λ (nm)	Energia (cm ⁻¹)
$^5D_1 \rightarrow ^7F_1$	534	18.727	534	18.727	-	-
$^5D_1 \rightarrow ^7F_2$	554	18.051	544	18.051	-	-
$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	576	17.361	577	17.361	579	17.271
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	589	16.978	589	16.978	594	16.835
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	612	16.340	612	16.340	619	16.155
$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	648	15.432	648	15.432	649	15.408
$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	692	14.451	692	14.451	703	14.225

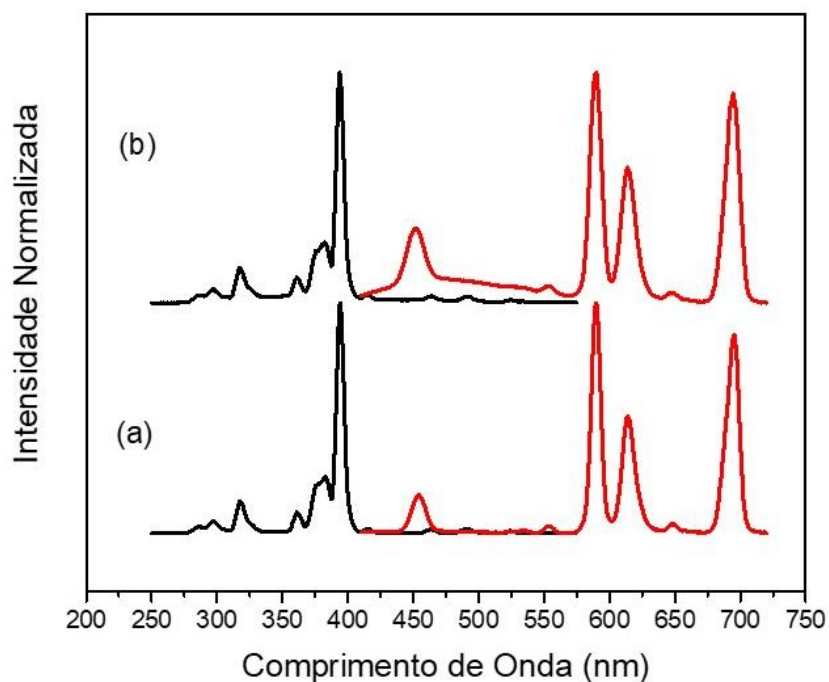
Fonte: A autora (2024).

Os espectros de emissão dos três compostos apresentam bandas correspondentes as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ (J: 0, 1, 2, 3 e 4) do íon európio (Figura 3.18, linha vermelha). A ausência de multiplicidades superiores a $J + 1$ é indicativo da presença de um único sítio para o íon európio e está em concordância com as estruturas de **1αEu** e **1ηEu**. Não há mudanças significativas entre os perfis de emissão entre esses dois compostos, pois a mudança do grupo $P\bar{1}$ para $P2_1/c$ ocorre entre dois grupos espaciais centrossimétricos. Ambos têm a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ como a mais intensa. A baixa intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ em relação a $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ é atribuída ao caráter centrossimétrico. Esse dado é interessante para **1ηEu** devido ao fato dos sítios de Eu vizinhos estarem separados por uma longa distância. A emissão de **1θEu** exibe número de componentes Stark superior ao observado na emissão das demais estruturas, sugerindo um campo cristalino mais forte e assimetria na estrutura do composto hidrotermal (DA ROSA et. al., 2021). Ainda sim, multiplicidades superiores a $J + 1$ não são observadas, indiciando a presença de um único sítio para o íon európio. A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ como a mais intensa e a presença da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ sugerem que o composto possui baixa simetria e sem centro de inversão.

Amostras das fases **1ηEu** e **1αEu** foram solubilizadas em água a fim de avaliar o comportamento dos compostos em solução, na tentativa de acompanhar a etapa de cristalização, mas os espectros de emissão demonstram a presença apenas do íon európio livre (Figura 3.19). Esse resultado demonstra que esses compostos se dissociam facilmente em água. Logo, a etapa de cristalização consiste na presença do ligante e o íon európio livres e a formação dos cristais ocorre a partir da nucleação da solução supersaturada.

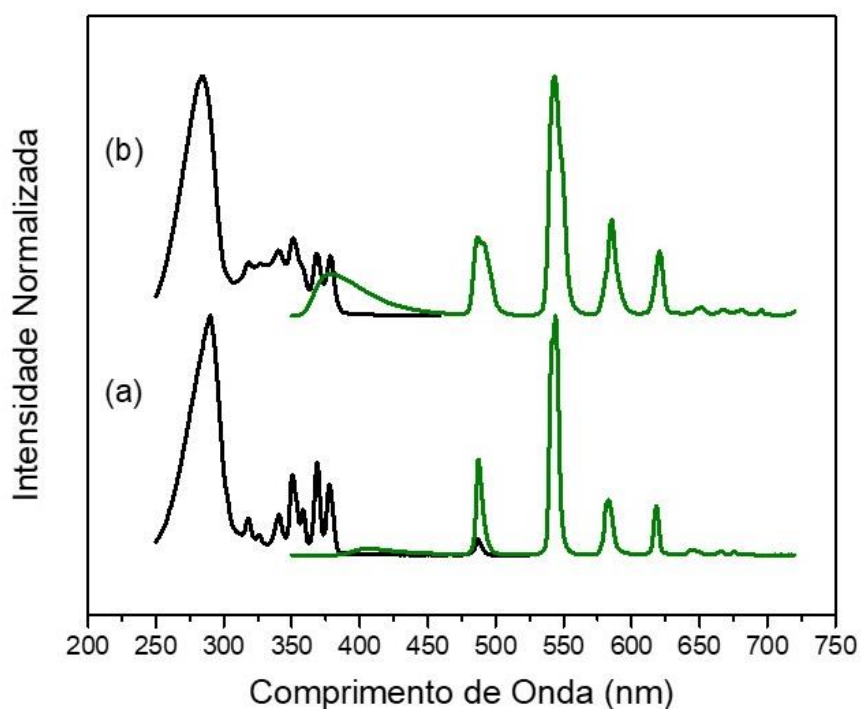
A Figura 3.20 exibe os espectros de excitação e de emissão dos compostos de coordenação com íons térbio. O espectro de excitação apresenta uma banda $\pi-\pi^*$ do ligante, larga e bastante intensa na região entre 250 e 300 nm. As transições oriundas da excitação do íon térbio são observadas com menor intensidade. A emissão exibe as transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ (J: 6, 5, 4, 3, 2, 1 e 0) do íon térbio. A banda de emissão do ligante também é observada na região entre 350 e 450 nm, indicando parte da energia absorvida pelo ligante não é transferida para o íon térbio, havendo emissão do ligante. A Tabela 3.9 resume os máximos observados para cada banda e suas respectivas atribuições (CARNALL, FIELDS e RAJNAK, 1968).

Figura 3.19 – Espectros de excitação (em preto) monitorando no máximo da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e espectros de emissão (em vermelho), com comprimento de onda de excitação fixado no nível 5L_6 (Eu) para (a) **1ηEu** e (b) **1αEu** em água.



Fonte: A autora (2024).

Figura 3.20 – Espectros de excitação monitorando no máximo da transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (em preto) e espectro de emissão com comprimento de onda de excitação fixado no máximo da excitação do ligante (em verde) para (a) **1ηTb** e (b) **10'Tb**.



Fonte: A autora (2024).

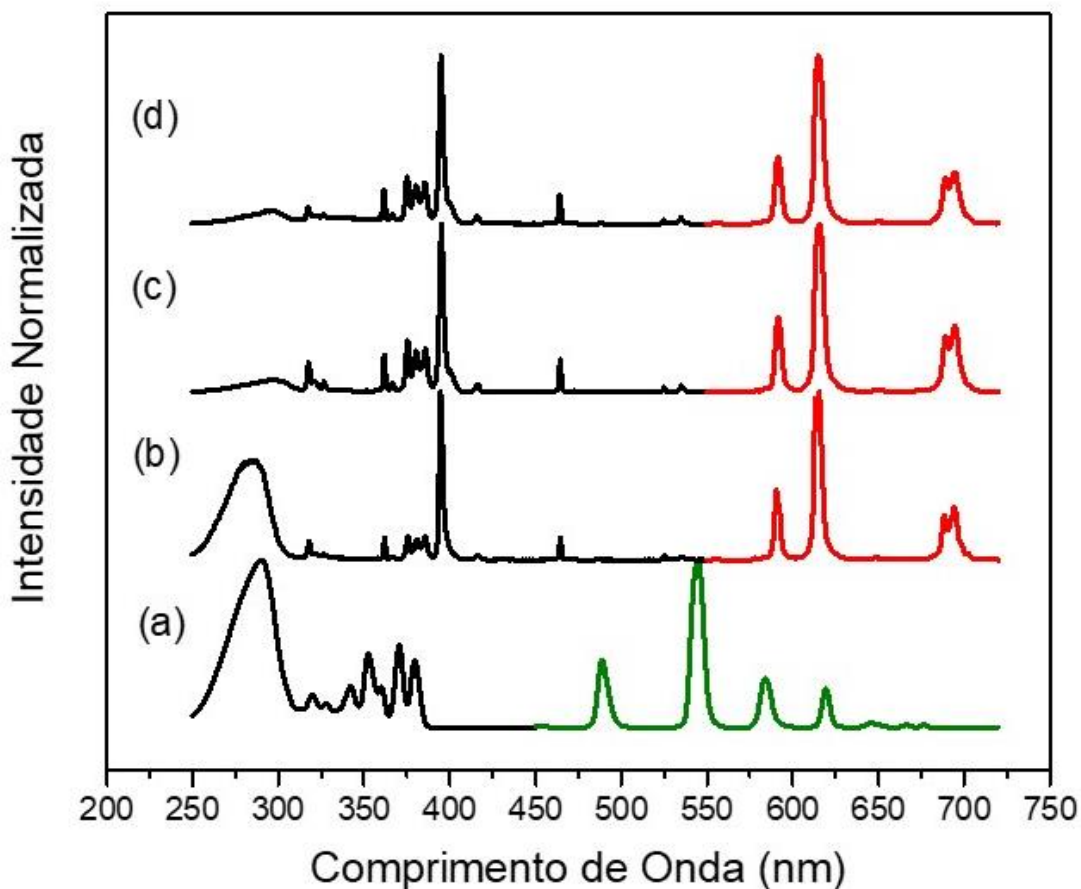
Tabela 3.9 – Atribuição das transições e níveis de energia observados nos espectros de excitação e de emissão dos compostos de coordenação com íons térbio.

Transição	Espectro de Excitação			
	1ηTb		10'Tb	
	λ (nm)	Energia (cm ⁻¹)	λ (nm)	Energia (cm ⁻¹)
⁵ H ₇ ← ⁷ F ₆	318	31.447	318	31.447
⁵ D ₁ ← ⁷ F ₆	326	30.675	326	30.675
⁵ L ₈ ← ⁷ F ₆	341	29.326	340	29.412
⁵ L ₉ ← ⁷ F ₆	350	28.571	351	28.490
⁵ G ₅ ← ⁷ F ₆	358	27.933	357	28.011
⁵ L ₁₀ ← ⁷ F ₆	368	27.174	368	27.174
⁵ G ₆ ← ⁷ F ₆	378	26.455	378	26.455
⁵ D ₄ ← ⁷ F ₆	487	20.534		
Transição	Espectro de Emissão			
	1ηTb		10'Tb	
	λ (nm)	Energia (cm ⁻¹)	λ (nm)	Energia (cm ⁻¹)
⁵ D ₄ → ⁷ F ₆	488	20.492	486	20.576
⁵ D ₄ → ⁷ F ₅	544	18.382	544	18.382
⁵ D ₄ → ⁷ F ₄	583	17.153	585	17.094
⁵ D ₄ → ⁷ F ₃	618	16.181	620	16.129
⁵ D ₄ → ⁷ F ₂	644	15.528	652	15.337
⁵ D ₄ → ⁷ F ₁	666	15.015	668	14.970
⁵ D ₄ → ⁷ F ₀	676	14.793	696	14.368

Fonte: A autora (2024).

Os compostos de coordenação com íons európio e térbio obtidos pelo método mecanoquímico, analisados após o processo de moagem, exibem o mesmo perfil de emissão das redes **1ηEu** e **1ηTb** obtidas em solução (Figura 3.21a-b). Assim como visto na análise de DRXP, a síntese mecanoquímica gera a rede **1ηLn** e cloreto de sódio como subproduto, esses são obtidos na forma de pó. Embora se trate de um sal inerte, houve a tentativa de remorção do cloreto de sódio da amostra mecanoquímica, porém, devido o caráter higroscópio da rede, o subproduto não pôde ser removido por lavagem com água. Por isso, uma amostra da rede de európio obtida pelo método mecanoquímico foi submetida a etapa de recristalização em água, por evaporação lenta, em repouso e a temperatura ambiente. Os cristais obtidos após recristalização do produto da síntese mecanoquímica exibem a mesma assinatura fotofísica de **1ηEu** (Figura 3.21c). A cristalização da solução sobrenadante do método hidrotermal (Figura 3.21d) também exibe a mesma assinatura fotofísica da rede **1ηEu**. Esses resultados estão em concordância com os dados de DRXP. O perfil de excitação difere apenas na intensidade da banda π–π* do ligante, onde esta é menos intensa nas amostras cristalizadas, e mais pronunciada para a rede mecanoquímica obtida após moagem.

Figura 3.21 – Espectros de excitação (em preto) e de emissão (em verde e vermelho) dos compostos mecanoquímicos de (a) térbio e (b) európio, e de európio obtido pela (c) recristalização do composto mecanoquímico e (d) cristalização da solução sobrenadante do método hidrotermal.



Fonte: A autora (2024).

3.2.3 COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO HETEROMETÁLICOS

3.2.3.1 Redes $1\eta\text{Eu}_x\text{Gd}_{1-x}$

Os espectros de excitação (Figura 3.22, em preto) exibem uma banda larga, centrada em aproximadamente 298 nm, atribuída a transição $\pi-\pi^*$ do ligante, seguida de bandas características do íon európio, a mais intensa delas ocorre em 395 nm e corresponde a transição $^5\text{L}_6 \leftarrow ^7\text{F}_0$. Em comparação entre os espectros é verificado que a banda $\pi-\pi^*$ ganha intensidade com o aumento da proporção de íon európio na rede, indicando uma transferência de energia fotossensibilizada do ligante para os íons európio (DA ROSA *et. al.*, 2021).

Os espectros de emissão excitando no nível $^5\text{L}_6$ do íon európio (Figura 3.22, em vermelho) exibe as bandas correspondentes as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ (J: 0, 1, 2, 3

e 4) do íon európio. A emissão excitando no máximo da banda $\pi-\pi^*$ do ligante (Figura 3.22, em cinza) exibe uma banda alargada entre 380 e 450 nm. Essa banda é mais intensa em redes com menores proporções de íon európio e está associada à emissão do ligante, sendo um indicativo de perdas no processo de transferência de energia ligante-metal. As transições do íon európio exibem as mesmas características independente da proporção európio:gadolínio, dando indício de que não há variação no ambiente químico do íon európio. Também não são observadas variações com relação ao comprimento de onda de excitação, com exceção da rede com maior proporção de európio que exibe uma pequena perda de intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ quando excitada na banda $\pi-\pi^*$ do ligante (Figura 3.23). Essa observação é melhor verificada pela razão entre as áreas das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, onde os valores calculados são 4,08 e 5,85 para emissão com comprimento de onda é fixado em 297 nm e 395 nm, respectivamente.

Figura 3.22 – Espectros de excitação monitorando o máximo da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (em cinza) e espectros de emissão fixando o comprimento de onda de excitação em 395 nm (em vermelho) ou 297 nm (em preto) das redes $1\eta\text{Eu}_x\text{Gd}_{1-x}$, com x igual a (a) 0,05, (b) 0,25, (c) 0,5 e (d) 0,75.

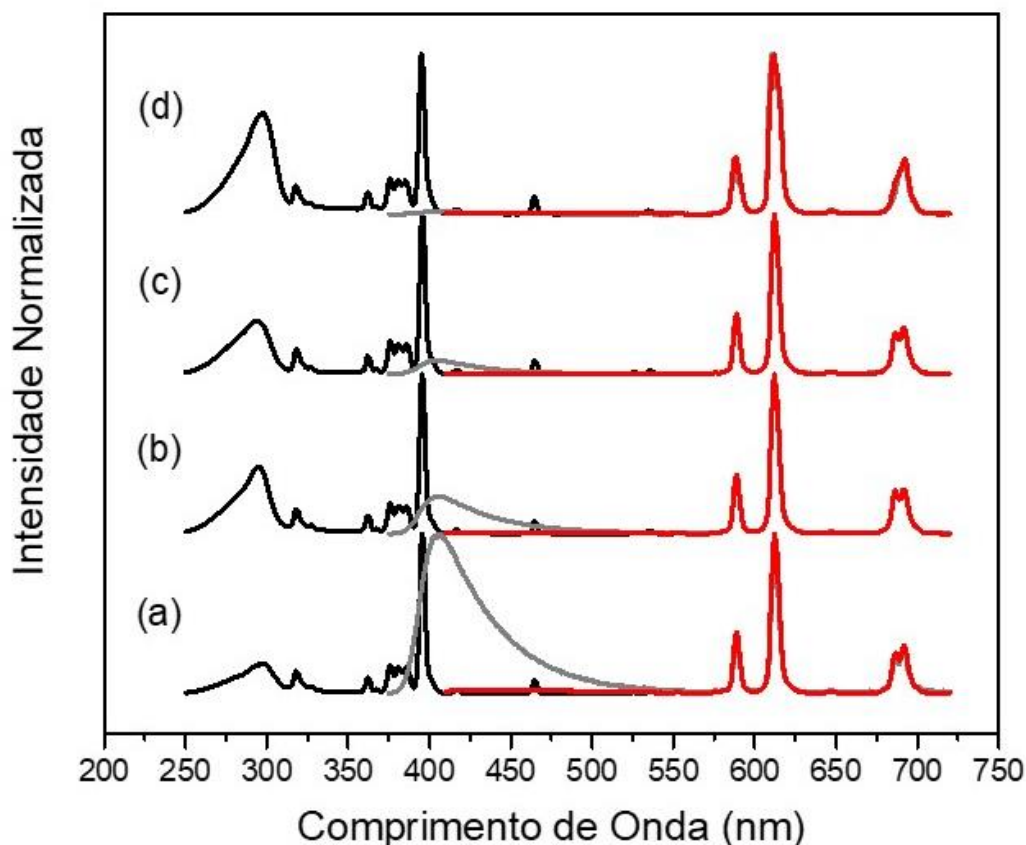
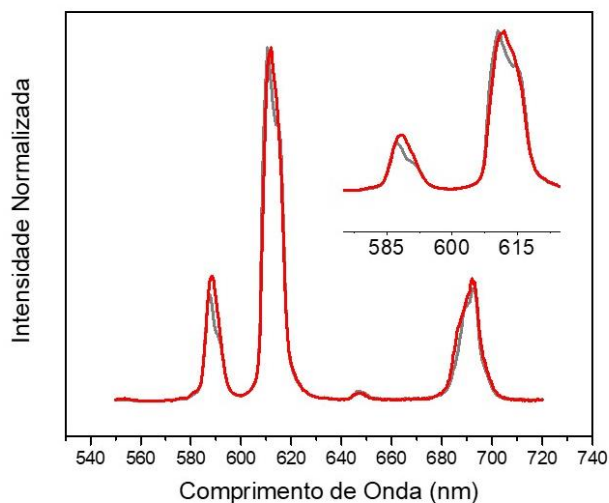


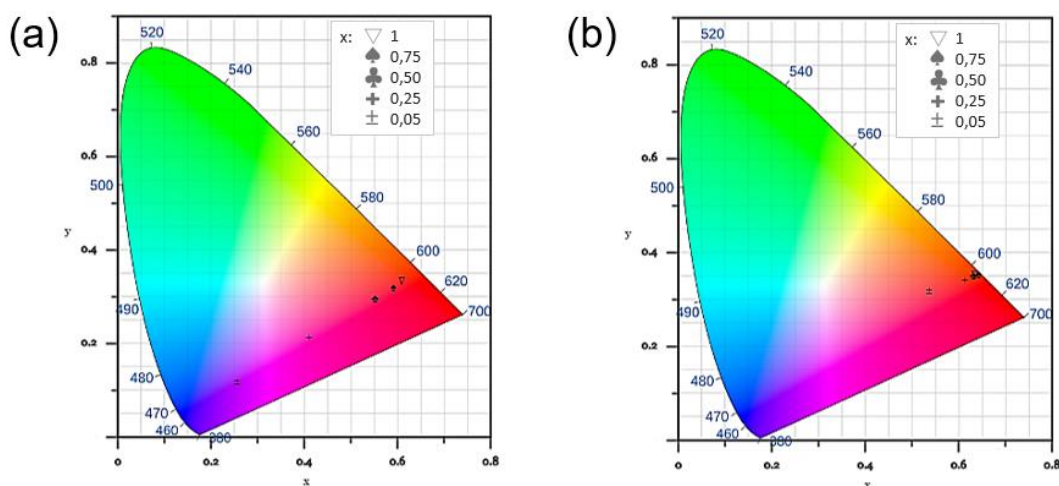
Figura 3.23 – Espectros de emissão rede $1\eta\text{Eu}_{0,75}\text{Gd}_{0,25}$ fixando o comprimento de onda de excitação em 395 nm (em vermelho) e 297 nm (em preto).



Fonte: A autora (2024).

A Figura 3.24 exibe os diagramas de cromaticidade da série $1\eta\text{Eu}_x\text{Gd}_{1-x}$. A cor de fotoluminescência dos cristais se desloca do vermelho alaranjado com $1\eta\text{Eu}_{0,75}\text{Gd}_{0,25}$ para o roxo com $1\eta\text{Eu}_{0,05}\text{Gd}_{0,95}$. Para excitação em 395 nm não houve mudança significativa na cor de fotoluminescência, os cristais exibem emissão no vermelho alaranjado ($1\eta\text{Eu}_{0,75}\text{Gd}_{0,25}$, $1\eta\text{Eu}_{0,50}\text{Gd}_{0,50}$ e $1\eta\text{Eu}_{0,25}\text{Gd}_{0,75}$), com exceção da rede com menor quantidade de európio que tem emissão na cor rosa ($1\eta\text{Eu}_{0,05}\text{Gd}_{0,95}$). As coordenadas de cor estão resumidas na Tabela 3.10.

Figura 3.24 – Diagrama de coordenadas de cromaticidade CIE 1953 da série $1\eta\text{Eu}_x\text{Gd}_{1-x}$. Emissão com comprimento de onda de excitação fixado em aproximadamente (a) 290 nm e (b) 395 nm.



Fonte: A autora (2024).

Tabela 3.10 – Coordenadas de cor da série $1\eta\text{Eu}_x\text{Gd}_{1-x}$.

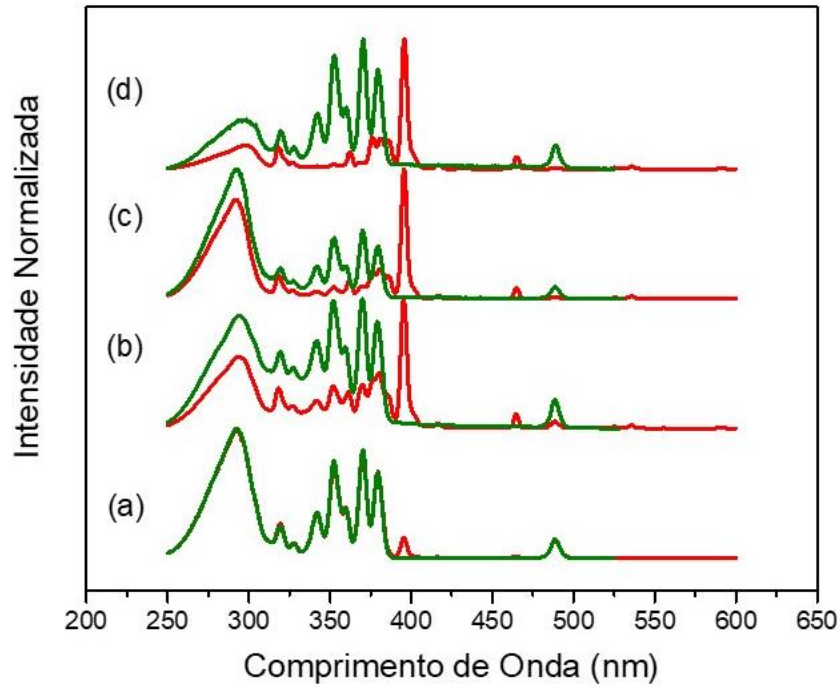
Amostra	λ_{exc} : 290 nm		λ_{exc} : 395 nm	
	x	y	x	Y
$1\eta\text{Eu}_{0,05}\text{Gd}_{0,95}$	0,255	0,119	0,536	0,319
$1\eta\text{Eu}_{0,25}\text{Gd}_{0,75}$	0,409	0,213	0,612	0,343
$1\eta\text{Eu}_{0,50}\text{Gd}_{0,50}$	0,550	0,294	0,630	0,349
$1\eta\text{Eu}_{0,75}\text{Gd}_{0,25}$	0,592	0,318	0,643	0,353

Fonte: A autora (2024).

3.2.3.2 Redes $1\eta\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}$

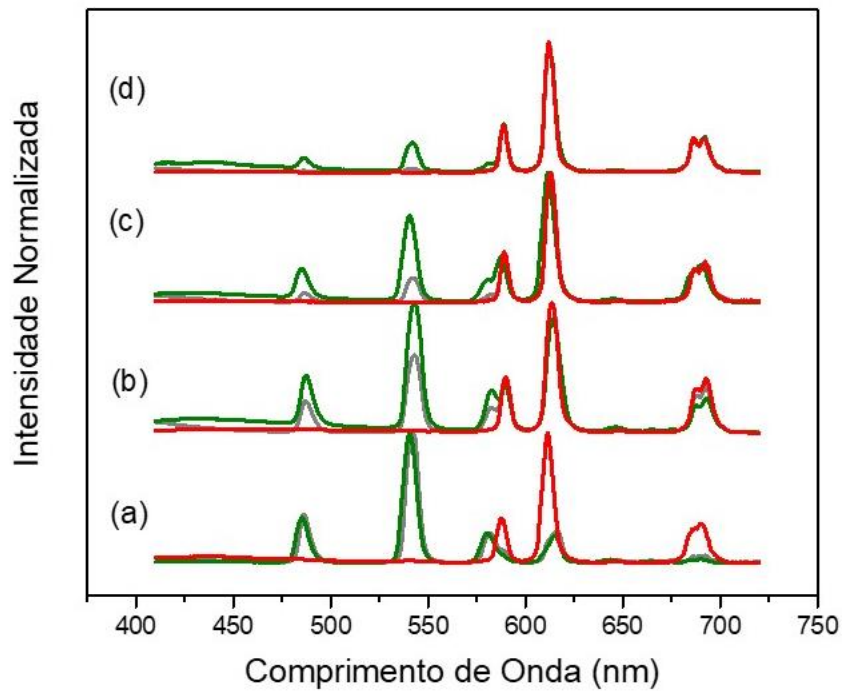
A Figura 3.25 ilustra os espectros de excitação da série $1\eta\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}$. Esses exibem bandas largas e sobrepostas entre 250 e 310 nm seguidas de bandas mais estreitas compatíveis com as transições dos íons európio e térbio. A transição $^5\text{D}_4 \leftarrow ^7\text{F}_6$ do íon térbio (488 nm) está presente tanto nos espectros monitorando a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (Eu) quanto monitorando a transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (Tb). Assim, fixando o comprimento de onda de excitação em 488 nm é esperado a emissão dos dois sítios metálicos, evidenciando a transferência de energia $\text{Tb} \rightarrow \text{Eu}$. Essa transferência de energia também é evidenciada no perfil de excitação da rede com menor proporção de európio, que exhibe as bandas características da excitação do íon térbio, em 350 nm ($^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{L}_9$), 370 nm ($^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{L}_{10}$) e 378 nm ($^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{G}_6$), com intensidades relativas superiores a transição $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ do íon európio (395 nm). A transição $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ (Eu) está presente nos espectros monitorando a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (Eu) e ausente nos espectros monitorando a transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (Tb). Assim, é esperado que a emissão com comprimento de onda de excitação fixado em 395 nm apresente apenas as transições do íon európio. Esse comportamento de fato é observado nos espectros de emissão, como pode ser observado na Figura 3.26, e demonstra a não ocorrência da transferência de energia $\text{Eu} \rightarrow \text{Tb}$. A emissão do sítio Tb ocorre quando o comprimento de onda de excitação é fixado na região do ligante (290 nm) ou no nível $^5\text{L}_{10}$ do íon térbio (370 nm). Nesses dois casos há a emissão dos dois sítios metálicos, em que os espectros apresentam as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ (J: 0, 1, 2, 3 e 4) do íon európio e $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ (J: 6, 5, 4, 3, 2, 1 e 0) do íon térbio, havendo sobreposição de bandas para algumas dessas transições.

Figura 3.25 – Espectros de excitação das redes $1\eta\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}$, com x igual a (a) 0,05, (b) 0,25, (c) 0,5 e (d) 0,75, monitorando a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do íon európio (em vermelho) e a transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ do íon térbio (em verde).



Fonte: A autora (2024).

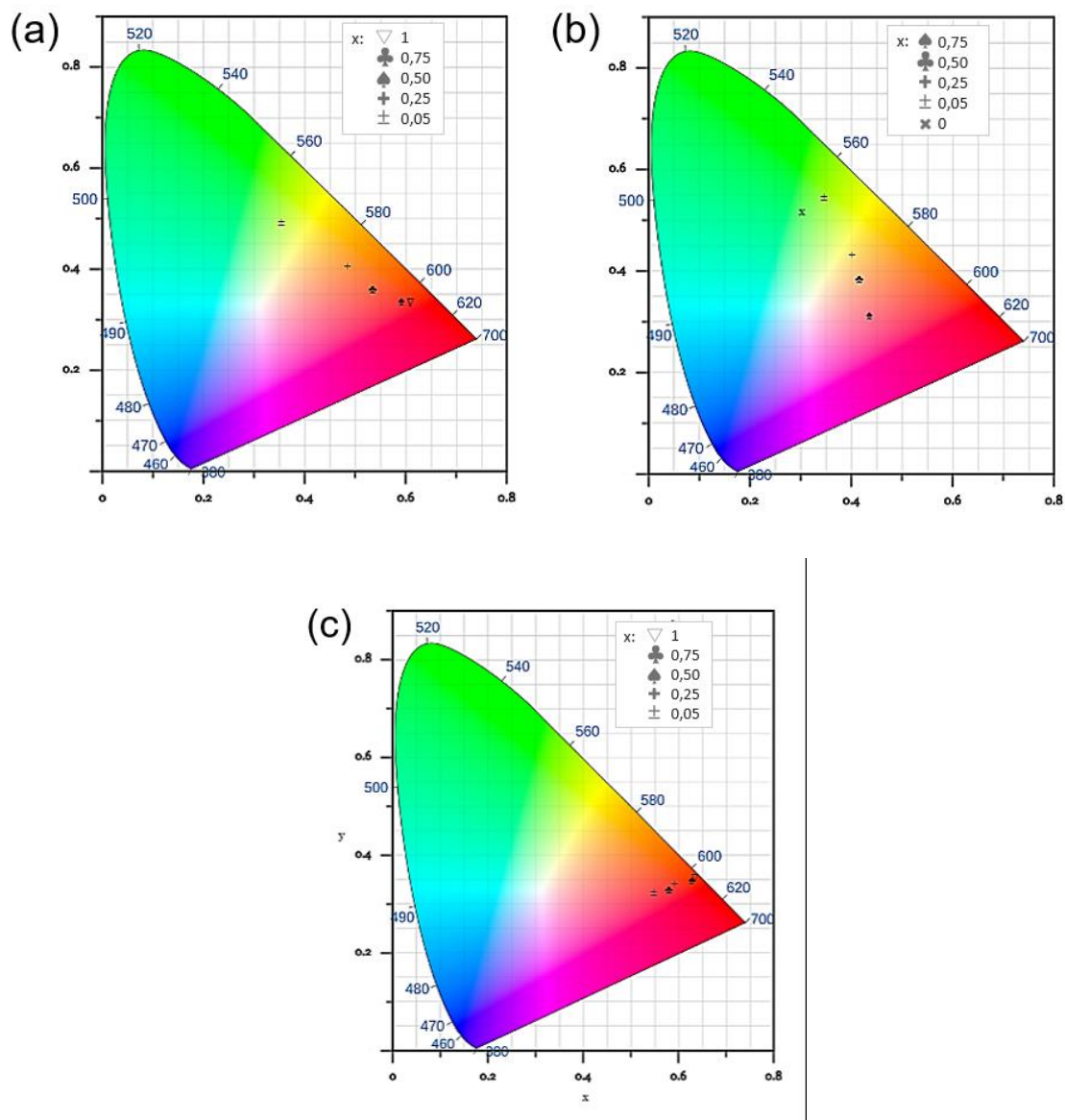
Figura 3.26 – Espectros de emissão das redes $1\eta\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}$, com x igual a (a) 0,05, (b) 0,25, (c) 0,5 e (d) 0,75, com comprimento de onda de excitação fixado em 290 nm (em preto), 370 nm (em verde) e 395 nm (em vermelho).



Fonte: A autora (2024).

A Figura 3.27 exibe os diagramas de cromaticidade da série $1\eta\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}$. A cor de fotoluminescência dos cristais excitando em 290 nm vai do vermelho alaranjado com $1\eta\text{Eu}_{0,75}\text{Tb}_{0,25}$ para o verde amarelado com $1\eta\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_{0,95}$. Excitando em 370 nm a cor se ajusta do rosa com $1\eta\text{Eu}_{0,75}\text{Tb}_{0,25}$ ao verde amarelado com $1\eta\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_{0,95}$. Excitação em 395 nm se observa o deslocamento na cor de fotoluminescência do vermelho de alaranjado com $1\eta\text{Eu}_{0,75}\text{Tb}_{0,25}$ para o rosa com $1\eta\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_{0,95}$. As coordenadas cromáticas estão resumidas na Tabela 3.11.

Figura 3.27 – Diagrama de coordenadas de cromaticidade CIE 1953 da série $1\eta\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}$. Emissão com comprimento de onda de excitação fixado em aproximadamente (a) 290 nm, (b) 370 nm e (c) 395 nm.



Fonte: A autora (2024).

Tabela 3.11 – Coordenadas cromáticas da série $1\eta\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}$.

Amostra	$\lambda_{\text{exc}}: 290 \text{ nm}$		$\lambda_{\text{exc}}: 370 \text{ nm}$		$\lambda_{\text{exc}}: 395 \text{ nm}$	
	x	Y	x	y	x	Y
$1\eta\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_{0,95}$	0,353	0,492	0,345	0,545	0,547	0,324
$1\eta\text{Eu}_{0,25}\text{Tb}_{0,75}$	0,484	0,407	0,401	0,434	0,591	0,342
$1\eta\text{Eu}_{0,50}\text{Tb}_{0,50}$	0,533	0,358	0,414	0,382	0,578	0,328
$1\eta\text{Eu}_{0,75}\text{Tb}_{0,25}$	0,592	0,336	0,436	0,311	0,628	0,347

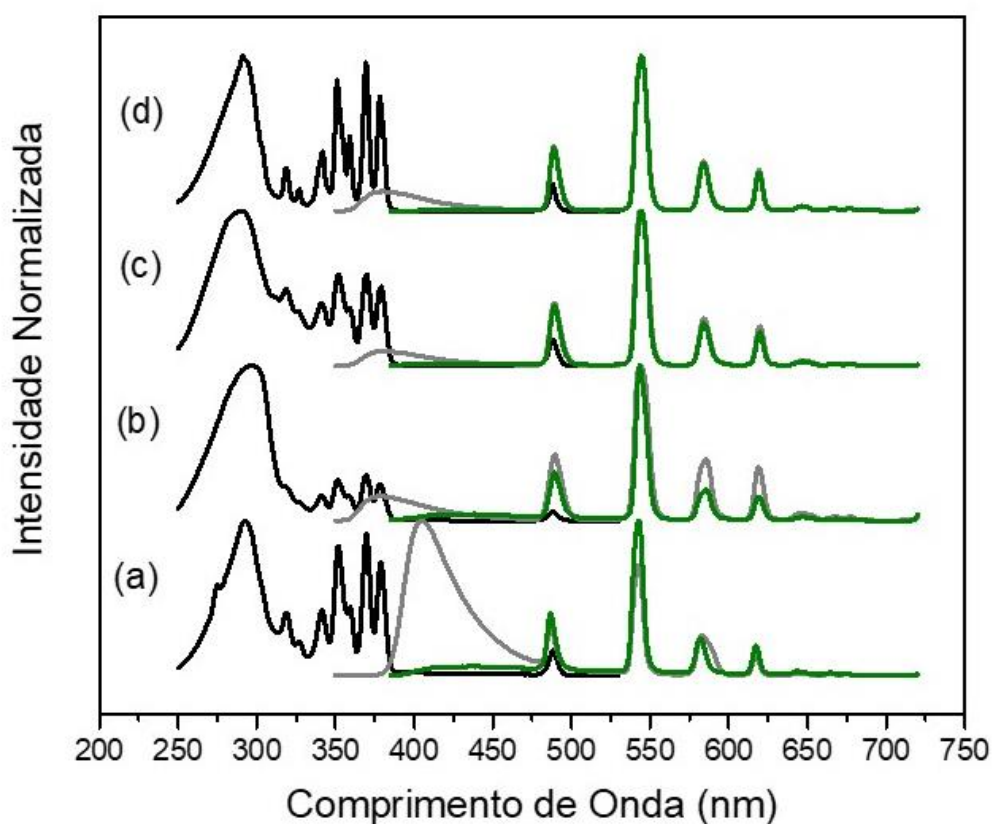
Fonte: A autora (2024).

3.2.3.3 Redes $1\eta\text{Tb}_x\text{Gd}_{1-x}$

A excitação das redes da série **$1\eta\text{Tb}_x\text{Gd}_{1-x}$** (Figura 3.28, linha preta) exhibe uma banda larga do ligante entre 250 e 315 nm e bandas mais estreitas atribuídas as transições do íon térbio, com máximos em 318 ($^5\text{H}_7 \leftarrow ^7\text{F}_6$), 327 ($^5\text{D}_1 \leftarrow ^7\text{F}_6$), 342 ($^5\text{L}_8 \leftarrow ^7\text{F}_6$), 351 ($^5\text{L}_9 \leftarrow ^7\text{F}_6$), 359 ($^5\text{G}_5 \leftarrow ^7\text{F}_6$), 370 ($^5\text{L}_{10} \leftarrow ^7\text{F}_6$), 378 ($^5\text{G}_6 \leftarrow ^7\text{F}_6$) e 488 nm ($^5\text{D}_4 \leftarrow ^7\text{F}_6$), para as diferentes proporções de Tb:Gd. A rede **$1\eta\text{Tb}_{0,50}\text{Gd}_{0,50}$** tem intensidade da banda do ligante mais elavada em comparação com a transição $^5\text{L}_{10} \leftarrow ^7\text{F}_6$ do íon térbio (370 nm), essas transições têm intesidades da mesma ordem em **$1\eta\text{Tb}_{0,05}\text{Gd}_{0,95}$** e **$1\eta\text{Tb}_{0,75}\text{Gd}_{0,25}$** . As emissões exibem bandas com máximos em, aproximadamente, 488, 545, 584, 620, 646, 668 e 677 nm (Figura 3.28, linha verde e linha cinza), concernentes, respectivamente, com as transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_2$, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_1$ e $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_0$. A banda de fosforescência do ligante, observada entre 350 e 440 nm, indica que parte da energia não é transferida para o metal. A rede **$1\eta\text{Tb}_{0,50}\text{Gd}_{0,50}$** tem intensidade de emissão 1,3 vezes maior que a rede **$1\eta\text{Tb}_{0,75}\text{Gd}_{0,25}$** e 12 vezes maior que a rede **$1\eta\text{Tb}_{0,05}\text{Gd}_{0,95}$** , excitando na região da banda do ligante.

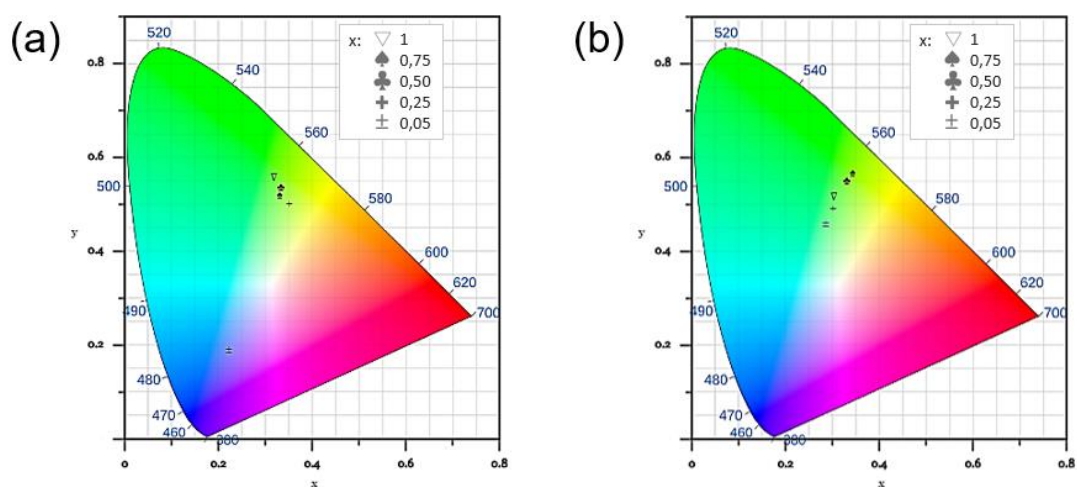
A Figura 3.29 exhibe os diagramas de cromaticidade da série **$1\eta\text{Tb}_x\text{Gd}_{1-x}$** . A cor de fotoluminescência dos cristais, excitando em 290 nm, é verde amarelada, com exceção de **$1\eta\text{Tb}_{0,05}\text{Gd}_{0,95}$** que é deslocada para o azul. Para excitação em 370 nm a cor de fotoluminescência dos cristais se desloca do verde amarelado, da rede com maior quantidade de íons térbio, em direção a região do verde azulado, para a rede de menor quantidade. As coordenadas de cor estão resumidas na Tabela 3.12.

Figura 3.28 – Espectros de excitação monitorando a transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (em cinza) e espectros de emissão fixando o comprimento de onda de excitação em 290 nm (em preto) e 370 nm (em verde) da série $1\eta\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}$, com x igual a (a) 0,05, (b) 0,25, (c) 0,5 e (d) 0,75.



Fonte: A autora (2024).

Figura 3.29 – Diagrama de coordenadas de cromaticidade CIE 1953 da série $1\eta\text{Tb}_x\text{Gd}_{1-x}$. Emissão com comprimento de onda de excitação fixado em aproximadamente (a) 290 nm e (b) 370 nm.



Fonte: A autora (2024).

Tabela 3.12 – Coordenadas cromáticas da série $1\eta\text{Tb}_x\text{Gd}_{1-x}$.

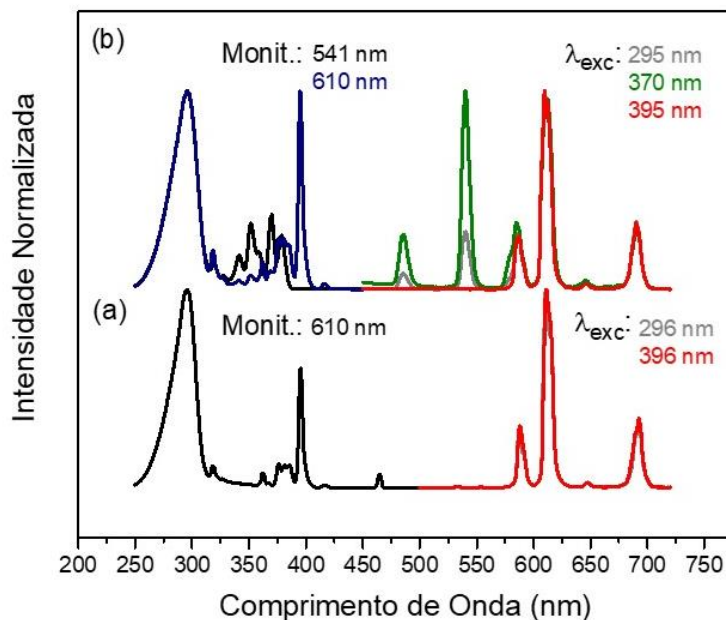
Amostra	$\lambda_{\text{exc.}}: 290 \text{ nm}$		$\lambda_{\text{exc.}}: 370 \text{ nm}$	
	X	Y	x	Y
$1\eta\text{Tb}_{0,05}\text{Gd}_{0,95}$	0,221	0,189	0,285	0,458
$1\eta\text{Tb}_{0,25}\text{Gd}_{0,75}$	0,350	0,502	0,329	0,549
$1\eta\text{Tb}_{0,50}\text{Gd}_{0,50}$	0,332	0,536	0,344	0,567
$1\eta\text{Tb}_{0,75}\text{Gd}_{0,25}$	0,331	0,518	0,303	0,516

Fonte: A autora (2024).

3.2.3.4 Dímeros $1\alpha\text{Eu}_{0,50}\text{Gd}_{0,50}$ e $1\alpha\text{Eu}_{0,50}\text{Tb}_{0,50}$

A Figura 3.30 ilustra os espectros de excitação dos dímeros. A excitação do dímero de európio:gadolínio, monitorando a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ do íon európio (linha preto), exibe a banda referente a transição $\pi-\pi^*$ do ligante, com máximo em 296 nm, seguida de banda mais estreitas correspondentes as transições do íon európio. O dímero európio:térbio exibe o mesmo perfil de excitação quando monitorada a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do íon európio (linha azul), monitorando a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_5$ do íon térbio (linha preta) as transições do íon térbio também são observadas. A ausência das transições do íon európio monitorando a emissão do íon térbio demonstra que não deve ocorrer a transferência de energia $\text{Eu} \rightarrow \text{Tb}$. Os dímeros têm banda $\pi-\pi^*$ do ligante como a mais intensa, em $1\alpha\text{Eu}_{0,50}\text{Tb}_{0,50}$ a transição $^5\text{L}_6 \leftarrow ^7\text{F}_0$ (Eu) é igualmente intensa quando monitorado o íon európio. A emissão de $1\alpha\text{Eu}_{0,50}\text{Gd}_{0,50}$ exibem as transições características do íon európio (Figura 3.30a, em cinza e em vermelho). A emissão de $1\alpha\text{Eu}_{0,50}\text{Tb}_{0,50}$ exibe as transições do íon európio e do íon térbio excitando em 295 nm (Figura 3.30b, em cinza) ou 370 nm (Figura 3.30b, em verde), mas excitando em 395 nm (Figura 3.30b, em vermelho) apresenta apenas as transições do íon európio. A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do íon európio é a mais intensa em todos os espectros. A emissão de $1\alpha\text{Eu}_{0,50}\text{Tb}_{0,50}$, excitando em 370 nm, tem a transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (Tb) igualmente intensa, isso ocorre devido o comprimento de onda excitar mutuamente o nível $^5\text{L}_{10}$ do íon térbio e $^5\text{L}_8$ do íon európio. A razão entre as áreas $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ apresenta um ligeiro acréscimo na intensidade da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ para $1\alpha\text{Eu}_{0,50}\text{Gd}_{0,50}$ e $1\alpha\text{Eu}_{0,50}\text{Tb}_{0,50}$ (4,04 e 4,29, respectivamente) em comparação com $1\alpha\text{Eu}$ (3,43). Isso ocorre devido a perda de simetria ao redor do íon európio, evidenciando a incorporação de íons gadolínio e térbio na estrutura do dímero.

Figura 3.30 – Espectros de excitação monitorando a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (em cinza) e $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (em azul) e espectros de emissão com comprimento de onda de excitação fixado em diferentes comprimentos de onda (em preto, verde e vermelho) dos dímeros (a) **1aEu_{0,50}Gd_{0,50}** e (b) **1aEu_{0,50}Tb_{0,50}**.



Fonte: A autora (2024).

3.2.4 RENDIMENTO QUÂNTICO E PARÂMETROS DE INTENSIDADE

As curvas de decaimento do nível 5D_0 (Eu) dos complexos de európio, európio:gadolínio e európio:térbio e as curvas de decaimento nível 5D_4 (Tb) dos compostos de coordenação com íons térbio e mistos térbio:gadolínio estão ilustradas nas Figuras B3-21 no Anexo B. A Tabela 3.13 resume os dados de tempo de vida, rendimento quântico intrínseco e parâmetros de intensidade calculados a partir dos espectros de emissão e das curvas de decaimento.

As redes **1ηEu** e **1ηEu_xGd_{1-x}** exibem tempos de vida da mesma ordem (0,26 a 0,30 ms). Os valores são inferiores ao tempo de vida da rede **1δEu** (0,67 ms). Uma das possibilidades para o menor valor de tempo de vida é a perda não radiativas entre os níveis emissores e os osciladores de alta energia O-H devido as moléculas de água presentes na primeira esfera de coordenação. Os tempos de vida dessas redes não apresentam dependência com o comprimento de onda, ou seja, tanto excitando o ligante ou o íon európio não há variações significativas nas taxas radiativa e não-radiativa. O rendimento quântico intrínseco das redes európio:gadolínio são da mesma ordem do rendimento da rede de európio.

Tabela 3.13 – Tempos de vida (τ), rendimento quântico intrínseco (Φ_{Ln}^{Ln}), taxas radiativa (A_{rad}) e não-radiativa (A_{nrad}) e parâmetros de intensidade (Ω_2 e Ω_4).

	λ_{exc} (nm)	τ (ms)	Φ_{Ln}^{Ln} (%)	A_{rad} (s^{-1})	A_{nrad} (s^{-1})	Ω_2	Ω_4
1ηEu	395	0,26	7,90	303,94	3542,21	$5,52 \cdot 10^{-20}$	$5,55 \cdot 10^{-20}$
	293	0,25	7,71	308,51	3691,49	$5,63 \cdot 10^{-20}$	$5,60 \cdot 10^{-20}$
1ηTb	370	0,82	-	-	-	-	-
	290	0,83	-	-	-	-	-
1ηEu_{0,05}Gd_{0,95}	395	0,28	8,92	318,76	3252,66	$5,74 \cdot 10^{-20}$	$5,81 \cdot 10^{-20}$
	297	0,32	9,77	305,37	2819,62	$5,36 \cdot 10^{-20}$	$5,52 \cdot 10^{-20}$
1ηEu_{0,25}Gd_{0,75}	395	0,26	8,00	307,79	3538,36	$5,54 \cdot 10^{-20}$	$5,54 \cdot 10^{-20}$
	297	0,26	8,16	313,70	3532,46	$5,67 \cdot 10^{-20}$	$5,63 \cdot 10^{-20}$
1ηEu_{0,50}Gd_{0,50}	395	0,28	8,64	308,73	3262,70	$5,58 \cdot 10^{-20}$	$5,47 \cdot 10^{-20}$
	297	0,26	8,10	311,75	3534,40	$5,64 \cdot 10^{-20}$	$5,58 \cdot 10^{-20}$
1ηEu_{0,75}Gd_{0,25}	395	0,26	8,03	308,78	3537,37	$5,84 \cdot 10^{-20}$	$5,00 \cdot 10^{-20}$
	297	0,26	8,90	342,50	3503,66	$6,83 \cdot 10^{-20}$	$5,05 \cdot 10^{-20}$
1ηEu_{0,05}Tb_{0,95}	398	0,22	6,58	299,00	4246,45	$5,33 \cdot 10^{-20}$	$5,26 \cdot 10^{-20}$
	370	0,80	-	-	-	-	-
	295	0,61	-	-	-	-	-
1ηEu_{0,25}Tb_{0,75}	395	0,26	8,07	310,56	3535,59	$5,58 \cdot 10^{-20}$	$5,53 \cdot 10^{-20}$
	370	0,45	-	-	-	-	-
	294	0,33	-	-	-	-	-
1ηEu_{0,50}Tb_{0,50}	396	0,33	9,91	302,35	2746,71	$5,41 \cdot 10^{-20}$	$5,45 \cdot 10^{-20}$
	370	0,44	-	-	-	-	-
	292	0,30	-	-	-	-	-
1ηEu_{0,75}Tb_{0,25}	396	0,27	8,92	330,40	3473,30	$6,12 \cdot 10^{-20}$	$5,85 \cdot 10^{-20}$
	370	0,39	-	-	-	-	-
	297	0,26	-	-	-	-	-
1ηTb_{0,05}Gd_{0,95}	370	0,83	-	-	-	-	-
	295	0,83	-	-	-	-	-
1ηTb_{0,25}Gd_{0,75}	370	0,73	-	-	-	-	-
	295	0,91	-	-	-	-	-
1ηTb_{0,50}Gd_{0,50}	370	0,91	-	-	-	-	-
	290	1,32	-	-	-	-	-
1ηTb_{0,75}Gd_{0,25}	370	0,81	-	-	-	-	-
	292	0,86	-	-	-	-	-
1αEu	394	0,26	8,17	314,38	3531,77	$5,77 \cdot 10^{-20}$	$5,58 \cdot 10^{-20}$
	294	0,26	8,16	314,04	3532,11	$5,71 \cdot 10^{-20}$	$5,68 \cdot 10^{-20}$
1αEu_{0,50}Gd_{0,50}	396	0,23	7,86	341,85	4005,97	$6,80 \cdot 10^{-20}$	$5,25 \cdot 10^{-20}$
	296	0,25	8,79	351,46	3648,54	$7,22 \cdot 10^{-20}$	$4,99 \cdot 10^{-20}$
1αEu_{0,50}Tb_{0,50}	396	0,23	8,16	354,84	3992,98	$7,22 \cdot 10^{-20}$	$4,99 \cdot 10^{-20}$
	370	0,32	-	-	-	-	-
	296	0,24	-	-	-	-	-
1θEu	395	0,61	17,9	293,56	1345,78	$4,94 \cdot 10^{-20}$	$6,02 \cdot 10^{-20}$
	285	0,63	19,0	301,65	1285,65	$5,14 \cdot 10^{-20}$	$6,22 \cdot 10^{-20}$
1θTb	370	0,18	-	-	-	-	-
	284	0,28	-	-	-	-	-

Fonte: A autora (2024).

Os tempos de vida da rede **1 η Eu_xTb_{1-x}** são os mesmos das demais redes quando excitada diretamente no íon európio, mas esses aumentam quando a excitação ocorre nos estados do ligante ou no máximo da excitação do íon térbio (370 nm, nível $^5L_{10}$). Esse aumento é bastante significativo para **1 η Eu_{0,05}Tb_{0,95}**, em que o tempo de vida chega a ser três vezes maior. A excitação do ligante nas redes heterometálicas pode promover a transferência de energia para os dois sítios metálicos e o aumento do tempo de vida pode ser devido a transferência de energia Tb $\rightarrow$ Eu. E quando o comprimento de onda de excitação é fixado em 370 nm os níveis

$^5L_{10}$ (Tb) e 5L_8 (Eu) são populado, assim, o aumento do tempo de vida do nível 5D_0 (Eu) é mais um indicativo da ocorrência da transferência de energia Tb $\rightarrow$ Eu. No estudo de FERREIRA *et. al.* (2012) foi construído um modelo baseado em simulações das equações de taxas para descrever a dependência do tempo de vida com o comprimento de onda em compostos de coordenação com íons európio trivalente. É visto que, estando o estado emissor do európio isolado, não há variação do tempo de vida com o comprimento de onda de excitação, mas se no sistema o estado emissor do európio têm estados próximos, esse pode atuar como doador e receptor de energia e, quanto mais ressonantes forem esses estados, mais elevados serão os tempos de vida. Os rendimentos quântico intrínseco das redes **1 η Eu_xGd_{1-x}** e **1 η Eu_xTb_{1-x}** foram calculados para excitação direta do íon európio. Esses variam entre 6% e 10%. Os valores são baixos devido a maior valor da taxa não-radiativa (A_{nrad}), em comparação com a taxa radiativa (A_{rad}), em decorrência de canais não radiativos.

Para **1 η Eu_{0,05}Tb_{0,95}**, em particular, foram registradas as curvas de decaimento do nível 5D_4 (Tb) (Figura B22). Os tempos de vida são 0,54 e 0,60 ms, quando a excitação ocorre em 298 e 370 nm, respectivamente. A eficiência da transferência de energia Tb $\rightarrow$ Eu foi calculada a partir do tempo de vida do íon térbio na presença e na ausência do aceitador (RAMYA *et. al.*, 2012), os valores obtidos foram 35 e 27% para excitação em 298 e 370 nm, respectivamente.

Os rendimentos quântico global das redes homometálicas **1 η Eu** e **1 η Tb** e das redes heterometálicas **1 η Eu_{0,50}Gd_{0,50}** e **1 η Eu_{0,50}Tb_{0,50}** foram determinados experimentalmente. **1 η Eu** e **1 η Eu_{0,50}Gd_{0,50}** exibem rendimentos de 3,04 e 4,16%, respectivamente, quando excitados a 395 nm. **1 η Tb** exibe rendimento mais elevado quando excitado a 370 nm (19,37%). Excitando em 300 nm o rendimento é de 5,43%. O rendimento de **1 η Eu_{0,50}Tb_{0,50}** é de 2,31, 3,53 e 4,24%, excitando em 300, 370 e 395 nm, respectivamente. Esses baixos valores têm relação com a perda não-radiativa devido aos osciladores O–H de moléculas de água presentes na primeira esfera de coordenação na estrutura da rede.

Os tempos de vida e os rendimentos quântico intrínseco dos dímeros são superiores ao tempo de vida relatado na literatura para o dímero de európio e európio:térbio (< 0,15 ms, KALYAKINA *et. al.*, 2015). Não são observadas variações do tempo de vida com o comprimento de onda de excitação. O tempo de vida e o rendimento quântico intrínseco do composto de európio hidrotermal são superiores

aos valores exibidos pelos demais compostos de európio. Esse resultado é explicado pelo menor valor de A_{nrad} .

Os valores para o parâmetro Ω_2 são consistentes com os valores descritos para compostos de coordenação com íons európio e ácidos carboxílicos (de $1,0 \times 10^{-20}$ a $15,0 \times 10^{-20} \text{ cm}^{-2}$) e atribuem ao íon európio um ambiente moderadamente polarizável (SOUZA *et. al.*, 2016). Os valores de Ω_2 e Ω_4 são equivalentes para **1aLn**. Os dímeros exibem um pequeno aumento de Ω_2 em relação ao Ω_4 para as estruturas heterometálicas, indicando uma menor simetria para o íon európio e uma maior covalência da ligação química. O composto hidrotermal exibe uma predominância do parâmetro Ω_4 sobre Ω_2 , sendo um indicativo da influência de uma maior rigidez estrutural (SOUZA *et. al.*, 2016).

As redes de térbio exibem curvas de decaimento do nível 5D_4 que são ajustadas a exponenciais de primeira ordem e tempos de vida em torno de 0,8 ms, com exceção de **1ηTb_{0,50}Gd_{0,50}** que foi ligeiramente maior e de **1θ'Tb** que tem tempo de vida inferior. Os valores de tempo de vida são compatíveis com os relatados para compostos fluoro-benzoatos de térbio (0,62–1,40 ms).

4 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS I

A complexação do ácido perfluoro-benzoico (**H1**) com íons lantanídeos, utilizando quatro diferentes métodos de síntese, levou à formação de redes $\text{Na}[\text{Ln}(\mathbf{1})_3(\text{H}_2\text{O})_4](\mathbf{1})(\text{H}_2\text{O})_2$ (Ln: Eu, Gd, Tb, $\text{Eu}_x\text{Gd}_{1-x}$, $\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}$ e $\text{Tb}_x\text{Gd}_{1-x}$, com x igual a 0,05, 0,25, 0,50 e 0,75), dímeros $[\text{Ln}_2(\mathbf{1})_6(\text{H}_2\text{O})_8](\text{H}_2\text{O})_2$ (Ln: Eu, $\text{Eu}_{0,50}\text{Gd}_{0,50}$ e $\text{Eu}_{0,50}\text{Tb}_{0,50}$) e novas fases com estruturas ainda desconhecidas. A estrutura da rede $\text{Na}[\text{Ln}(\mathbf{1})_3(\text{H}_2\text{O})_4](\mathbf{1})(\text{H}_2\text{O})$ é inédita e foi determinada por DRX de monocristal para o misto $\text{Eu}_{0,50}\text{Gd}_{0,50}$. O modo de coordenação entre os sítios de Ln (uma única ponte bidentada simétrica) e a distância $\text{Ln}\cdots\text{Ln}$ (6,865 Å) é bastante incomum em redes com benzoatos de lantanídeos.

No estudo metodológico foi observado que as sínteses em sistema aberto com aquecimento a 80 °C leva à formação da rede $\text{Na}[\text{Ln}(\mathbf{1})_3(\text{H}_2\text{O})_4](\mathbf{1})(\text{H}_2\text{O})_2$, com exceção da complexação com Eu(III) que leva à formação do dímero $[\text{Ln}_2(\mathbf{1})_6(\text{H}_2\text{O})_8](\text{H}_2\text{O})_2$. A síntese em sistema aberto com agitação e sem aquecimento levou à formação da rede $\text{Na}[\text{Eu}(\mathbf{1})_3(\text{H}_2\text{O})_4](\mathbf{1})(\text{H}_2\text{O})_2$, além de dímeros heterometálicos $[\text{EuGd}(\mathbf{1})_6(\text{H}_2\text{O})_8](\text{H}_2\text{O})_2$ e $[\text{EuTb}(\mathbf{1})_6(\text{H}_2\text{O})_8](\text{H}_2\text{O})_2$. Essas sínteses em sistema aberto, com ou sem aquecimento, necessitam de uma etapa de cristalização subsequente, que tem tempo de duração de 60 dias. No estudo das condições de cristalização foi verificado que parâmetros como sistemas diluídos e evaporação lenta são determinantes para obtenção de produtos puros. Nessa perspectiva o método mecanoquímico se mostrou bastante interessante para a síntese da rede $\text{Na}[\text{Ln}(\mathbf{1})_3(\text{H}_2\text{O})_4](\mathbf{1})(\text{H}_2\text{O})_2$, pois esse ocorre em única etapa e leva à formação das redes de európio e de térbio de forma rápida, com conversão total dos reagentes e tendo como subproduto o cloreto de sódio. Pelo método hidrotermal ainda foram obtidas novas fases com estruturas ainda desconhecidas.

O estudo de luminescência demonstrou que os íons európio e térbio podem ser sensibilizados pelo ligante perfluoro-benzoato, emitindo no visível por excitação no UV. A rede e o dímero de európio exibem rendimento quântico intrínseco de aproximadamente 8%, enquanto que o composto hidrotermal exibe eficiência de até 19%. Para os compostos heterometálicos $\text{Eu}_x\text{Gd}_{1-x}$ (redes ou dímero) e $\text{Tb}_x\text{Gd}_{1-x}$ (redes) não exibem variação significativa nos tempos de vida do európio ou térbio, respectivamente, com variação da proporção entre os íons metálicos. Para os compostos heterometálicos $\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}$ (redes e dímero) há indícios de transferência de

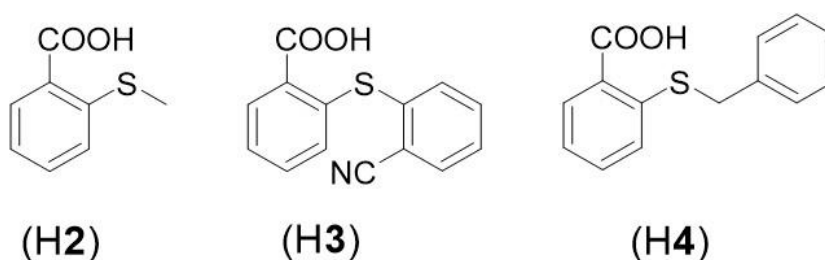
energia dos íons térbio para os íons európio, mas a transferência reversa não foi observada. Para a estrutura da rede $\text{Na}[\text{Ln}(\mathbf{1})_3(\text{H}_2\text{O})_4](\mathbf{1})(\text{H}_2\text{O})_2$ a presença do centro de inversão na cela unitária sugere que cela unitária se comporta como uma unidade única e os sítios metálicos interagem, mesmo os sítios estando separados por uma longa distância. As redes $\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}$ também apresentam dependência do tempo de vida do európio com o comprimento de onda de excitação. A rede $\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_{0,95}$, por exemplo, exibe tempo de vida de 0,61, 0,80 e 0,22 ms quando a excitação é fixada em 295, 370 e 395 nm, respectivamente.

A partir das conclusões supramencionadas, ficam como perspectivas para o sistema baseado no ligante perfluoro-benzoato: (i) concluir a determinação das composições $\text{Eu}_x\text{Gd}_{1-x}$, $\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}$ e $\text{Tb}_x\text{Gd}_{1-x}$ para a série de redes $\text{Na}[\text{Ln}(\mathbf{1})_3(\text{H}_2\text{O})_4](\mathbf{1})(\text{H}_2\text{O})_2$, bem como, nos dímeros $[\text{EuGd}(\mathbf{1})_6(\text{H}_2\text{O})_8](\text{H}_2\text{O})_2$ e $[\text{EuTb}(\mathbf{1})_6(\text{H}_2\text{O})_8](\text{H}_2\text{O})_2$; (ii) avaliar a viabilidade do método mecanoquímico para síntese de redes $\text{Na}[\text{Ln}(\mathbf{1})_3(\text{H}_2\text{O})_4](\mathbf{1})(\text{H}_2\text{O})_2$ heterometálicas; (iii) determinar os rendimentos quânticos das redes e dímeros homo- e heterometálicos; (v) avaliar o comportamento das redes e dímeros com a variação da temperatura; (iv) realizar a determinação estrutural dos complexos hidrotermais.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO II: *o*-BENZOATOS DE LANTANÍDEO

Novos complexos de coordenação com ácido *o*-(metiltio)-benzoico (H2), ácido *o*-(*o*-ciano-feniltio)-benzoico (H3) e ácido *o*-(benziltio)-benzoico (H4) e íons lantanídeos trivalentes (európio e gadolínio) foram sintetizados e suas propriedades estruturais e luminescentes investigadas. A Figura 5.1 ilustra a estrutura dos ligantes.

Figura 5.1 – Estrutura dos ligantes derivados do ácido benzoico *orto*-substituídos.



Fonte: A autora (2024).

Na avaliação da metodologia de síntese foram realizados ensaios utilizando métodos em solução (sistema aberto, refluxo, hidrotermal e assistido por micro-ondas) e o método mecanoquímico de moagem assistida por água. Os parâmetros de síntese (precursor metálico, estequiometria, volume de solvente, tempo reacional etc.), assim como ocorreu na síntese dos perfluoro-benzoatos de lantanídeo, seguiram a metodologia aplicada anteriormente para síntese de compostos de coordenação baseados em ácidos benzoicos substituídos e íons lantanídeos (DE SOUZA, 2017). As sínteses em solução envolveram inicialmente a desprotonação do ligante na presença de hidróxido de sódio em água, seguida da adição lenta de uma solução de cloreto de lantanídeo. A síntese mecanoquímica envolveu a adição dos precursores em uma única etapa e esses submetidos a moagem na frequência máxima do moinho (25 Hz) com uma esfera de zircônia de 10 mm. A Tabela 5.1 resume os volumes de solvente, temperatura e tempo de reação para cada um dos métodos. As sínteses em solução levaram à formação imediata de precipitados na forma de pó branco após a adição do metal à solução contendo o ligante. A síntese mecanoquímica foi realizada em uma única etapa e levou a formação de um pó branco. Os rendimentos foram calculados para algumas das sínteses e apresentaram valores baixos (28 à 49%, ver Seção Experimental). Os diferentes métodos de síntese foram avaliados a partir da

análise por difratometria de raios-X de pó dos produtos para atribuição de características como obtenção de fase isolada e cristalinidade. Os modos de coordenação foram investigados por espectroscopia vibracional na região do Infravermelho. As propriedades fotofísicas foram investigadas para os complexos com íons európio e gadolínio. Os resultados serão apresentados nos subtópicos a seguir.

Tabela 5.1 – Volume de água, temperatura e tempo reacional para os diferentes métodos sintéticos.

Método	V _{H2O} (mL)	Temperatura (°C)	Tempo (h)
Sistema Aberto	10	t. a. ⁱ	4
Refluxo	10	100	24
Hidrotermal	10	120	24
Micro-ondas	5	120	0,5
Mecanoquímico	0,02	t. a. ⁱ	0,5

ⁱTemperatura ambiente média: 25 a 27 °C.

Fonte: A autora (2024).

5.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

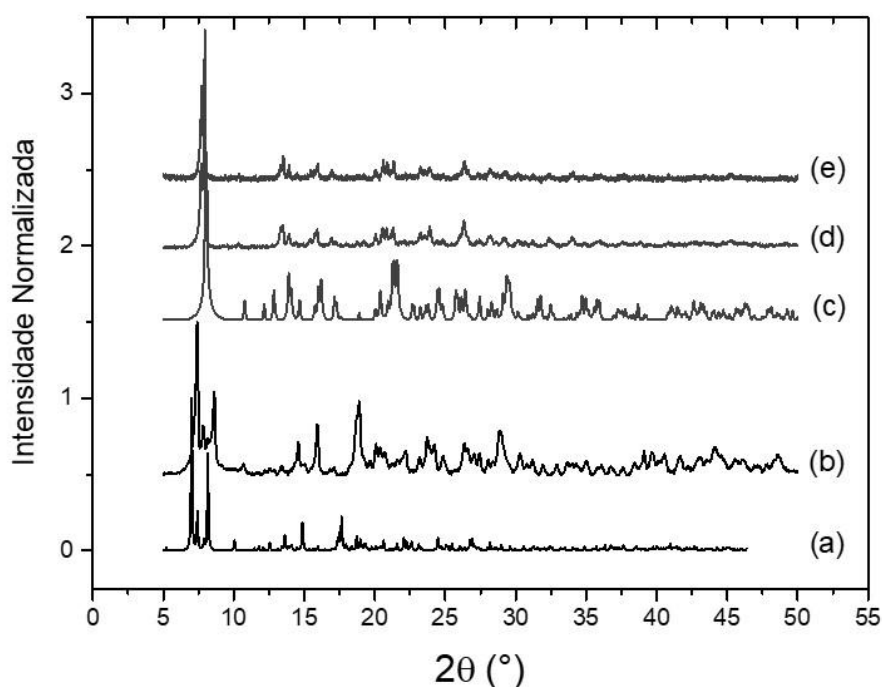
5.1.1 *o*-(METILTIO)-BENZOATOS DE LANTANÍDEO

Na complexação do ligante **2H** com íons európio foi observada a formação de dois produtos distintos. O produto obtido pelo método de agitação na temperatura ambiente (sistema aberto) é isomorfo a rede [Tb₂(**2**)₆(H₂O)₄] (OLIVEIRA *et. al.*, 2016), com os picos de difração mais intensos em 7,4, 7,8, 8,6, 15,9 e 18,9° (Figura 5.2b). Os produtos da síntese mecanoquímica (Figura 5.2d) e da síntese assistida por micro-ondas (Figura 5.2e) são isoestruturais e isomorfos à rede [La(**2**)₃], exibindo picos mais intensos em torno de 7,6 e 7,9°. Por se tratar de amostra lavada, o difratograma da composto mecanoquímico não apresenta os picos característicos do ligante **2H** (2θ: 23,3, 24,9, 45,7 e 47,2°) ou do cloreto de sódio (2θ: 31,7 e 45,4°). A fase obtida pelo método de sistema aberto foi denominada **2αEu** e a fase obtida pelo método assistido por micro-ondas ou pelo método mecanoquímico foi denominada **2βEu**. A escolha da nomenclatura α e β foi feita de modo arbitrário, seguindo a cronologia de obtenção das estruturas, e não diz respeito a estabilidade dos compostos.

As condições de síntese de **2αEu** são semelhantes à síntese das redes [Ln₂(**2**)₆(H₂O)₄] (Ln: Eu, Gd, Tb) descritas por OLIVEIRA *et. al.* (2016). As redes [Ln₂(**2**)₆(H₂O)₄] também foram obtidas pelo método de precipitação em sistema aberto,

mas com uso de nitrato de európio como precursor metálico e em sistema mais diluído (50 mL de solvente). Esse resultado demonstra que essas pequenas mudanças não afetam a formação da rede. Porém, o rendimento de **2αEu** (49%) é inferior ao rendimento da rede $[\text{Eu}_2(\mathbf{2})_6(\text{H}_2\text{O})_4]$ (90%).

Figura 5.2 – DRXP (a) simulado para a rede $[\text{Tb}_2(\mathbf{2})_6(\text{H}_2\text{O})_4]$, (b) de **2αEu** obtido pelo método agitação em sistema aberto, (c) simulado para a rede $[\text{La}(\mathbf{2})_3]$ e de **2βEu** obtido pelo método (d) mecanoquímico e (e) assistido por micro-ondas



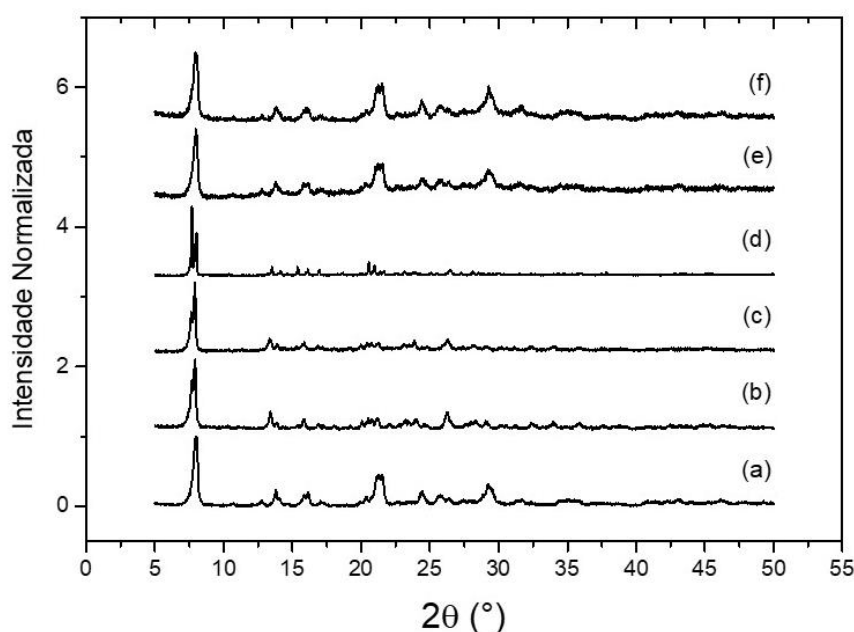
Fonte: A autora (2024).

A síntese de **2βEu** é vantajosa pelo método assistido por micro-ondas devido à redução do tempo reacional (30 minutos) e do volume de água (5 mL) em comparação ao método hidrotermal. O tempo reacional do método mecanoquímico também é reduzido para 30 minutos e faz uso de uma quantidade ínfima de água (20 μL). As redes $[\text{Ln}(\mathbf{2})_3]$ (Ln: La, Ce, Eu, Gd, Tb, Tm e Yb) já haviam sido sintetizadas anteriormente (V. P. DE SOUZA, 2017) pelo método mecanoquímico, mas em menor escala¹⁰. Assim, vê-se que o método mecanoquímico ainda permite o escalonamento da reação e, embora o método apresente desvantagens como a formação de produtos com baixa cristalinidade (TSUZUKI, 2021), no sistema estudado não se observa perda

¹⁰ Referência V. P. DE SOUZA (2017). Síntese Hidrotermal: escala 0,9:0,9:0,3 mmol (**2**H:NaOH:Ln), 10 mL de H₂O, aquecimento a 120 °C por 72 horas. Síntese Mecanoquímica: escala 0,3:0,3:0,1 mmol (**2**H:NaOH:Ln), 20 μL de H₂O, moagem por 30 minutos a 25 Hz.

de cristalinidade, tornando esse o mais vantajoso para obtenção da fase **2 β Eu**. Por isso, o método mecanoquímico foi utilizado para obtenção de complexos com outros íons lantanídeos, tendo sido obtidos complexos isomorfos a **2 β Eu** com outros íons lantânio, cério, gadolínio, térbio, túlio e itérbio (Figura 5.3).

Figura 5.3 – DRXP da série **2 β Ln** obtida pelo método mecanoquímico. Ln: (a) La, (b) Ce, (c) Gd, (d) Tb, (e) Tm e (f) Yb.

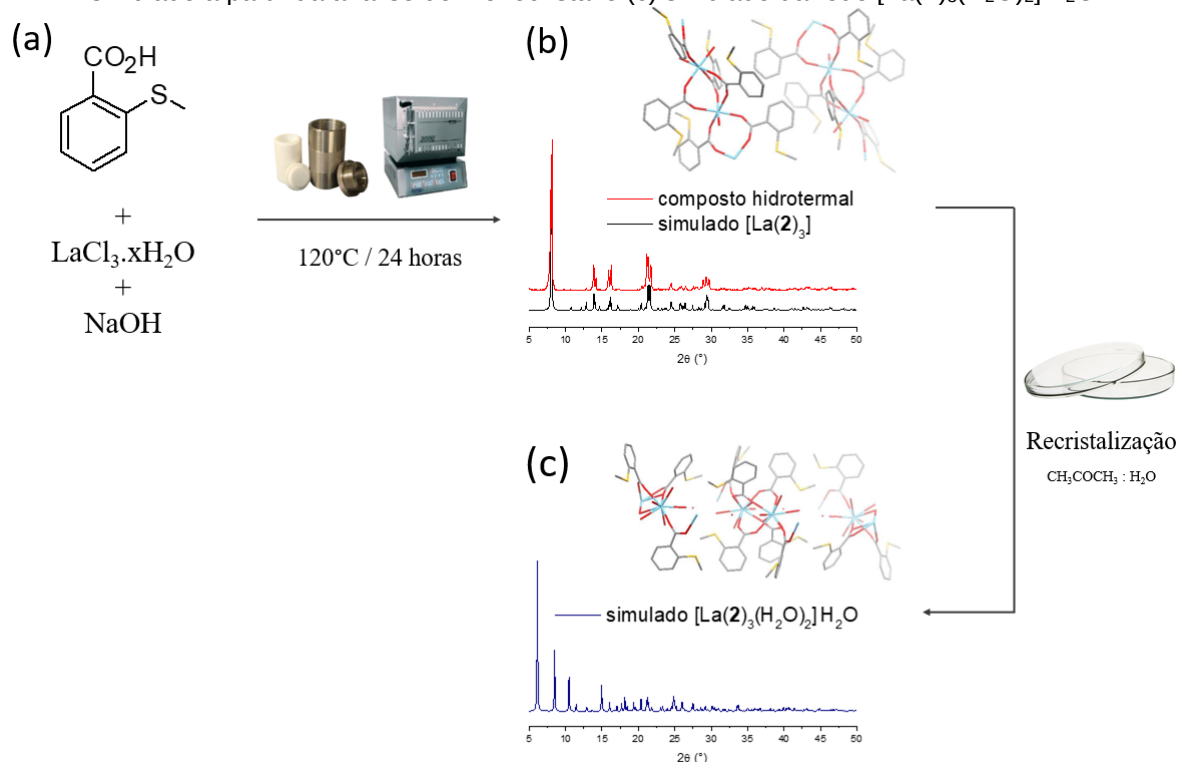


Fonte: A autora (2024).

Os dados cristalográficos da rede $[\text{Tb}_2(\mathbf{2})_6(\text{H}_2\text{O})_4]$ estão descritos no trabalho de OLIVEIRA *et. al.* (2016), mas a rede $[\text{La}(\mathbf{2})_3]$ é inédita e os dados estruturais foram obtidos de modo preliminar e apresentados na dissertação de mestrado da autora da presente tese (V. P. DE SOUZA, 2017). Visando obter um monocristal com melhor qualidade para finalização da determinação estrutural da rede $[\text{La}(\mathbf{2})_3]$ foram realizadas novas tentativas de recristalização. A síntese hidrotermal da rede $[\text{La}(\mathbf{2})_3]$ foi reproduzida e em seguida submetida a etapa de recristalização pela evaporação lenta de uma solução do composto em acetona : água. Os cristais foram obtidos após aproximadamente uma semana e encaminhados para análise de DRX de monocristal que, embora também não tenham apresentado a qualidade necessária para determinação da estrutura, permitiu a identificação de uma nova fase. Essa nova fase tem estrutura diferente das redes $[\text{Tb}_2(\mathbf{2})_6(\text{H}_2\text{O})_4]$ e $[\text{La}(\mathbf{2})_3]$. Os dados estruturais preliminares demonstram que o composto hidrotermal recristalizou na estrutura da

rede unidimensional $[\text{La}(\mathbf{2})_3(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$. Um esquema da síntese dessa nova rede está ilustrado na Figura 5.4, em que são exibidas as estruturas da rede hidrotermal $[\text{La}(\mathbf{2})_3]$ e da rede recristalizada $[\text{La}(\mathbf{2})_3(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$. A obtenção da rede $[\text{La}(\mathbf{2})_3(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ foi inesperada, pois se esperava obter cristais de $[\text{La}(\mathbf{2})_3]$. A rede $[\text{La}(\mathbf{2})_3(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ é inédita e demonstra a obtenção de uma nova fase a partir da complexação de **2H** com íons lantânio. Essa nova fase foi denominada **2yLa**. Os dados preliminares dessa estrutura serão apresentados a seguir.

Figura 5.4 – (a) Esquema de síntese e (b) DRXP da rede $[\text{La}(\mathbf{2})_3]$ obtida pela síntese hidrotermal e simulado a partir da análise do monocristal e (c) simulado da rede $[\text{La}(\mathbf{2})_3(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$.



Fonte: A autora (2024).

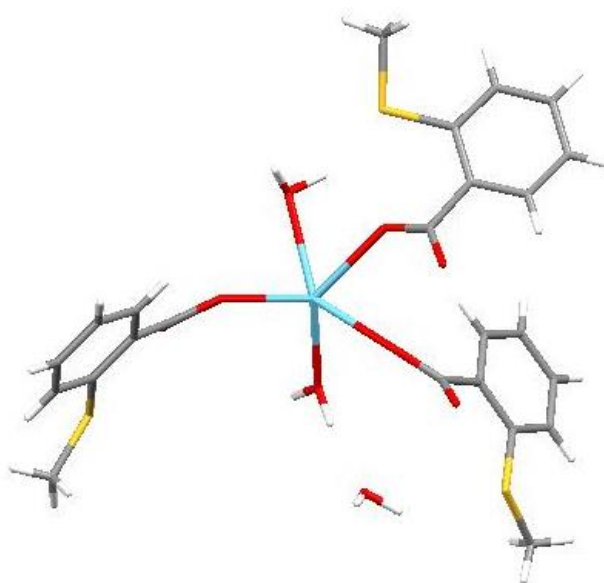
5.1.1.1 Estrutura da Rede $[\text{La}(\mathbf{2})_3(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Os dados preliminares da estrutura da rede $[\text{La}(\mathbf{2})_3(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ foram obtidos a partir da análise de DRX de monocristal através da recristalização do composto hidrotermal de lantânio. A rede $[\text{La}(\mathbf{2})_3(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ cristaliza no sistema monoclinico e grupo espacial $\text{P}2_1/\text{c}$ (N°14 da *International Tables for Crystallography*¹¹) e os parâmetros de cela estão apresentados na Tabela 5.2. O grupo $\text{P}2_1/\text{c}$ é

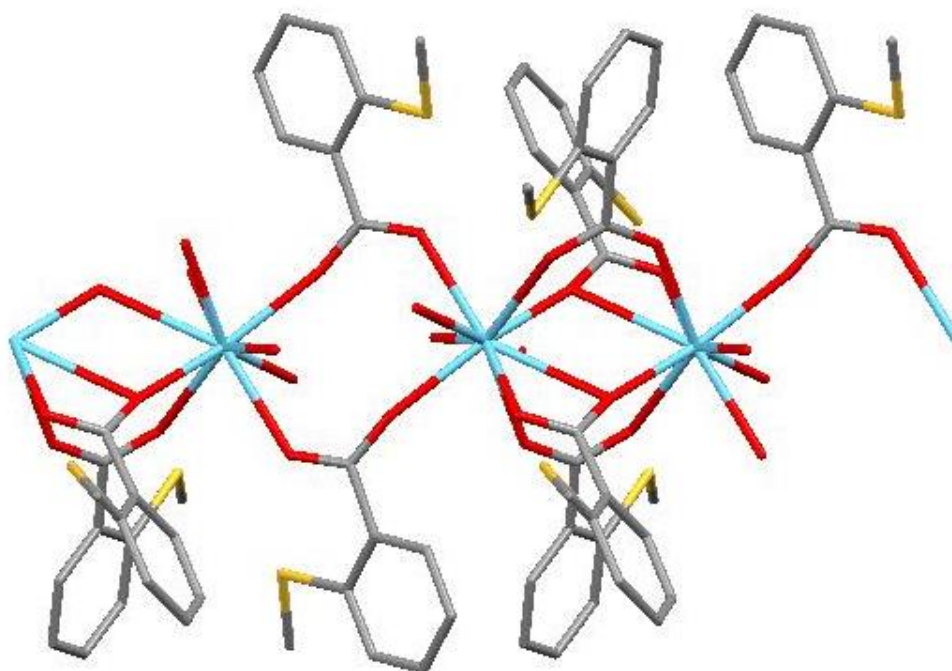
¹¹ HAHN, T. *International Tables for Crystallography, Volume A Space-Group Symmetry*, 5th Ed., The International Union of Crystallography, Springer, Dordrecht, 2005.

centrossimétrico e inclui quatro unidades em sua cela unitária. A unidade assimétrica é composta por um átomo de lantânio coordenado a três moléculas do ligante e duas moléculas de água, além de uma molécula de água não coordenada (Figura 5.5). Nessa estrutura, os sítios La possuem número de coordenação nove, cada átomo de lantânio está ligado a sete átomos de oxigênio de seis ligantes diferentes e dois átomos de oxigênio de duas moléculas de água. Na estrutura dois sítios La–La estão conectados por meio de duas pontes tipo bidentada simétrica ($\mu_2:\eta^1-\eta^1$ Z-Z) e duas pontes tipo tridentada assimétrica ($\mu_2:\eta^2-\eta^1$). A rede cresce unidimensionalmente à medida que essas unidades La–La se conectam às outras unidades La $\dagger$ –La $\dagger$ por meio de pontes simétricas ($\mu_2:\eta^1-\eta^1$ Z-E) por meio de dois ligantes distintos (Figura 5.6). As distâncias entre os átomos estão apresentadas na Tabela 5.3. Na estrutura da rede [La(**2**)₃(H₂O)₂](H₂O) os átomos de lantânio estão separados por distâncias de 4,170 Å (La–La) e 5,171 Å (La–La $\dagger$). Essas distâncias são compatíveis com as distâncias relatadas para complexos de lantânio com benzoatos mono-substituídos (BUßKAMP *et. al.*, 2007), em que as distâncias variam de 3,989 Å a 5,411 Å. As distâncias La–O observadas em [La(**2**)₃(H₂O)₂].H₂O estão dentro do intervalo considerado como interações fortes (2,40 a 2,60 Å) e também são compatíveis com as distâncias observadas em benzoatos de lantânio.

Figura 5.5 – Unidade assimétrica da rede [La(**2**)₃(H₂O)₂].H₂O. O átomo de lantânio está representado na cor azul turquesa, carbono na cor cinza, oxigênio na cor vermelha, hidrogênio na cor branca e enxofre na cor amarela.



Fonte: A autora (2024).

Figura 5.6 – Estrutura da rede $[\text{La}(\mathbf{2})_3(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}$.

Fonte: A autora (2024).

Figura 5.2 –Parâmetros de cela da rede $[\text{La}(\mathbf{2})_3(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}$.

Fórmula Química	$\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{LaO}_9\text{S}_3$			
Massa Molar	694,5663 g/mol			
Sistema Cristalino	Monoclínico			
Grupo Espacial	$\text{P2}_1/\text{c}$			
Parâmetros de Cela	a	14,568(3) Å	α	90°
	b	20,789(5) Å	β	98,505°
	c	9,2472(19) Å	γ	90°
Volume	2769,76 Å ³			
Z	4			

Fonte: A autora (2024).

Tabela 5.3 – Distância de ligação entre os átomos da rede $[\text{La}(\mathbf{2})_3(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}$.

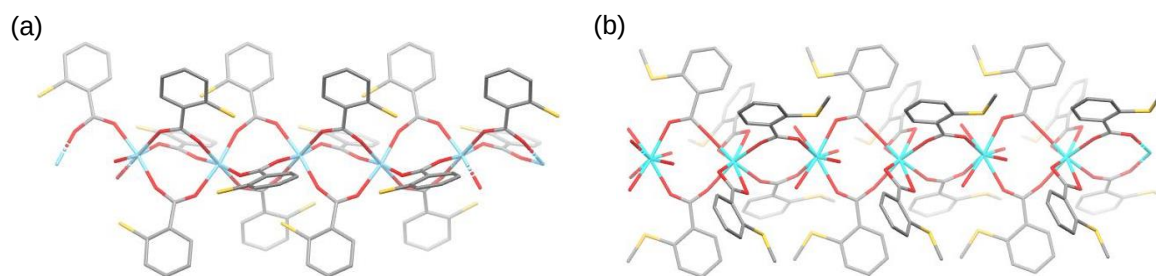
	Distância (Å)		Distância (Å)
La-La	4,170; 5,172	La-O (H_2O)	2,600; 2,751
La-O ($\mu_2:\eta^2-\eta^1$)	2,562; 2,442	C-O ($\mu_2:\eta^2-\eta^1$)	1,267; 1,256
La-O ($\mu_2:\eta^1-\eta^1$ Z-Z)	2,500; 2,518	C-O ($\mu_2:\eta^1-\eta^1$ Z-Z)	1,254; 1,260
La-O ($\mu_2:\eta^1-\eta^1$ Z-E)	2,411; 2,488	C-O ($\mu_2:\eta^1-\eta^1$ Z-E)	1,251; 1,258

Fonte: A autora (2024).

Em comparação com a estrutura antes da etapa de recristalização, $[\text{La}(\mathbf{2})_3]$, vê-se que a rede recristaliza em uma nova estrutura, com mudança no ambiente em torno do íon lantânio e nos parâmetros de cela. A rede $[\text{La}(\mathbf{2})_3]$ (Figura 5.7) cristaliza no

sistema monoclinico e grupo espacial $P2_1/n$, que é uma variante do grupo espacial $P2_1/c$ em que o eixo cristalográfico a é trocado pelo eixo c . Na rede anidra os íons lantânio têm número de coordenação seis, sendo um fato bastante incomum visto que os íons lantanídeos costumam apresentar números de coordenação maiores que seis (DA ROSA, KITAGAWA e HASEGAWA, 2020), preferencialmente os números de coordenação oito e nove (BAO, 2020). A conexão entre os sítios La também é diferente nas duas estruturas, pois em $[La(2)_3]$ os sítios estão conectados por meio de três pontes do tipo $\mu_2:\eta^1-\eta^1$ Z-Z e a estrutura formada é bastante simétrica. A nova estrutura também é distinta da estrutura da rede $[Tb_2(2)_6(H_2O)_4]$. A rede $[Tb_2(2)_6(H_2O)_4]$ é composta por unidades diméricas, com sítios Tb distintos conectados por quatro ligantes em pontes simétricas ($\mu_2:\eta^1-\eta^1$).

Figura 5.7 – Estruturas dos *o*-(metiltio)-benzoatos de lantanídeo, (a) $[La(2)_3]$ e (b) $[Tb_2(2)_6(H_2O)_4]$.



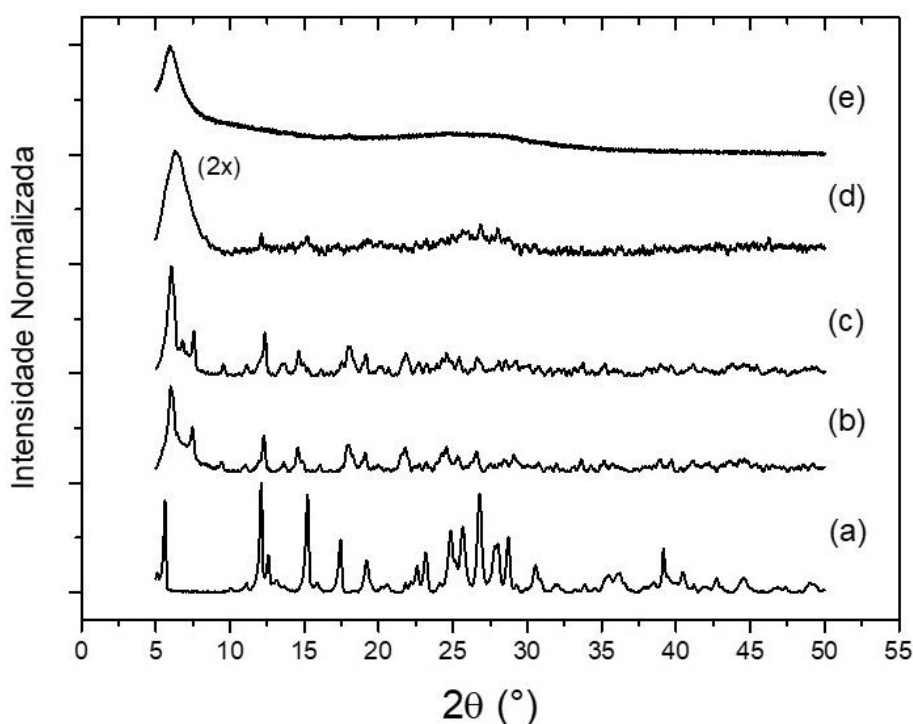
Fonte: A autora (2024).

Diante da possibilidade de obter diferentes estruturas aplicando diferentes métodos de síntese ou da possibilidade de estabelecer rotas sintéticas mais vantajosas para gerar uma mesma estrutura, a complexação dos ligantes H3 e H4 com íons európio foi avaliada por mais de um método de síntese. Porém, como não há relatos na literatura de compostos de coordenação baseados em íons lantanídeos com esses ligantes, a análise dos produtos obtidos por cada método ocorreu por meio de comparação entre os difratogramas dos produtos das sínteses. E, assim como ocorreu para os compostos com H2, nos casos que em houve a identificação de mais de uma fase, foi feita a atribuição da nomenclatura α e β de acordo com a cronologia de obtenção das estruturas. A atribuição não leva em consideração a estabilidade dos compostos, nem possuem correlação com a estruturas descritas para os complexos com H2. Os resultados obtidos serão apresentados nos dois subtópicos a seguir.

5.1.2 *o*-(CIANO-FENILTIO)-BENZOATOS DE LANTANÍDEO

Um mesmo padrão de difração, com picos mais intensos em 6,0, 6,8, 7,5, 18,0, 21,8 e 24,6° (Figura 5.8), foi identificado nos produtos da complexação de H3 com íons európio pelo método de aquecimento sob refluxo e pelo hidrotermal. Esse padrão de difração foi denominado fase **3αEu**. O produto da síntese em sistema aberto exhibe um halo amorfo na região de 5,0 a 8,5°, o que não permitiu a identificação de mais picos de difração e a comparação com os difratogramas dos demais complexos. Ainda sim, são observados picos característicos do ligante (12,1, 15,2 e 26,8°), demonstrando que esse não é completamente consumido durante a síntese. Portanto, por apresentar um padrão de difração com picos mais definidos, o complexo de európio obtido pelo método de aquecimento sob refluxo foi utilizado para as demais análises. Também pelo método de aquecimento sob refluxo foi obtido o complexo de gadolínio, mas o perfil de difração do produto exhibe um halo amorfo mais intenso entre 5,0 e 8,0° (Figura 5.8e), impossibilitando a comparação com os padrões de difração.

Figura 5.8 – DRXP (a) do ligante H3 e de seus complexos com íons európio obtidos pelo (b) método de aquecimento sob refluxo, (c) hidrotermal e (d) agitação em sistema aberto e (e) do complexo de gadolínio obtido pelo método de aquecimento sob refluxo.

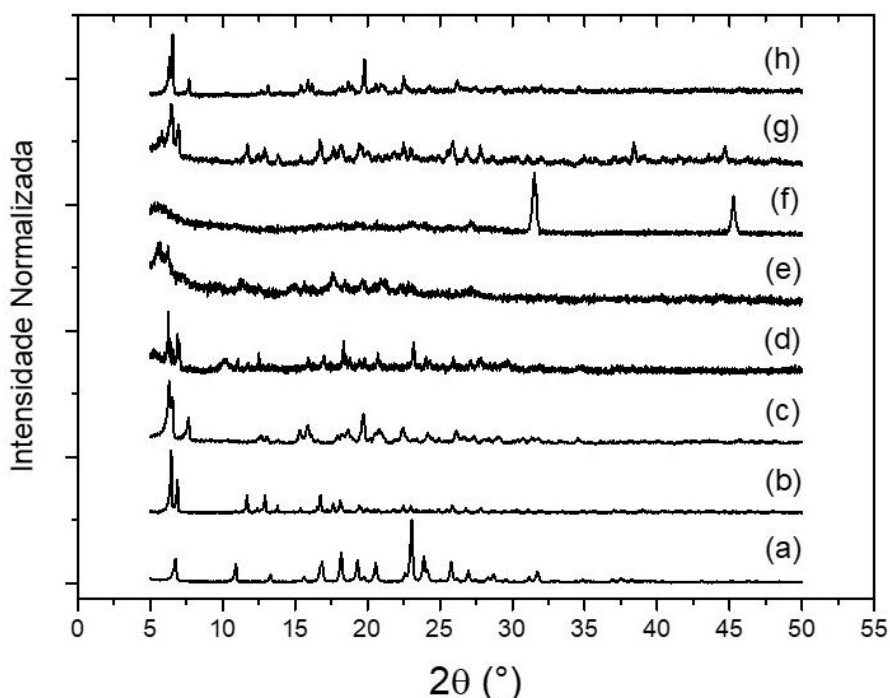


Fonte: A autora (2024).

5.1.3 *o*-(BENZILTIO)-BENZOATOS DE LANTANÍDEO

Nos difratogramas dos compostos de európio com ligante H4 (Figura 5.9) são identificadas pelo menos duas fases. Duas sínteses utilizando o método de refluxo apresentaram perfis de difração distintos. É válido destacar que, embora correspondam a experimentos independentes, ambos foram realizados seguindo o protocolo de síntese do método de refluxo e sob as mesmas condições. O produto da primeira síntese pelo método de refluxo (referido como Refluxo I) exibe picos de difração mais intensos em 6,4, 6,9, 11,7, 12,9, 16,8 e 18,1° e o produto da segunda síntese (referido como Refluxo II) exibe picos de difração mais intensos em 6,3, 6,5, 7,6, 15,9 e 19,7°. Esses compostos foram denominados **4 α Eu** e **4 β Eu**, respectivamente.

Figura 5.9 – DRXP (a) do ligante H4, dos complexos de európio obtidos pelos métodos (b-c) refluxo (I e II, respectivamente), (d) hidrotermal, (e) agitação em sistema aberto e (f) mecanoquímico, e (g-h) dos complexos com gadolínio obtidos pelo método de refluxo (I e II, respectivamente).



Fonte: A autora (2024).

Para observar a ocorrência dessas fases, outros quatro ensaios utilizando o método de refluxo foram realizados, mas todos levaram a formação da fase **4 α Eu**. A caracterização desses ensaios ocorreu pela análise da assinatura fotofísica dos

compostos e, por isso, serão tratadas mais à frente. Seguindo para análise dos demais métodos de síntese, vê-se que os métodos hidrotermal e sistema aberto exibem um perfil de difração com uma grande quantidade de picos, em que são observados picos que podem corresponder as fases **4 α Eu** e **4 β Eu**, além de outras possíveis fases, e um pico em 23,0° característico do ligante **4H**. O composto mecanoquímico exibe um halo amorfo na região de 5,0 a 8,0°, não permitindo uma atribuição de fases presentes na amostra. O perfil de difração do composto mecanoquímico ainda é acrescido dos picos característico do cloreto de sódio em 31,5 e 45,3°, uma vez que a amostra foi analisada após o processo de moagem, sem qualquer etapa de lavagem. Pelo método de aquecimento sob refluxo também foram obtidos complexos de gadolínio e, assim como ocorreu com a complexação com íons európio, a partir de reações distintas aplicando o mesmo protocolo sintético, dois perfis de difração foram observados. O perfil de difração isomorfo a fase **4 α Eu** foi denominado **4 α Gd** (Figura 5.9g) e o perfil de difração isomorfo a fase **4 β Eu** foi denominado **4 β Gd** (Figura 5.9h). Os difratogramas não exibem indícios de mistura de fases nas amostras, com exceção de um pico alargado em 5,8°, proveniente de algum subproduto ou impureza.

Na tentativa de determinação estrutural das fases **4 α Eu** e **4 β Eu** foram realizadas tentativas de recristalização. Mas, quando utilizado foi dissolução em acetona : água, seguida da evaporação lenta do solvente, apenas cristais do ligante foram obtidos na forma de monocristais. Um monocristal de **H4** foi analisado por DRX de monocristal. Esse ligante não é comercial, tendo sido obtido pela rota de síntese descrita por McCLURE, ABRAMS e RACK (2010), e, em comparação entre os padrões de difração do ligante sintetizado e do simulado para estrutura, é visto que esses exibem boa compatibilidade (Figura C1). Outras tentativas de recristalização em metanol na temperatura ambiente e em etanol : água ou acetonitrila : água sob aquecimento foram realizadas, mas sem êxito na formação de cristais do complexos.

5.2 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

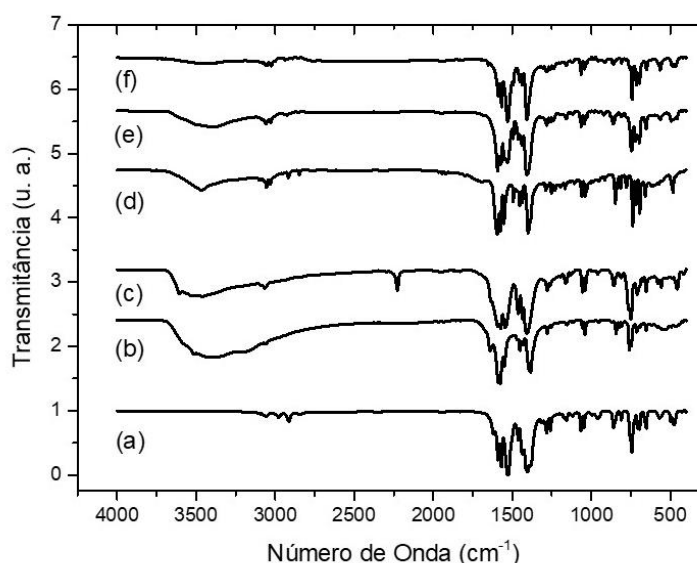
O espectro vibracional na região do infravermelho do *o*-(metiltio)-benzoato de európio obtido pelo método mecanoquímico (Figura 5.10a) exibe bandas em 1590, 1568 e 1527 cm⁻¹ correspondem ao estiramento antissimétrico do grupo carboxilato, em 1403 cm⁻¹ correspondente ao estiramento simétrico do grupo carboxilato e em 741 cm⁻¹ corresponde ao estiramento da ligação carbono-enxofre. A ausência de bandas

alargadas entre 4.000 e 3.000 cm^{-1} provenientes do estiramento O–H indica que **2 β Eu** não possui moléculas de água coordenadas e esse resultados está com concordância estrutura da rede $[\text{Ln}(\mathbf{2})_3]$ atribuída **2 β Eu** por DRXP.

O espectro vibracional na região do infravermelho do *o*-(ciano-feniltio)-benzoato de európio (**3 α Eu**) exibe bandas larga entre 3.700 a 3.000 cm^{-1} (Figura 5.10b). A presença de bandas nessa região são atribuídas aos grupos O–H de grupos carboxílicos e de moléculas de água coordenadas e/ou não coordenadas, bem como estiramento C–H aromático. A banda próxima de 1.500 cm^{-1} é atribuída ao estiramento C=C aromático. A presença dos grupos funcionais C $\equiv$ N e C–S são identificados através das bandas com máximo em 2.225 e 749 cm^{-1} , respectivamente. As bandas em 1.575 e 1.541 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento antissimétrico do grupo carboxilato e em 1.406 cm^{-1} ao estiramento simétrico.

Analizando os espectros dos *o*-(benziltio)-benzoatos de európio (Figura 5.10c) é observado a presença de bandas largas entre 4.000 a 3.000 cm^{-1} para **4 α Eu**, essas são menos pronunciadas para **4 β Eu**. Essa região é característica do estiramento C–H aromático e O–H de moléculas de água. Assim, é possível que a fase **4 α Eu** tenha moléculas de água e **4 β Eu** não. Em ambos a banda em aproximadamente 746 cm^{-1} é atribuída ao estiramento C–S. As bandas ao estiramento antissimétrico do grupo carboxilato estão na região entre 1.590 e 1.530 cm^{-1} e do estiramento simétrico em 1.494 cm^{-1} .

Figura 5.10 – Espectros vibracionais na região do infravermelho: (a) **2 β Eu**, (b) Na3 e (c) **3 α Eu**, (d) Na4, (e) **4 α Eu** e (f) **4 β Eu**.



Fonte: A autora (2024).

Assim como realizado na análise dos perfluoro-benzoatos de lantanídeo (ver subtópico 3.1.3), o modo de coordenação do grupo carboxilato foi investigado a partir da diferença entre os números de onda dos estiramentos antissimétrico e simétrico ($\Delta = \nu_a + \nu_s$). O estiramento antissimétrico do grupo carboxilato no *o*-(ciano-feniltio)-benzoato de sódio (**Na3**) é visto em 1.592, 1.574 e 1.544 cm^{-1} e o estiramento simétrico em 1.404 cm^{-1} . O valor de Δ de **3 α Eu** em comparação com **Na3** sugere os modos bidentado ponte e bidentado quelato, pois os valores de Δ são próximo ou menores que o Δ de **Na3**. O estiramento antissimétrico do grupo carboxilato no *o*-(benziltio)-benzoatos de sódio (**Na4**) é visto em 1.595, 1.576 e 1.553 cm^{-1} e o estiramento simétrico em 1.399 cm^{-1} . O valor de Δ de **4 α Eu** em comparação com **Na4** sugere os modos bidentado ponte e bidentado quelato, pois os valores de Δ são próximo ou menores que o Δ de **Na4**.

De modo geral, todos os complexos apresentam bandas correspondentes aos principais grupos funcionais dos respectivos ligantes, descartando a possibilidade de degradação deste durante o processo de aquecimento para as sínteses sob refluxo e no processo moagem para a síntese mecanoquímica. Para os *o*-(*o*-ciano-feniltio)- e *o*-(benziltio)-benzoatos de európio, embora a estrutura desses não sejam conhecidas, é esperado que esses sejam espécies com mais de um sítio metálico, visto a possibilidade de coordenação bidentada ponte.

5.3 ESTUDO ESPECTROSCÓPICO DE LUMINESCÊNCIA

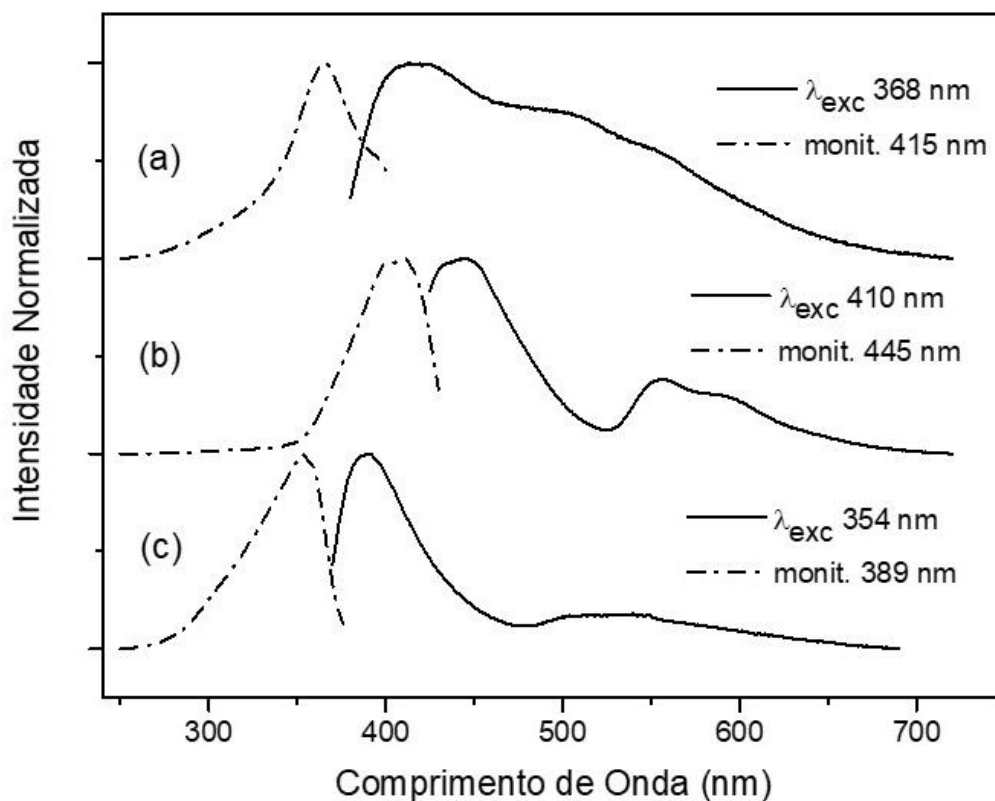
O estudo das propriedades fotofísicas consistiu na análise dos espectros de emissão dos complexos de gadolínio e espectros de excitação e de emissão e das curvas de decaimento dos complexos de európio. Todas as medidas foram realizadas no estado sólido e a temperatura ambiente.

5.3.1 ESTADOS TRIPLETO

Os espectros de emissão das fases **3 α Gd**, **4 α Gd** e **4 β Gd**, obtidas via refluxo, estão ilustrado na Figura 5.11. O máximo em 389 nm (25.707 cm^{-1}) de **4 β Gd** demonstra um aumento da energia do estado singleto com a mudança do substituinte $-\text{SCH}_3$ por $-\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, a fase **4 α Gd** também é significativamente afetada por essa

mudança, mas essa segunda apresenta redução da energia para 22.523 cm^{-1} . A fase **3aGd** exibe uma banda com máximo em 415 nm (24.096 cm^{-1}).

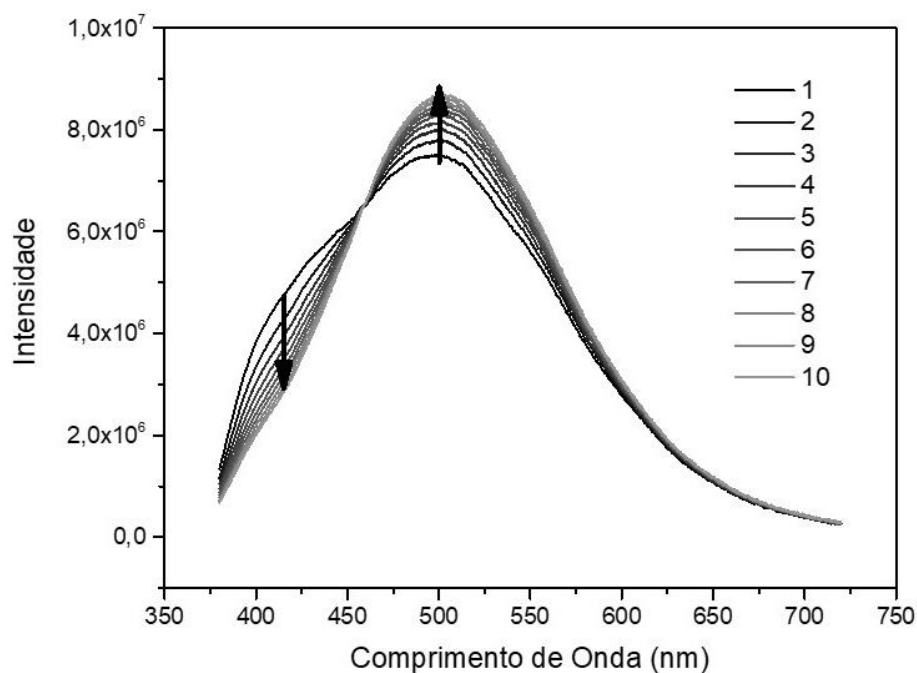
Figura 5.11 – Espectro de excitação (linha tracejada) e de emissão (linha contínua) das fases (a) **3aGd**, (b) **4aGd** e (c) **4bGd**.



Fonte: A autora (2024).

Analisando o comportamento de emissão foram adquiridos uma série de espectros de fosforescência. Para **3aGd** foram processadas dez varreduras em sequência, com comprimento de onda de excitação fixado em 368 nm e com tempo de integração de 0,1 s (Figura 5.12). Os espectros exibem um aumento gradual da intensidade da banda situada em 503 nm (19.881 cm^{-1}) e a diminuição da banda situada em 415 nm (24.096 cm^{-1}), com um ponto isosbético em 459 nm. Em comparação com o primeiro registro de emissão de **3aGd** (Figura 5.11a) é perceptível a perda significativa de intensidade da banda centrada em 415 nm em comparação e o ganho de intensidade da banda com máximo em 503 nm. É válido destacar que entre a aquisição do espectro de emissão apresentado na Figura 5.11a e a aquisição dos espectros da Figura 5.12 a amostra foi exposta a radiação para as medições de tempo de vida.

Figura 5.12 – Espectros de fosforescência obtidos em sequência para **3aGd**. A aquisição dos espectros foi realizada mantendo as mesmas condições de comprimento de onda de excitação, tempo de aquisição, incremento e fendas de emissão e excitação.



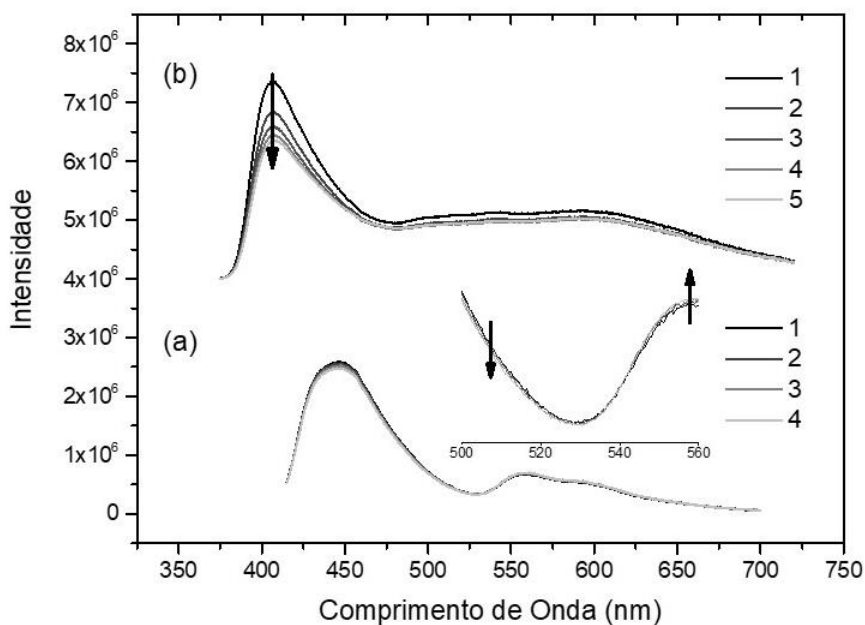
Fonte: A autora (2024).

A presença de um ponto isobéstico indica um equilíbrio entre duas espécies (ONGHENA *et. al.*, 2018; MULLER *et. al.*, 2016; BETTENCOURT-DIAS *et. al.*, 2010). Sistemas com comportamento fotoinduzido foram revisados por HUANG, HOR e JIN (2017), em particular, a fotoisomerização do azobenzeno, transformações “anel aberto/anel fechado” de diariletenos e cicloadições de pares de olefinas. Dentre os trabalhos abordados apenas um sistema contendo lantanídeos (MICHAELIDES, SKOULIKA e SISKOS, 2011), a cicloadição fotoinduzida da rede lantanídica com ligante ácido *trans,trans*-hexadien-dióico. Outros sistemas com comportamento fotoinduzido estão relatados na literatura, como a isomerização fotoinduzida de complexos de lantanídeo com ligantes contendo pontes azo ($-N=N-$) ou eteno ($-C=C-$) (HOU *et. al.*, 2023; XU *et. al.*, 2022; CHEN *et. al.*, 2020; XIE *et. al.*, 2020; FU *et. al.*, 2019; LIN *et. al.*, 2016). Esses também costumam exibir pontos isobésticos nos respectivos espectros de absorção obtidos em solução, indicando o equilíbrio entre as estruturas *cis* e *trans*.

O comportamento das fases **4aGd** e **4bGd** com a fotoexposição das respectivas amostras também foi investigado (Figuras 5.13). Para **4aGd** foram processadas quatro varreduras em sequência, com comprimento de onda de excitação fixado em 398 nm e com tempo de integração de 0,1 s; para **4bGd** foram

processadas cinco varreduras em sequência, com comprimento de onda de excitação fixado em 357 nm e com tempo de integração de 0,1 s. Os espectros de **4 α Gd** exibem uma diminuição da intensidade da banda com máximo em 446 nm e um aumento da intensidade das bandas com máximos em aproximadamente 558 e 590 nm, com um ponto isobéstico em aproximadamente 538 nm. A fase **4 β Gd** exhibe indício de fotodegradação, evidenciado pela diminuição das intensidades das bandas centradas em 406 nm e das bandas sobrepostas que se estendem até 720 nm, com uma perda de 17% do valor da área total dos espectros entre a primeira e a última medida.

Figura 5.13 – Espectros de fosforescência obtidos em sequência para (a) **4 α Gd** e (b) **4 β Gd**. A aquisição dos espectros foi realizada mantendo as mesmas condições de comprimento de onda de excitação, tempo de aquisição, incremento e fendas de emissão e excitação.

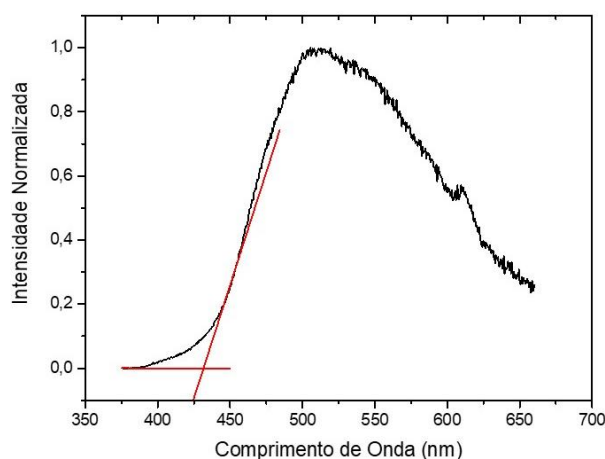


Fonte: A autora (2024).

Espectros resolvidos no tempo foram obtidos para estimativa dos estados tripleto (Figura 5.14 e Figura 5.15). As bandas de fluorescência são extintas devido ao atraso de 0,5 ms na detecção do sinal de emissão e apenas as bandas de fosforescência dos ligantes são observadas. O menor comprimento de onda de cada banda foi tomado a partir da extrapolação das retas da linha de base e da inclinação da banda de fosforescência. Os pontos de intersecção das retas foram tomados como o valor da energia de transição zero-fônon dos estados tripleto dos ligantes coordenados. Os valores calculados foram: 432 nm ($\sim 23.148 \text{ cm}^{-1}$) para **3 α Gd**, 522 nm ($\sim 19.157 \text{ cm}^{-1}$) para **4 α Gd** e 451 nm ($\sim 22.173 \text{ cm}^{-1}$) para **4 β Gd**. O nível tripleto

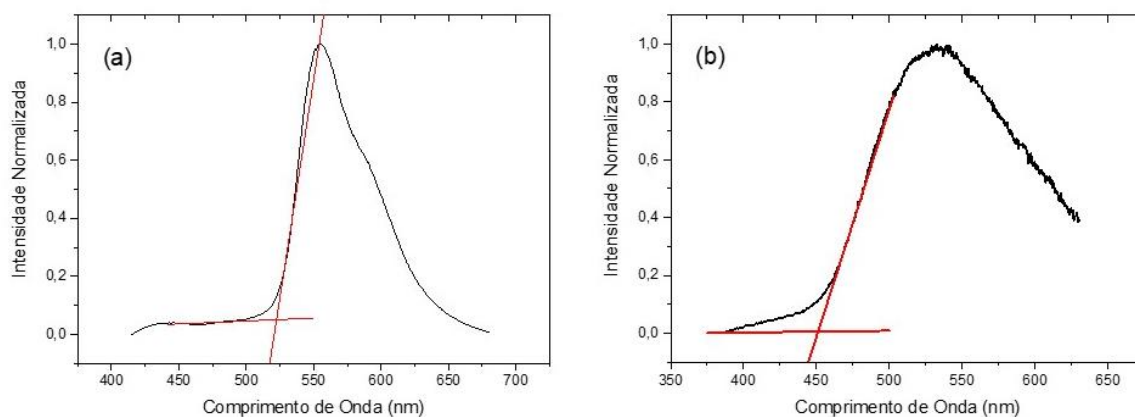
do ligante **3H** está a cerca de 450 cm^{-1} acima do nível tripleto do ligante **H2**, que está situado em 22.700 cm^{-1} (OLIVEIRA *et. al.*, 2016). Os dois valores atribuídos para o ligante **H4** estão abaixo dos níveis tripleto dos ligantes **H2** e **H3**, com redução superior a 550 cm^{-1} para fase β e 3.500 cm^{-1} para fase α e dos valores descritos para ácidos benzoicos substituídos (REDDY e SIVAKUMAR, 2013). A energia do estado tripleto do ácido benzoico não-substituído, por exemplo, é estimada em 24.800 cm^{-1} e seus derivados *o*-substituídos com grupos $-\text{SCH}_3$ em 22.700 cm^{-1} , $-\text{NH}_2$ em 25.230 cm^{-1} , $-\text{NO}_2$ em 25.620 cm^{-1} , $-\text{OCH}_3$ em 21.500 cm^{-1} e $-\text{OH}$ em 23.800 cm^{-1} .

Figura 5.14 – Espectro emissão de **3aGd** resolvido no tempo, obtido com atraso de 0,5 ms. As linhas em vermelho correspondem a extrapolação das retas da linha de base e da inclinação da banda.



Fonte: A autora (2024).

Figura 5.15 – Espectros emissão de (a) **4aGd** e (b) **4bGd** resolvidos no tempo, obtidos com atraso de 0,5 ms. As linhas em vermelho correspondem a extrapolação das retas da linha de base e da inclinação da banda.

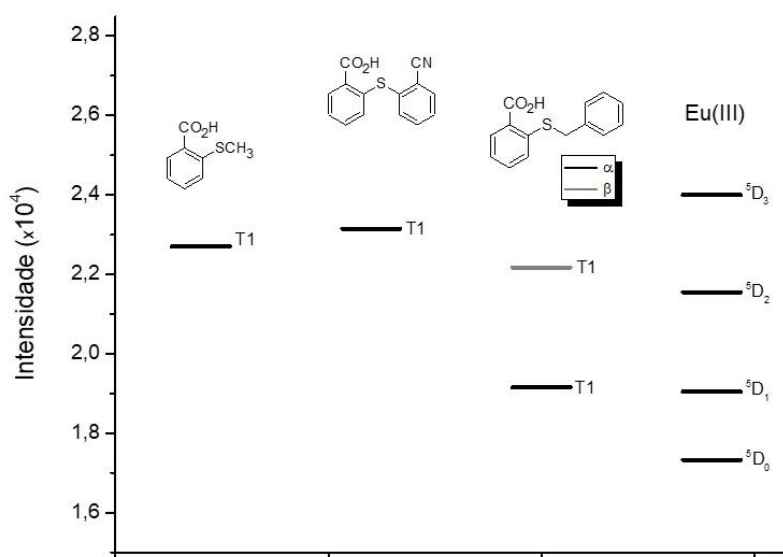


Fonte: A autora (2024).

A Figura 5.16 ilustra um diagrama de energia simplificado dos níveis tripleto do ligante (T1) e dos níveis emissores do íon európio ($^5\text{D}_2$, $^5\text{D}_1$ e $^5\text{D}_0$). A diferença de

energia entre os níveis T1 do ligante e 5D_0 do európio é de 7.270 cm^{-1} para fase **2 α Eu** e 5.850 cm^{-1} para fase **3 α Eu**, condição que dificulta a transferência de energia $L \rightarrow$ Eu. Essa diferença de energia diminui para fase **4 α Eu** (aprox. 1.825 cm^{-1}) o que deve favorecer a transferência de energia nesse sistema, mas o nível T1 está muito próximo do nível 5D_1 , condição que deve favorecer a retro-transferência. A diferença de energia ΔE ($T1-^5D_1$) é de 3.125 cm^{-1} para **4 β Eu**, condição que favorece a transferência de energia $L \rightarrow$ Eu, visto que a separação entre os níveis doador e aceitador devem estar preferencialmente entre 2.000 e 3.500 cm^{-1} (RAMYA *et. al.*, 2010).

Figura 5.16 – Diagrama simplificado com os níveis tripleto do ligante e níveis 5D_0 e 5D_1 do íon európio.



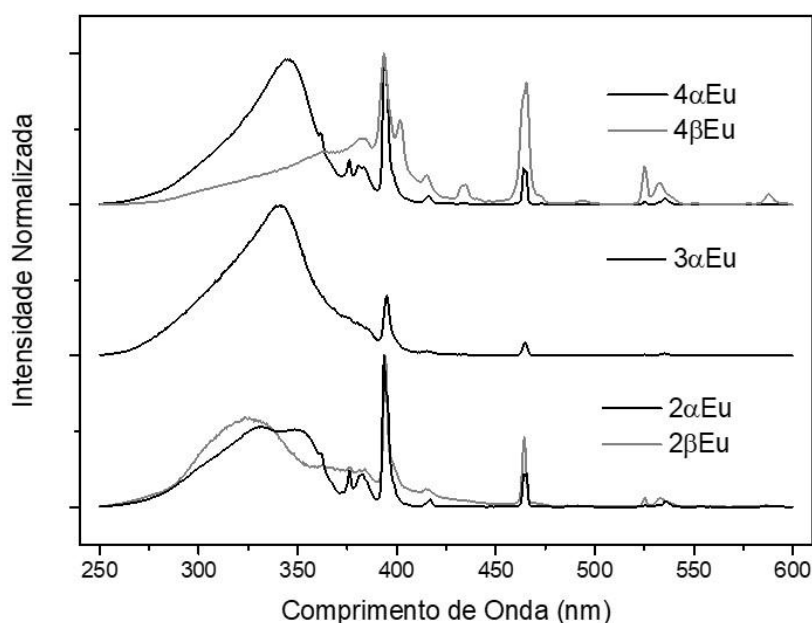
Fonte: A autora (2024).

5.3.2 o-BENZOATOS DE EURÓPIO

Para o estudo de luminescência dos complexos de európio foram utilizadas amostras dos *o*-(metiltio)-benzoatos de európio sintetizados pelo método de agitação em sistema aberto (**2 α Eu**) e pelo método de aquecimento assistido por micro-ondas (**2 β Eu**); amostra do *o*-(ciano-feniltio)-benzoato de európio sintetizado pelo método de aquecimento sob refluxo (**3 α Eu**); e *o*-(benziltio)-benzoatos de európio sintetizados pelo método de aquecimento sob refluxo (**4 α Eu** e **4 β Eu**). Os espectros de excitação exibem bandas largas que se estendem de 250 a 370 nm devido à excitação do ligante e bandas mais estreitas das transições intra-4f do íon európio (Figura 5.17). A Tabela 5.4 resume os máximos de cada transição e suas respectivas atribuições (BINNEMANS, 2015). A menor intensidade da banda $\pi-\pi^*$ em **2 β Eu**, em relação a

2 α Eu, é um indício de menor eficiência na transferência de energia ligante-metal nessa estrutura. A transição $^5L_6 \leftarrow ^7F_0$ é mais intensa em **2 α Eu** e **2 β Eu**, sugestivo de que essas estruturas podem apresentar melhores resultados quando excitadas no nível 5L_6 do íon európio. Em **3 α Eu** a banda $\pi-\pi^*$ bastante intensa, com intensidade superior às transições do íon európio. Essa banda também é intensa em **4 α Eu**, comparável à intensidade da transição $^5L_6 \leftarrow ^7F_0$ (Eu), mas **4 β Eu** exibe uma banda $\pi-\pi^*$ de baixa intensidade e deslocada para região de mais baixa energia. Comparando os três sistemas se observa um aumento considerável da intensidade da banda $\pi-\pi^*$ devido a troca grupo –metil por grupos contendo um sistema aromático, –feniltio e –benziltio, além do deslocamento do comprimento de onda máximo para região de menor energia (**2 α Eu**: 331 nm; **3 α Eu**: 341 nm; **4 α Eu**: 346 nm).

Figura 5.17 – Espectros de excitação dos *o*-benzoatos de európio monitorando a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$.



Fonte: A autora (2024).

Tabela 5.4 – Transições e níveis de energia da excitação dos *o*-benzoatos de európio.

Transição	2 α Eu		2 β Eu		3 α Eu		4 α Eu		4 β Eu	
	λ (nm)	E (cm $^{-1}$)	λ (nm)	E (cm $^{-1}$)	λ (nm)	E (cm $^{-1}$)	λ (nm)	E (cm $^{-1}$)	λ (nm)	E (cm $^{-1}$)
$^5D_4 \leftarrow ^7F_0$	-	-	362	27.624	-	-	-	-	-	-
$^5G_4 \leftarrow ^7F_0$	376	26.596	376	26.596	-	-	376	26.596	372	26.882
$^5G_2 \leftarrow ^7F_0$	-	-	381	26.247	-	-	381	26.247	381	26.247
$^5L_7 \leftarrow ^7F_0$	382	26.178	384	26.042	-	-	384	26.042	384	26.042
$^5L_6 \leftarrow ^7F_0$	394	25.381	394	25.381	395	25.316	394	25.381	394	25.381
$^5D_3 \leftarrow ^7F_0$	417	23.981	415	24.096	-	-	417	23.981	416	24.038
$^5D_2 \leftarrow ^7F_0$	466	21.459	464	21.552	465	21.505	464	21.552	467	21.413
$^5D_1 \leftarrow ^7F_0$	525	19.048	525	19.048	525	19.048	525	19.048	525	19.048
$^5D_2 \leftarrow ^7F_1$	536	18.657	533	18.762	536	18.657	536	18.657	533	18.762
$^5D_0 \leftarrow ^7F_0$	-	-	-	-	-	-	-	-	588	17.007

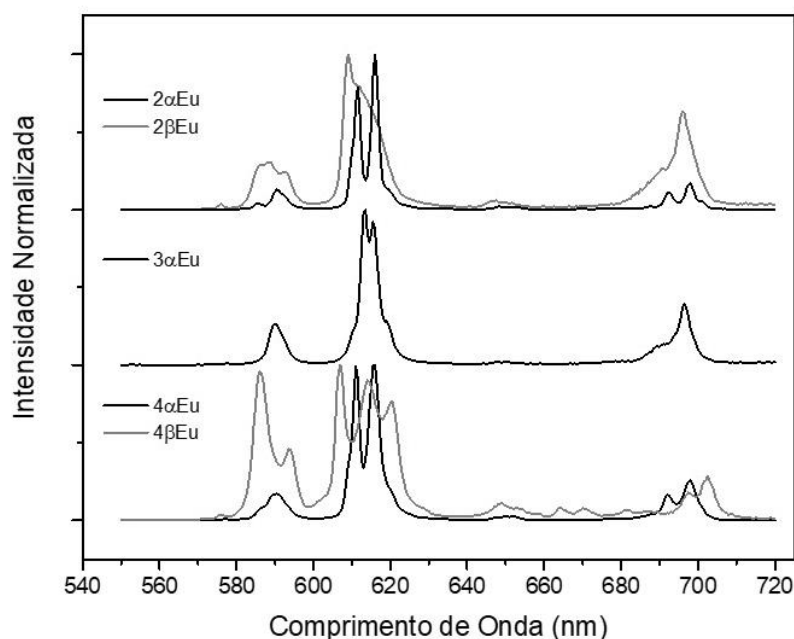
Fonte: A autora (2024).

A Figura 5.18 ilustra os espectros de emissão de **2αEu**, **3αEu** e **4αEu** e esses exibem as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ (J: 1, 2, 3 e 4) do íon európio. Essas transições também são identificadas nos complexos **2βEu** e **4βEu**, bem como a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$. Os máximos observados para cada transição estão resumidos na Tabela 5.5. A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ é simétrica e a ausência de multiplicidades superiores a $2J+1$ sugerem a presença de único sítio do íon európio nesses complexos. Os perfis de emissão de **4αEu** e **4βEu** são bastante diferentes. A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ exibe duas componentes Stark em **4αEu** e três componentes em **4βEu**. A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ perde intensidade em **4βEu**, passando a ter intensidade comparável à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, e tem seu máximo deslocado para menor comprimento de onda. A predominância da $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e a presença da $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ em **4βEu** dão indícios de que o íon európio está inserido em um sítio de mais baixa simetria e com um centro de inversão aproximado. Um comportamento semelhante a esse também é observado em **2αEu** e **2βEu**. A emissão de **2αEu** é compatível com a emissão da rede $[Eu_2(2)_6(H_2O)_4]$ (OLIVEIRA *et. al.*, 2016; Figura C1 em Anexo), assim como a emissão de **2βEu** é compatível com o composto de európio obtido pelo método hidrotermal (DE SOUZA, 2017; Figura C2 em Anexo). Esses resultados estão em concordância com os dados de DRXP que demonstraram que **2αEu** é isomorfo à rede $[Tb_2(2)_6(H_2O)_4]$ e **2βEu** é isomorfo à rede $[La(2)_3]$, assim como o composto hidrotermal também é isomorfo à rede $[La(2)_3]$. A emissão da rede $[Eu_2(2)_6(H_2O)_4]$ descrita por OLIVEIRA *et. al.* (2016), embora a estrutura apresente dois sítios distintos, não exibe multiplicidades superiores a $2J+1$ e a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ só é observada em baixa temperatura.

As emissões de **4αEu** e **4βEu** são bastante distintas, assim como as emissões dos seus análogos com íon gadolínio (**4αGd** e **4βGd**). E, embora esses dois pares de compostos tenham obtidos seguindo o mesmo protocolo de síntese (método de aquecimento sob refluxo), foi demonstrado na análise por DRXP que essas estruturas são de fato distintas. Diante disso, novos ensaios de complexação de **4H** com íons európio foram realizados mantendo o método de aquecimento sob refluxo para verificar a ocorrência da formação da fase **α** ou **β**. Quatro ensaios foram realizados: (Ensaio 1 e 2) os dois primeiros ensaios foram realizados utilizando as mesmas condições do método de refluxo que levaram à formação ora da fase **α**, ora da fase **β**; (Ensaio 3) o terceiro ensaio foi realizado em tempo reacional reduzido (4 horas); (Ensaio 4) o quarto ensaio foi realizado com o dobro de volume de solvente (20 mL). No entanto, em todas as condições testadas foi observada apenas a fase **4αEu**

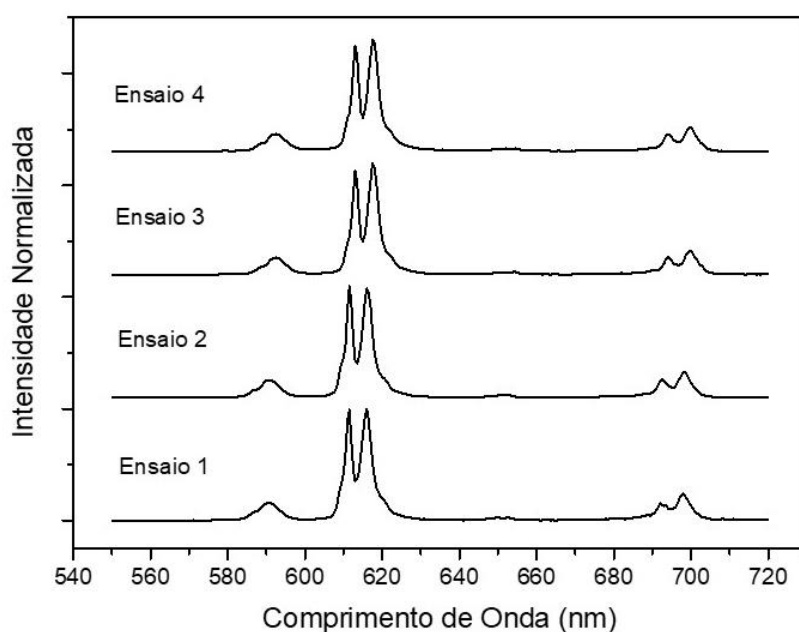
(Figura 5.19), indicando que o tempo e a concentração não são os fatores que determinam a formação dessa fase. Outros experimentos estão sendo realizados visando determinar a condições reacionais que favoreçam a formação de **4 β Eu**.

Figura 5.18 – Espectros de emissão dos *o*-benzoatos de európio excitando no nível 5L_6 (Eu).



Fonte: A autora (2024).

Figura 5.19 – Espectros de emissão dos *o*-(benziltio)-benzoatos de európio **4Eu** seguindo os ensaios do método de aquecimento sob refluxo (Ensaio 1 e 2), em tempo reduzido para 4 horas (Ensaio 3) e com o dobro do volume de solvente (Ensaio 4).



Fonte: A autora (2024).

Tabela 5.5 – Transições e níveis de energia da emissão dos *o*-benzoatos de európio.

Transição	2αEu		2βEu		3αEu		4αEu		4βEu	
	λ (nm)	E (cm ⁻¹)	λ (nm)	E (cm ⁻¹)	λ (nm)	E (cm ⁻¹)	λ (nm)	E (cm ⁻¹)	λ (nm)	E (cm ⁻¹)
⁵ D ₀ → ⁷ F ₀	-	-	576	17.361	578	17.301	577	17331	576	17.361
⁵ D ₀ → ⁷ F ₁	590	16.949	589	16.978	590	16.949	590	16949	586	17.065
⁵ D ₀ → ⁷ F ₂	616	16.234	609	16.420	614	16.287	616	16234	607	16.474
⁵ D ₀ → ⁷ F ₃	698	14.327	647	15.456	648	15.432	652	15337	649	15.408
⁵ D ₀ → ⁷ F ₄	648	15.432	696	14.368	696	14.368	698	14327	702	14.245

Fonte: A autora (2024).

5.3.3 RENDIMENTO QUÂNTICO E PARÂMETROS DE INTENSIDADE

O tempo de vida foi determinado a partir dos ajustes exponenciais da curva de decaimento (Figuras C3–C7), em que todas as curvas foram ajustadas mais adequadamente por uma única função exponencial. A Tabela 5.6 resume os tempos de vida experimentais, as taxas radiativas e não-radiativas, os parâmetros de intensidade Judd-Ofelt e o rendimento quântico intrínseco.

Tabela 5.6 – Comprimento de onda de excitação (λ_{exc}), tempo de vida (τ), taxas radiativa (A_{rad}) e não-radiativa (A_{nrad}), parâmetros de intensidade (Ω_2 e Ω_4) e rendimento quântico intrínseco (Φ_{Ln}^{Ln}) dos *o*-benzoatos de európio.

	λ_{exc} (nm)	τ (ms)	A_{rad} (s ⁻¹)	A_{nrad} (s ⁻¹)	Ω_2 (cm ²)	Ω_4 (cm ²)	Φ_{Ln}^{Ln} (%)
2αEu	393	0,35	291	2.366	1,16x10 ⁻²⁰	5,34 x10 ⁻²⁰	17,19
	332	0,36	498	2.280	1,18 x10 ⁻²⁰	5,31 x10 ⁻²⁰	17,92
2βEu	394	0,26	307	3.539	5,23 x10 ⁻²⁰	5,95 x10 ⁻²⁰	7,99
	323	0,28	313	3.258	5,29 x10 ⁻²⁰	6,23 x10 ⁻²⁰	8,76
3αEu	395	0,35	396	2.461	7,56 x10 ⁻²⁰	7,98 x10 ⁻²⁰	13,85
	340	0,34	380	2.561	7,39 x10 ⁻²⁰	6,66 x10 ⁻²⁰	12,93
4αEu	395	0,39	429	2.135	9,32 x10 ⁻²⁰	5,75 x10 ⁻²⁰	16,72
	340	0,42	436	1.945	9,60 x10 ⁻²⁰	5,65 x10 ⁻²⁰	18,31
4βEu	393	2,26	175	268	3,24 x10 ⁻²⁰	1,08 x10 ⁻²⁰	39,50
	362	2,22	175	275	3,24 x10 ⁻²⁰	1,09 x10 ⁻²⁰	38,88

Fonte: A autora (2024).

Os tempos de vida são compatíveis com os relatados na literatura para benzoatos de európio (REDDY e SIVAKUMA, 2013), com exceção do tempo de vida de **4βEu** que é bastante elevado (2,26 ms). O tempo de vida e o rendimento quântico intrínseco de **2αEu** são compatíveis com os valores descritos para a rede [Eu₂(**2**)₆(H₂O)₄]¹² (0,37 ms, 18%). O tempo de vida e rendimento quântico intrínseco de **2βEu** são inferiores, mesmo com ausência de moléculas de água em sua estrutura.

¹² [Eu₂(**2**)₆(H₂O)₄] (OLIVEIRA *et. al.*, 2012): λ_{exc} = 394 nm; τ = 0,38 ms; A_{rad} = 491 s⁻¹; A_{nrad} = 2.212 s⁻¹; Φ_{Ln}^{Ln} = 18%.

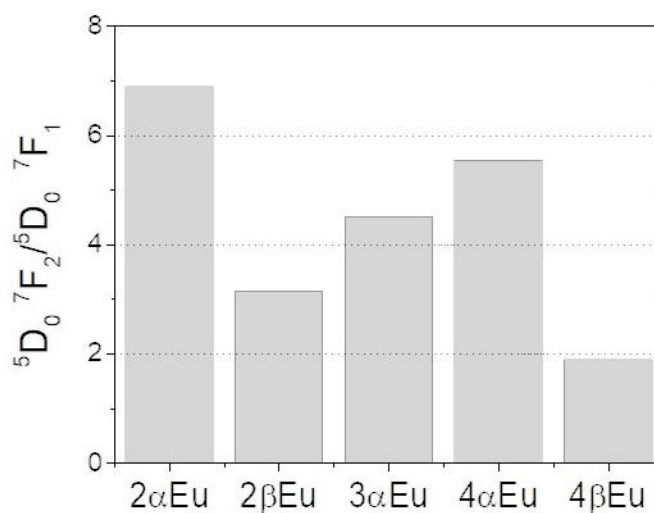
Os tempos de vida e rendimento quântico intrínseco de **2αEu**, **3αEu** e **4αEu** são mesma ordem. TSARYUK, ZOLIN e LEGENDZIEWICZ (2003) estudaram uma série de compostos baseados em nitratos de európio e ligantes contendo sulfóxido (dihexilsulfóxido, difenilsulfóxido e dibenzilsulfóxido) e verificaram uma diminuição da taxa de transferência de energia ligante-metal quando o grupo fenil do ligante é substituído pelo grupo benzil, devido a presença do espaçador metileno, e a ausência de transferência para o ligante contendo grupo alquil. Porém, esse comportamento não é observado quando comparamos **2αEu**, **3αEu** e **4αEu**. O tempo de vida e rendimento quântico intrínseco de **4βEu** são bem mais elevados em comparação com os demais compostos. Isso ocorre devido a diminuição drástica da taxa não-radiativa, indicando a supressão do canal de decaimento não radiativo e transferência de energia mais efetiva entre o ligante e o íon metálico. Esse mesmo comportamento é visto em materiais cerâmicos dopados com íons európio que exibem que tempos de vida relativamente altos ($> 1,5$ ms) e baixa probabilidade de transferência de energia não radiativa (KRSMANOVIĆ *et. al.*, 2011). Na comparação entre a excitação na banda $\pi^*-\pi^*$ e no nível 5L_6 do íon európio é observado que não há mudanças significativas, indicando a baixa eficiência de sensibilização do íon metálico através dos estados eletrônicos do ligante, sendo condizente com o espectro de excitação desse composto.

Os parâmetros Ω_2 e Ω_4 estão associados com o ambiente químico ao redor do íon európio. Os valores de Ω_2 aumentam com a mudança no substituinte na seguinte ordem $SCH_3 < SC_6H_4(CN) < SCH_2C_6H_5$, indicando o aumento da polarizabilidade da molécula. O parâmetro Ω_4 está associado a rigidez no ambiente químico e a pouca variação indica que não há mudanças significativas nesse aspecto. Uma exceção é **4βEu** que exibe uma diminuição considerável para Ω_2 e Ω_4 . O valor mais baixo de Ω_2 indica a menor covalência de ligação, enquanto o valor mais baixo de Ω_4 indica maior rigidez no ambiente químico para **4βEu**. A comparação entre os valores dos parâmetros Ω_2 e Ω_4 para os compostos **2αEu** e **2βEu**, bem como para **4αEu** e **4βEu**, indica a mudança no ambiente químico no qual o íon európio está inserido, estando em concordância com os dados de DRXP que demonstraram que esses pares de compostos têm estruturas distintas.

O valor calculado para razão entre as áreas $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ estão resumidos na Figura 5.20. A mudança na estrutura de $[Eu(2)_3]$ para $[Eu_2(2)_6(H_2O)_4]$

provoca uma distorção do ambiente químico para um ambiente de menor simetria. Esse comportamento também é observado entre as fases **4βEu** e **4αEu**, indicando maior simetria em **4βEu**, estando de acordo com o perfil de emissão desse composto. A razão cresce na ordem **3αEu** < **4αEu** < **2αEu**, indicando que os substituintes mais flexíveis tornam o ambiente em torno do íon metálicos mais simétrico.

Figura 5.20 – Razão entre as intensidades das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2/^5D_0 \rightarrow ^7F_1$.



Fonte: A autora (2024).

6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS II

No estudo da complexação do ácido *o*-(metiltio)-benzoico (**H2**) com íons lantanídeos foram obtidas as redes $[\text{Ln}_2(\mathbf{2})_6(\text{H}_2\text{O})_4]$ e $[\text{Ln}(\mathbf{2})_3]$. No estudo da complexação com íons európio foi visto que a síntese em sistema aberto com agitação a temperatura ambiente leva à formação da rede $[\text{Eu}_2(\mathbf{2})_6(\text{H}_2\text{O})_4]$ e síntese mecanoquímica ou assistida por micro-ondas da rede $[\text{Eu}(\mathbf{2})_3]$. No estudo das propriedades luminescentes foi observado que os *o*-(metiltio)-benzoatos de európio são compatíveis com as estruturas atribuídas pela DRX de pó. Nas tentativas de recristalização de uma rede $[\text{La}(\mathbf{2})_3]$ foi obtida uma nova estrutura. Os dados preliminares de DRX de monocristal demonstraram que a obtenção da rede inédita $[\text{La}(\mathbf{2})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$. O estudo da complexação de dois outros ligantes – e ácido *o*-(*o*-cianofeniltio)-benzoico (**H3**) e o ácido *o*-(benziltio)-benzoico (**H4**) – e íons európio foi realizado para diferentes métodos de síntese (agitação em sistema aberto, aquecimento sob refluxo, hidrotermal e mecanoquímico), em que a DRX de pó evidenciou que os compostos obtidos pelo método de aquecimento sob refluxo possuem melhor cristalinidade. Estruturas baseadas em *o*-(benziltio)-benzoatos ou *o*-(*o*-cianofeniltio)-benzoatos de lantanídeo não estão descritas na literatura e as tentativas de recristalização dos produtos obtidos na presente tese não foram eficientes, por isso, os compostos dessa parte do trabalho foram comparados entre si a partir dos DRX de pó e assinatura fotofísica. Duas fases com estruturas distintas foram obtidas para os *o*-(benziltio)-benzoatos de európio e uma fase para *o*-(*o*-cianofeniltio)-benzoato de európio. Compostos análogos de gadolínio e de térbio também foram obtidos pelo método de aquecimento sob refluxo.

Os níveis tripletos dos ligantes **H3** e **H4** estimados a partir da análise dos complexos de gadolínio e comparados com o nível tripleto do ligante **H2**. A substituição do substituinte –metil por –ciano-fenil promove um ligeiro aumento da energia do nível tripleto, enquanto que a substituição por –benzil promove uma diminuição na energia do nível tripleto. A excitação contínua dos complexos de gadolínio com o ligante **H3** promove um equilíbrio entre espécies, comportamento evidenciado pela presença de um ponto isosbético. O mesmo comportamento é observado para o complexo de gadolínio com o ligante **H4**. Os tempos de vida e rendimento quântico intrínseco dos compostos de európio são de mesma ordem para os sistemas com os ligantes **H2**, **H3** e **H4**, evidenciando que não há aumento da taxa

de transferência de energia ligante-metal quando o grupo metil do ligante é substituído pelo grupo fenil, nem a diminuição com a substituição pelo grupo benzil, devido a presença do espaçador metileno. Porém, uma exceção ocorre para uma das fases do *o*-(benziltio)-benzoatos de európio que exhibe valores de tempo de vida e rendimento quântico intrínseco bastante elevados (2,26 ms e 40%, respectivamente).

A partir das conclusões supramencionadas, ficam como perspectivas para o sistema baseado nos ligantes benzoatos *orto*-substituídos ficam como perspectivas:

- (i) obter dados conclusivos para as estruturas das redes $[\text{La}(\mathbf{2})_3]$ e $[\text{La}(\mathbf{2})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$;
- (ii) variar os parâmetros de síntese e/ou da etapa de recristalização para obtenção de cristais com qualidade para determinação estrutural para os *o*-(*o*-ciano-feniltio)- e *o*-(benziltio)-benzoatos de lantanídeo; (iii) obter uma rota sintética para obtenção da fase β do *o*-(benziltio)-benzoato de lantanídeo; (iv) realizar o estudo das propriedades fotofísicas dos *o*-(benziltio)-benzoatos de térbio.

7 METODOLOGIA

Neste capítulo serão descritos os protocolos de sínteses e caracterizações associadas aos materiais contidos nesta tese.

7.1 REAGENTES

Os reagentes utilizados foram adquiridos das empresas Sigma-Aldrich (óxido de európio, óxido de gadolínio, ácido *o*-(ciano-feniltio)-benzoico, ácido tiosalicílico, brometo de benzila), Alfa Aesar (óxido de térbio, ácido perfluoro-benzoico, ácido *o*-(metiltio)-benzoico) e Dinâmica (hidróxido de sódio). Os solventes da Dinâmica, Vetec, Cinética e Neon. Todos utilizados sem purificação prévia.

O ácido *o*-(benziltio)-benzoico foi obtido pelo protocolo de síntese descrito por McCLURE *et. al.* (2010) e os cloretos de lantanídeo trivalentes hexa-hidratado foram sintetizados por meio da reação entre o óxido de lantanídeo e ácido clorídrico concentrado. Os protocolos sintéticos serão descritos a seguir.

7.1.1 SÍNTESE DO LIGANTE ÁCIDO *o*-(BENZILTIO)-BENZOICO

Num balão de 100 mL foi adicionado o ácido tiosalicílico (0,997 g, 6,47 mmol), dois equivalentes de hidróxido de sódio (0,526 g, 13,1 mmol) e 35 mL de metanol. A mistura foi agitada a temperatura ambiente até a completa dissolução do sólido (aproximadamente 5 minutos). O metanol foi removido no rotaevaporador. Ao sólido remanescente foram adicionados 35 mL de acetona e o brometo de benzila (0,84 mL, 7,1 mmol). A mistura reacional foi agitada por 30 minutos a temperatura ambiente e posteriormente transferida para o congelador, onde foi mantida por uma hora. O precipitado foi filtrado e lavado 3 vezes com éter etílico frio. Após seco, o sólido foi solubilizado em 35 mL de água destilada e a solução adicionado 0,6 mL de ácido clorídrico concentrado. A mistura foi mantida no congelador por uma hora. O sólido formado foi filtrado a vácuo e lavado com água destilada fria. O sólido foi mantido no dessecador durante a noite. O ácido *o*-(benziltio)-benzoico foi obtido em sua forma pura e com rendimento de 88,7% calculado com base no massa do produto. O ácido *o*-(benziltio)-benzoico foi caracterizado por RMN de ^1H e de ^{13}C (Figura C2 e Figura C3, respectivamente). RMN de ^1H (300 MHz, DMSO- d_6) δ :13,03 (s. largo, 1H, COOH),

7,88 (d, $J = 7,8$ Hz, 1H, H_{AR}), 7,5 - 7,4 (m, 4H, H_{AR}), 7,3 - 7,2 (m, 4H, H_{AR}) e 4,20 (s, 2H, CH_2). RMN de ^{13}C (75 MHz, DMSO- d_6) δ : 167,8, 141,6, 137,0, 132,7, 131,3, 129,6, 128,9, 128,1, 127,6, 126,1, 124,4 e 36,1.

O rendimento e os dados de RMN de 1H são compatíveis com os dados descrito por McClure *et. al.* (2010)¹³. Os dados de RMN de ^{13}C são compatíveis com a estrutura do composto.

7.1.2 SÍNTESE DOS CLORETOS DE LANTANÍDEO TRIVALENTES

A síntese dos cloretos de lantanídeo trivalente ($LnCl_3 \cdot nH_2O$, $Ln = La, Eu, Gd, Tm$ e Yb) consistiu na adição da solução de 1 mL de ácido clorídrico aquoso concentrado em 10 mL de água destilada a aproximadamente 1 g do óxido de lantanídeo (La_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Tm_2O_3 e Yb_2O_3). A mistura foi agitada sob aquecimento, onde houve a completa dissolução do óxido. A solução foi submetida a etapa de evaporação sob aquecimento, sem deixar a solução evaporar completamente, seguida de diluição em pequenos volumes de água (cerca de 5 mL). Esse processo de evaporação/diluição foi repetido até ajuste do pH entre 5 e 6.

Para síntese dos cloretos de cério e térbio ($CeCl_3 \cdot 7H_2O$ e $TbCl_3 \cdot 6H_2O$, respectivamente), em particular, foi adicionado peróxido de hidrogênio após a adição do ácido clorídrico. Essa adição foi feita gota a gota e em volume necessário para tornar a solução límpida. Esse procedimento foi necessário para gerar apenas o cloreto de lantanídeo trivalente, pois o óxido de cério e térbio comercial (CeO_2 e Tb_4O_7 , respectivamente) possui valência mista (tri- e tetravalente).

7.2 EQUIPAMENTOS

Para a síntese dos compostos de coordenação foram utilizados os seguintes equipamentos: balança analítica modelo M214Ai da BEL, agitador magnético com ou sem aquecimento modelo IKA HS 10, forno programável modelo EDG 3P-S 1800 e moinho RETSCH MM200 do Laboratório de Metodologia e Síntese do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco, e forno micro-

¹³McCLURE *et. al.* (2010): Rendimento: 89,9%; RMN de 1H (d_6 -acetone, 300 MHz) δ : 8.05 (d, 1H), 7.52 (m, 4H), 7.27 (m, 4H), 4.27 (s, 2H) ppm.

ondas Discover CEM do Laboratório de Organometálicos do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco.

As análises por Difractometria de Raio-X de pó (DRXP) foram realizadas utilizando as seguintes condições: varredura entre 5 e 50° (2 θ), tempo de 1 segundo, passo de 0,1° e velocidade de 0,1°/s. Os difratogramas de raio-X de pó foram registrados (i) no Difratorômetro do modelo *Goniometer* da *Smart Lab*, com tubo de Cu-K α (λ = 1,540593 Å), com voltagem de 40 kV, realizadas no Laboratório de Raio-X do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco; (ii) no Difratorômetro do modelo *MAXima* da *Shimadzu*, com tubo de Cu-K α (λ = 1,540593 Å), com voltagem de 40 kV, do Instituto Nacional de Tecnologia em União e Revestimento de Materiais (INTM) da Universidade Federal de Pernambuco; e (iii) no Difratorômetro do modelo *Miniflex* da *Rigaku*, com tubo de Cu-K α (λ = 1,540593 Å), com voltagem de 8,0 keV, realizadas no Centro Analítico de Instrumentação da Universidade de São Paulo.

A difração de raios X de monocristal do composto **1 η Eu_{0,50}Gd_{0,50}** foi coletada a baixa temperatura (150 K) com radiação Mo-K α monocromática (λ = 0,71073 Å) em um difratômetro de fótons 100 CMOS Bruker D8 Quest. A redução dos dados foi realizada utilizando o pacote de software SAINT-Plus (Bruker SAINT-plus Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, EUA, 2007). A correção de absorção multi-scan foi aplicada a todos os dados de intensidade usando o programa SADABS (SHELDRICK, 2010). A estrutura foi refinada por meio de mínimos quadrados de matriz completa em F2 usando o conjunto SHELXL2018/3 (SHELDRICK, 2008). Todos os átomos que não sejam de hidrogênio foram refinados com parâmetros térmicos anisotrópicos. Os átomos Eu1 e Gd1 foram refinados na mesma posição com ocupações de 0,55 e 0,45. Os átomos de H ligados às moléculas de água foram localizados no mapa de diferenças de Fourier. Os diagramas moleculares foram desenhados com o software Mercury 4.0 (MACRAE *et. al.*, 2020). Os dados do Crystal e os detalhes de refinamento selecionados estão listados na Tabela A1 no Apêndice A. A coleta e refinamento dos dados foram realizados no Centro de Investigação em Materiais Cerâmicos e Compósitos (CICECO) da Universidade de Aveiro. A estrutura foi depositada no *Cambridge Crystallographic Data Center* com o número 2362563.

Os espectros na região do infravermelho foram registrados no Espectrômetro modelo *Spectrum 400* da *PerkinElmer*, no intervalo de 400 a 4000 cm⁻¹, usando pastilhas de KBr. As análises foram realizadas na Central Analítica do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco.

A espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) foi empregada para determinar a concentração de Eu, Gd e Tb usando o Optima 7000 DV (PerkinElmer, Waltham-Massachusetts, EUA) com um sistema detector de estado sólido de dispositivo acoplado de carga (CCD); óptica purgada com argônio; Óptica Echelle, nebulizador concêntrico acoplado a câmara nebulizadora tipo Scott e nebulizador de fluxo cruzado. As amostras foram digeridas com 5% (v/v) de $\text{HNO}_3(\text{aq})$, e a concentração medida usando uma curva de calibração obtida a partir de soluções estoque padrão (SpecSol). As análises foram realizadas na Central Analítica do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco.

Microanálises quantitativas de raios X EDS foram realizadas com o microscópio eletrônico de varredura de alta resolução modelo TESCAN Vega3, com fonte de elétrons de filamento de tungstênio operando a 20,0 kV, equipado com espectrômetro de energia dispersiva Oxford (EDS). Essas medições empregaram pós ou cristais das amostras sintéticas. As microanálises foram realizadas no Centro Multiusuário de Pesquisa e Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho da Universidade Federal Rural de Pernambuco.

As análises termogravimétricas foram realizadas em um analisador térmico da TA Instruments, modelo SDT 650, utilizando um cadinho de alumina, aquecendo de 20°C a 1.000°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min., em atmosfera de nitrogênio, com fluxo de 50 mL/min. As análises foram realizadas no Laboratório de Síntese e Caracterização de Filmes Finos (LABFILM) da Universidade Federal da Paraíba.

Os espectros de emissão e excitação e curvas de decaimento do nível emissor foram realizadas no estado sólido e a temperatura ambiente. Os espectros foram registrados no Espectrofluorímetro modelo FL-1039/40 da *Jobin Yvon*, com dupla excitação e grade de 1200 linhas e um espectrofotômetro de emissão única TRIAX 320 com grade de 1200 linhas acoplado a uma fotomultiplicadora Hamamatsu R928P. A fonte de excitação foi uma lâmpada de xenônio 450 W. Os espectros de emissão foram corrigidos para a resposta espectral dos monocromadores e o detector, usando espectros típicos de correção fornecida pelo fabricante. As medidas foram realizadas na Central Multiusuário de Espectroscopia do Nordeste (CEMENE) da Universidade Federal de Pernambuco.

7.3 SÍNTESE DOS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO

7.3.1 PERFLUORO-BENZOATOS DE LANTANÍDEO

Os perfluoro-benzoatos de lantanídeo foram obtidos utilizando diferentes métodos em solução (agitação em sistema aberto; agitação sob aquecimento; hidrotermal) e um método mecanoquímico assistido por líquido (moagem assistida por água). Três fases diferentes foram obtidas, essas foram denominadas **1αLn**, **1ηLn** e **1θLn**. A fase **1αLn** tem estrutura compatível com o dímero $[\text{Ln}_2(\mathbf{1})_6(\text{H}_2\text{O})_8](\text{H}_2\text{O})_2$ (KALYAKINA *et. al.*, 2015) e a fase **1ηLn** é compatível com a estrutura inédita $[\text{Ln}(\mathbf{1})_2(\mathbf{1H})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}(\mathbf{1H})(\text{H}_2\text{O})_2$ obtida e elucidada no presente trabalho. A fase **1θLn** é de estrutura ainda desconhecida. As fases **1αLn** e **1ηLn** são solúveis em água. A fase **1θLn** é insolúvel em água e em solventes orgânicos, como acetona, metanol, etanol e em diferentes misturas entre esses solventes. A seguir será descrito o protocolo sintético para cada um dos métodos.

- Método de Agitação em Sistema Aberto

Em frasco de penicilina de 12 mL foi adicionado 0,9 mmol de **H1** (189 mg), um equivalente de hidróxido de sódio (36 mg) e 5 mL de água. A mistura foi agitada e rapidamente houve a completa dissolução dos sólidos. Uma solução aquosa (5 mL) contendo 0,3 mmol cloreto de lantanídeo foi adicionada lentamente (gota a gota) a solução do ligante. A solução foi mantida sob agitação a temperatura ambiente por 4 horas. Não houve formação de precipitado durante o tempo reacional e a solução foi submetida a etapa de cristalização sob repouso a temperatura ambiente. Os primeiros cristais se formaram após aproximadamente 30 dias, mas etapa de cristalização levou 60 dias, contados desde o início da etapa, quando a solução sobrenadante foi reduzida a 10% do seu volume inicial.

Três ensaios foram realizados para complexação com íons európio. Dois ensaios levaram a formação da fase **1ηEu**, ambos precipitados juntamente com cloreto de sódio, mas sem mistura de fases. Um ensaio levou a formação da fase **1αEu** isoladamente. Também foram obtidas fases heterometálicas **1αEu_{0,50}Gd_{0,50}** e **1αEu_{0,50}Tb_{0,50}** utilizando uma mistura de cloreto de európio:cloreto de gadolínio ou térbio na proporção 0,15:0,15 mmol. Os produtos foram caracterizados por DRXP.

Os rendimentos foram calculados pela titulação complexométrica da solução sobrenadante.

1αEu. Rendimento: 40%.

1αEu_{0,50}Gd_{0,50}. Rendimento: 22%.

1αEu_{0,50}Tb_{0,50}. Rendimento não determinado.

1ηEu. Rendimento não determinado.

- Método de Aquecimento em Sistema Aberto

Em frasco de penicilina de 12 mL foi adicionado 0,9 mmol de **H1** (189 mg), 0,9 mmol de hidróxido de sódio (36 mg) e 5 mL de água. A mistura foi agitada e rapidamente houve a completa dissolução dos sólidos. Uma solução aquosa (5 mL) contendo 0,3 mmol cloreto de lantanídeo foi adicionada lentamente (gota a gota) a solução do ligante. A solução foi aquecida a 80 °C por 4 horas. Não houve formação de precipitado durante o tempo reacional e a solução foi submetida a etapa de cristalização sob repouso a temperatura ambiente. Os primeiros cristais se formaram após aproximadamente 30 dias, mas etapa de cristalização levou 60 dias, contados desde o início da etapa, quando a solução sobrenadante foi reduzida a 10% do seu volume inicial.

Três ensaios foram realizados para complexação com íons európio. Todos levaram a formação da fase **1αEu**, dois ensaios a fase foi obtida isoladamente e um ensaio houve a formação da fase **1αEu** juntamente com cloreto de sódio. A complexação com íons térbio e gadolínio levaram a formação da fase **1ηLn**, assim como a complexação na presença de dois precursores metálicos levaram a formação da fase heterometálica **1ηLn_xLn'_{1-x}** (LnLn': EuGd, EuTb, TbGd; x: 0,05, 0,25, 0,50, 0,75). Todas as fases são solúveis em água. Os produtos foram caracterizados por DRXP e algumas amostras por IV. A estrutura da fase **1ηLn** foi eluciada a partir do cristal da amostra **1ηEu_{0,50}Gd_{0,50}** por DRX de monocristal.

Os primeiros rendimentos foram calculados pela titulação complexométrica da solução sobrenadante. No entanto, ao manter a solução sobrenadante em repouso foi observada a formação de mais cristais, mas, estando a solução bastante concentrada, frequentemente ocorreu a precipitação de cloreto de sódio e perfluoro-benzoato de sódio. Nesses casos os rendimentos foram calculados com base na massa dos cristais coletados após etapa de cristalização. As amostras contendo cloreto de sódio não foram lavadas visto que os produtos também são solúveis em água e, conseqüentemente, não tiveram seus rendimentos calculados.

1αEu. Rendimento: 22% calculado pela titulação complexométrica. IV (cm^{-1}): 3.665, 1.651, 1.575, 1.534, 1.495, 1.473, 1.436, 1.417, 1.381, 1.298, 1.123, 994, 820, 776, 741.

1ηGd. Rendimento: 41% calculado com base na massa do produto obtido.

1ηTb. Rendimento: 42% calculado com base na massa do produto obtido. IV (cm^{-1}): 3.652, 1.654, 1.593, 1.533, 1.495, 1.472, 1.427, 1.371, 1.301, 1.125, 1.111, 997, 831, 782, 765.

1ηEu_{0,05}Gd_{0,95}. Rendimento não determinado.

1ηEu_{0,25}Gd_{0,75}. Rendimento não determinado.

1ηEu_{0,50}Gd_{0,50}. Rendimento: 23% calculado pela titulação complexométrica. IV (cm^{-1}): 3.649, 1.654, 1.595, 1.532, 1.494, 1.424, 1.372, 1.304, 1.124, 994, 829, 765.

1ηEu_{0,75}Gd_{0,25}. Rendimento não determinado.

1ηEu_{0,05}Tb_{0,95}. Rendimento: 16% calculado por titulação complexométrica.

1ηEu_{0,25}Tb_{0,75}. Rendimento: 17% calculado por titulação complexométrica.

1ηEu_{0,50}Tb_{0,50}. Rendimento: 65% calculado com base na massa do produto obtido. IV (cm^{-1}): 3.649, 1.651, 1.595, 1.532, 1.495, 1.473, 1.429, 1.372, 1.301, 1.125, 997, 832, 780, 765.

1ηEu_{0,75}Tb_{0,25}. Rendimento: 17% calculado por titulação complexométrica.

1ηTb_{0,05}Gd_{0,95}. Rendimento: 17% calculado por titulação complexométrica.

1ηTb_{0,25}Gd_{0,75}. Rendimento: 27% calculado por titulação complexométrica.

1ηTb_{0,50}Gd_{0,50}. Rendimento: 76% calculado com base na massa do produto obtido.

1ηTb_{0,75}Gd_{0,25}. Rendimento: 16% calculado pela titulação complexométrica.

- Método Hidrotermal

Em um frasco de teflon de 12 mL foi adicionado 0,9 mmol de H1 (189 mg), 0,9 mmol do hidróxido de sódio (36 mg), 0,3 mmol de cloreto de lantanídeo e 10 mL de água. O frasco foi tampado e colocado em um reator de aço inoxidável e aquecido a 120 °C por 24 horas. O sólido formado foi filtrado e lavado com água e etanol e seco a temperatura ambiente. Esse é obtido em uma pequena quantidade, aproximadamente 50 mg, sendo necessário a reprodução da síntese para obtenção de material suficiente para análise.

No total quatro ensaios foram realizados para complexação com íons európio. Esses foram analisados aos pares e levaram a formação da fase **10Eu** isoladamente.

Também foram obtidas fases homometálicas **10Ln** (Ln: Gd e Tb). Os produtos foram caracterizados por DRXP e algumas amostras por IV.

Os rendimentos da fase **10Ln** não foram calculados visto que a estrutura não é conhecida, sendo descrito apenas a massa do produto obtido (**10Eu**: 51 mg; **10Gd**: 53 mg; **10'Tb**: 67 mg).

10Eu. IV (cm^{-1}): 3.491, 1.654, 1.585, 1.531, 1.485, 1.423, 1.310, 1.125, 996, 824, 754, 627, 601, 559, 472.

10'Tb. IV (cm^{-1}): 3.473, 1.652, 1.585, 1.532, 1.487, 1.424, 1.310, 1.125, 997, 824, 757, 628, 608, 567, 474.

- Método Mecanoquímico

Em um jarro de teflon de 10 mL contendo uma esfera de zircônia de 10 mm foi adicionado 0,9 mmol de **H1** (189 mg), 0,9 mmol de hidróxido de sódio (36 mg), 0,3 mmol do cloreto de lantanídeo e 20 μL de água. O jarro foi tampado e submetido a moagem a uma frequência de 25 Hz por 30 minutos. O pó resultante foi removido do reator. Três ensaios foram realizados para complexação com íons európio. Todos levaram a formação da fase **1 η Eu** juntamente com a formação de cloreto de sódio. Por ser solúvel em água a amostra não foi lavada para remoção do cloreto de sódio e, conseqüentemente, o rendimento não foi calculado. O produto foi caracterizado por DRXP.

A recristalização de uma amostra do perfluoro-benzoato de európio obtido após a etapa de moagem consistiu em solubilização do sólido bruto da síntese (mistura de **1 η Eu** e cloreto de sódio) com a adição de 10 mL de água destilada. A solução foi mantida sob repouso a temperatura ambiente. Os cristais foram formados a partir da evaporação lenta do solvente. Os cristais foram filtrados após a solução sobrenadante ser reduzida a 10% do seu volume inicial que ocorreu após um período de aproximadamente 60 dias. O produto da recristalização foi caracterizado por DRXP e é compatível com a fase **1 η Eu**.

- Testes de Cristalização

Três testes de cristalização foram realizados em volume reduzido de solvente. O protocolo de síntese envolveu a adição de 0,9 mmol de **H1** (189 mg), 0,9 mmol de hidróxido de sódio (36 mg), 0,3 mmol de cloreto de európio (110 mg) e 3 mL de água a um tubo de penicilina de 12 mL, que foi ligeiramente agitado até a completa dissolução dos reagentes. O primeiro teste foi mantido a temperatura ambiente e levou

a formação de cristais agulha após poucos minutos. O frasco foi mantido sob repouso para crescimento dos cristais, após 24 horas a solução sobrenadante foi removida. O teste levou a formação da fase **1 α Eu** e do sal de sódio do ligante (**Na1**). O segundo teste foi submetido a aquecimento a 80 °C e levou a formação de cristais aglomerados após poucos minutos. O aquecimento foi mantido por duas horas e depois mantido sob repouso a temperatura ambiente para crescimento dos cristais, após 24 horas a solução sobrenadante foi removida. O teste levou a formação de mistura das fases **1 α Eu**, **1 η Eu** e outras possíveis fases/impurezas. O terceiro teste foi matido sob refrigeração a, aproximadamente, 4 °C e levou a formação de cristais em blocos após cerca de 60 dias. O sistema foi mantido sob refrigeração por mais 30 dias para crescimento dos cristais e só então a solução sobrenadante foi removida. O teste levou a formação de mistura das fases **1 α Eu** e **1 η Eu**. Os produtos foram caracterizados por DRXP.

7.3.2 SÍNTESE DOS *o*-BENZOATOS DE LANTANÍDEO

Os *o*-benzoatos de lantanídeo foram obtidos por diferentes métodos em solução (agitação em sistema aberto; agitação sob aquecimento; hidrotermal; aquecimento assistido por micro-ondas) e um método mecanoquímico assistido por líquido (moagem assistida por água). Duas fases diferentes foram obtidas da complexação com o ácido *o*-metiltio-benzoico (**H2**), essas foram denominadas **2 α Ln** e **2 β Ln**. A fase **2 α Ln** tem estrutura compatível com a estrutura do dímero [Ln₂(**2**)₆(H₂O)₄] (OLIVEIRA *et. al.*, 2016) e a fase **2 β Ln** é compatível com a estrutura da rede [Ln(**2**)₃] (DE SOUZA, 2017). Esses são solúveis em acetona:água (aproximadamente 9:1). Uma única fase foi identificada como produto da complexação com o ácido *o*-(*o*-cianofeniltio)benzoico (**H3**), essa foi denominada **3 α Ln**, e duas fases para complexação com o ácido *o*-benziltio-benzoico (**H4**), denominadas **4 α Ln** e **4 β Ln**. Esses compostos são solúveis em acetona:água (aproximadamente 9:1) ou etanol a quente.

Os protocolos sintéticos serão descritos a seguir.

- Método de Agitação em Sistema Aberto

Em um béquer de 25 mL foi preparada uma solução a partir da desprotonação de 0,9 mmol do ácido benzoico *o*-substituído (**H2**: 150 mg ou **H3**: 230 mg ou **H4**: 219 mg) em 5 mL de água na presença de um equivalente de hidróxido de sódio (0,9 mmol,

36 mg). Uma solução aquosa de cloreto de európio foi preparada pela adição de 0,3 mmol de cloreto de lantanídeo em 5 mL de água. A solução do metal foi adicionada lentamente (gota a gota) a solução do ligante, havendo formação imediata de precipitado, e a mistura foi mantida sob agitação a temperatura ambiente por 4 horas. O sólido formado foi filtrado e lavado com água e etanol e seco a temperatura ambiente. A complexação com H2 levou a formação da fase denominada **2αEu**, que é compatível com a rede $[\text{Ln}_2(\mathbf{2})_6(\text{H}_2\text{O})_4]$ (OLIVEIRA *et. al.*, 2016). A complexação de H3 com íons európio levou a formação de um composto amorfo e não teve sua estrutura atribuída a uma determinada fase. A complexação de H4 com íons európio levou a formação de mistura de fases. Os produtos foram caracterizados por DRXP.

Os rendimentos foram calculados com base na massa do produto para a fase **2αEu** (49%) e por titulação complexométrica da solução sobrenadante para as fases **3αEu** e **3αGd** (28% e 29%, respectivamente).

- Método de Aquecimento sob Refluxo

Em um balão de 25 mL foi preparada uma solução do ligante a partir da desprotonação de 0,9 mmol do ácido benzoico *o*-substituído (H3: 230 mg ou H4: 219 mg) em 5 mL de água na presença de um equivalente de hidróxido de sódio (0,9 mmol, 36 mg). Uma solução aquosa de cloreto de lantanídeo foi preparada pela adição de 0,3 mmol do cloreto de lantanídeo em 5 mL de água. A solução de lantanídeo foi adicionada lentamente (gota a gota) a solução do ligante, havendo formação imediata de precipitado, e a mistura foi mantida sob agitação e refluxo por 4 horas. O sólido formado foi filtrado e lavado com água e etanol e seco a temperatura ambiente. A complexação de H3 com íons európio levou a formação da fase denominada **3αEu**. A complexação de H4 com íons európio levou a formação da fase **4αEu** e **4βEu**. Essas fases foram formadas em sínteses distintas e não foi observado mistura de fases. Os compostos análogos com íon gadolínio (**3αGd**, **4αGd** e **4βGd**) também seguindo esse protocolo sintético. Os produtos foram caracterizados por DRXP.

Os rendimentos foram calculados por titulação complexométrica da solução sobrenadante para a fase **4αEu** e **4βGd** (29% para ambos). Os rendimentos para as demais fases não foram determinados, mas as massas foram registradas (**3αEu**: 279 mg; **3αGd**: 195 mg; **4αGd**: 215 mg; **4βEu**: 225 mg).

- Método Hidrotermal

Em um frasco de teflon de 12 mL foi adicionado 0,9 mmol do ácido benzoico *o*-substituído (H3: 230 mg ou H4: 219 mg), 0,9 mmol do hidróxido de sódio (36 mg), 0,3

mmol de cloreto de európio (110 mg) e 10 mL de água. O frasco foi tampado e colocado em um reator de aço inoxidável e aquecido a 120 °C em forno programável por 24 horas. O sólido formado foi filtrado e lavado com água e etanol e seco a temperatura ambiente. Os produtos foram caracterizados por DRXP. A complexação de **3H** com íons európio levou a formação da fase isomorfa a **3αEu**. O rendimento não foi determinado, mas a massa de produto obtido foi 279 mg. A complexação de **H4** com íons európio levou a formação misturas de fases.

- Método Assistido por Micro-ondas

Em um frasco de vidro de 10 mL foi adicionado 0,9 mmol de **H2** (150 mg), 0,9 mmol do hidróxido de sódio (36 mg), 0,3 mmol de cloreto de európio (110 mg) e 5 mL de água. O frasco foi tampado e mistura submetida a agitação e aquecimento a 120 °C a 200 W de potência por 0,5 horas em forno micro-ondas. O sólido formado foi filtrado e lavado com água e etanol e seco a temperatura ambiente. O produto foi caracterizado por DRXP. A complexação de **H2** com íons európio levou a formação da fase **2βEu**, que é isomorfa a rede $[\text{Ln}(\mathbf{2})_3]$. O rendimento não foi determinado.

- Método Mecanoquímico

Em um jarro de teflon de 10 mL contendo uma esfera de aço inoxidável de 10 mm foi adicionado 0,9 mmol do ácido benzoico *o*-substituído (**H2**: 150 mg ou **H3**: 230 mg ou **H4**: 219 mg), 0,9 mmol de hidróxido de sódio (36 mg), 0,3 mmol do cloreto de lantanídeo e 20 μL de água. O frasco foi tampado e submetido a moagem a uma frequência de 25 Hz por 30 minutos. O pó resultante foi removido do reator. Os produtos foram caracterizados por DRXP. A moagem de **H2** com íons európio levou a formação da fase isomorfa a **2βEu**, que é compatível com a rede $[\text{Ln}(\mathbf{2})_3]$ (DE SOUZA, 2017). A moagem de **H3** e **H4** com íons európio levou a formação de um composto amorfo e não teve sua estrutura atribuída a uma determinada fase. Os rendimentos não foram determinados.

- Síntese das redes $[\text{La}(\mathbf{2})_3]$ e $[\text{La}(\mathbf{2})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

A rede $[\text{La}(\mathbf{2})_3]$ foi obtida seguindo o método hidrotermal (OLIVEIRA *et. al.*, 2016). A rede $[\text{La}(\mathbf{2})_3]$ foi submetida a etapa de recristalização pela evaporação lenta do solvente. Uma amostra de 15 mg foi solubilizada em acetona:água e mantida sob repouso a temperatura ambiente. Os cristais foram obtidos após aproximadamente uma semana. Os dados preliminares da análise estrutural por DRX de monocristal demonstrou que a estrutura cristalizada corresponde a rede $[\text{La}(\mathbf{2})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

REFERÊNCIAS

ALAMMAR, T.; HLOVA, I. Z.; GUPTA, S.; BALEMA, V.; PECHARSKY, V. K.; MUDRING, A.-V. Luminescence properties of mechanochemically synthesized lanthanide containing MIL-78 MOFs. *Dalton Trans.*, **2018**, v. 47(22), p. 7594–7601. DOI: 10.1039/c7dt04771a

ANDRÉ, N.; SCOPELLITI, R.; HOPFGARTNER, G.; PIGUET, C.; BÜNZLI, J.-C. G. Discriminating between lanthanide ions: self-assembly of heterodimetallic triple-stranded helicates. *Chem. Commun.*, **2002**, p. 214–215. DOI: 10.1039/B109065H

BAO, G. Lanthanide complexes for drug delivery and therapeutics. *J. Lumi.*, **2020**, v. 228, p. 117622. DOI: 10.1016/j.jlumin.2020.117622

BARSUKOVA, M. O.; CHEREZOVA, S. V.; SAPIANIK, A. A.; LUNDOVSKAYA, O. V.; SAMSONENKO, D. G.; FEDIN, V. P. Lanthanide contraction effect and white-emitting luminescence in a series of metal–organic frameworks based on 2,5-pyrazinedicarboxylic acid. *RSC Advances*, **2020**, v. 10(63), p. 38252–38259. DOI: 10.1039/d0ra08485a

BARTOLOMÉ, E.; ARAUZO, A.; HERCE, S.; PALAU, A.; MESTRES, N. FUERTES, S.; SEVILLA, P.; SETTINERI, N. S.; NAVARRO-SPREAFICO, L.; GONZÁLEZ, J.; SAÑUDO, E. C. Luminescent and Magnetic Tb-MOF Flakes Deposited on Silicon. *Molecules*, **2021**, v. 26(18), p. 5503. DOI: 10.3390/molecules26185503

BECERRO, A. I.; RODRÍGUEZ-LIVIANO, S.; FERNÁNDEZ-CARRIÓN, A. J.; OCAÑA, M. A Novel 3D Architecture of GdPO₄ Nanophosphors: Multicolored and White Light Emission. *Cryst. Growth Des.*, **2013**, v. 13(2), p. 526–535. DOI: 10.1021/cg301023k

BETTENCOURT-DIAS, A.; BARBER, P. S.; VISWANATHAN, S.; DE LILL, D. T.; ROLLETT, A.; LING, G.; ALTUN, S. Para-Derivatized Pybox Ligands As Sensitizers in Highly Luminescent Ln(III) Complexes. *Inorg. Chem.*, **2010**, v. 49(19), p. 8848–8861. DOI: 10.1021/ic101034y

BINNEMANS, K. Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Materials. *Chem. Rev.*, **2009**, v. 109, p. 4283–4374. DOI: 10.1021/cr8003983

BINNEMANS, K. Interpretation of europium(III) spectra. *Coord. Chem. Rev.*, **2015**, v. 295, p. 1–45. DOI: 10.1016/j.ccr.2015.02.015

BREDOL, M.; KYNAST, U.; RONDA, C. Designing Luminescent Materials. *Adv. Mater.*, **1991**, v. 3(7–8), p. 361–367. DOI: 10.1002/adma.19910030707

BRITO, H.; MALTA, O.; MENEZES, J. F. Luminescent properties of diketonates of trivalent europium with dimethyl sulfoxide. *J. Alloys Compd.*, **2000**, v. 303-304, p. 336–339. DOI: 10.1016/s0925-8388(00)00604-6

BROMBERG, L.; DIAO, Y.; WU, H.; SPEAKMAN, S. A.; HATTON, T. A. Chromium(III) Terephthalate Metal Organic Framework (MIL-101): HF-Free Synthesis, Structure, Polyoxometalate Composites, and Catalytic Properties. *Chem. Mater.*, **2012**, v. 24(9), p. 1664–1675. DOI: 10.1021/cm2034382

BUßKAMP, H.; DEACON, G. B.; HILDER, M.; JUNK, P. C.; KYNAST, U. H.; LEE, W. W.; TURNER, D. R. Structural variations in rare earth benzoate complexes Part I. Lanthanum. *Cryst. Eng. Comm.*, **2007**, v. 9, p. 394–411. DOI: 10.1039/b700980a

BUENO, L. A.; GOUVEIA-NETO, A. S.; DA COSTA, E. B.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. Structural and spectroscopic study of oxyfluoride glasses and glass-ceramics using europium ion as a structural probe. *J. Condens. Matter Phys.*, **2008**, v. 20(14), p. 145201(1–7). DOI: 10.1088/0953-8984/20/14/145201

BÜNZLI, J.-C. G.; PIGUET, C. Lanthanide-Containing Molecular and Supramolecular Polymetallic Functional Assemblies. *Chem. Rev.*, **2002**, v. 102(6), p. 1897–1928. DOI: 10.1021/cr010299j

BÜNZLI, J.-C. G. Lanthanide Luminescence for Biomedical Analyses and Imaging. *Chem. Rev.*, **2010**, v. 110(5), p. 2729–2755. DOI: 10.1021/cr900362e

BÜNZLI, J.-C. G. On the design of highly luminescent lanthanide complexes. *Coord. Chem. Rev.*, **2015**, v. 293–294, p. 19–47. DOI: 10.1016/j.ccr.2014.10.013

BÜNZLI, J.-C. G. Lanthanide light for biology and medical diagnosis. *J. Lumin.*, **2016**, v. 170, p. 866–878. DOI: 10.1016/j.jlumin.2015.07.033

CAMPELLO, S. L.; GENTIL, G.; JÚNIOR, S. A.; DE AZEVEDO, W. M. Laser ablation: A new technique for the preparation of metal-organic frameworks $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3$. *Mater. Lett.*, **2015**, v. 148, p. 200–203. DOI: 10.1016/j.matlet.2015.01.159

CARLOS, L. D.; FERREIRA, R. A. S.; DE ZEA BERMUDEZ, V.; JULIÁN-LÓPEZ, B.; ESCRIBANO, P. Progress on lanthanide-based organic–inorganic hybrid phosphors. *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, v. 40(2), p. 536–549. DOI: 10.1039/c0cs00069h

CHAUVIN, A.; GUMY, F.; IMBERT, D.; BÜNZLI, J. G. Europium and Terbiumtris(Dipicolinates) as Secondary Standards for Quantum Yield Determination. *Spectrosc. Lett.*, **2004**, v. 37(5), p. 517–532. DOI: 10.1081/sl-120039700

CHEN, L.; TAN, Y.; XU, H.; WANG, K.; CHEN, Z.-H.; ZHENG, N.; LI, Y.-Q.; LIN, L.-R. Enhanced E/Z-photoisomerization and luminescence of stilbene derivative co-coordinated in di- β -diketonate lanthanide complexes†. *Dalton Trans.*, **2020**, v. 49, p. 16745–16761. DOI: 10.1039/d0dt03383a

CHEN, M.; HU, M.; XU, W.-M.; SAÑUDO, E. C.; FANG, S.-M.; LIU, C.-S. Six lanthanide supramolecular frameworks based on mixed m-/p-hydroxybenzoic acid and 1,10-phenanthroline tectons: Syntheses, crystal structures, and properties. *Polyhedron*, **2016**, v. 113, p. 132–143. DOI: 10.1016/j.poly.2016.04.015

CUI, Y.; CHEN, B.; QIAN, G. Lanthanide metal-organic frameworks for luminescent sensing and light-emitting applications. *Coord. Chem. Rev.*, **2014**, v. 273–274, p. 76–86. DOI: 10.1016/j.ccr.2013.10.023

D'ALÉO, A.; POINTILLART, F.; OUAHAB, L.; ANDRAUD, C.; MAURY, O. Charge transfer excited states sensitization of lanthanide emitting from the visible to the near-

infra-red. *Coord. Chem. Rev.*, **2012**, v. 256(15-16), p. 1604–1620. DOI: 10.1016/j.ccr.2012.03.023

DA ROSA, P. P. F.; KITAGAWA, Y.; HASEGAWA, Y. Luminescent lanthanide complex with seven-coordination geometry. *Coord. Chem. Rev.*, **2020**, v. 406, p. 21315(1–9). DOI: 10.1016/j.ccr.2019.213153

DE SOUZA, K. M. N.; DE CARVALHO, L. P.; DA SILVA, J. A. B.; LONGO, R. L. On the structures of dinuclear symmetric lanthanide complexes and the selectivity towards heterodinuclear complexes based on molecular modeling. *Inorg. Chim. Acta.*, **2019**, v. 494, p. 65–73. DOI: 10.1016/j.ica.2019.05.009

DEACON, G. B.; HEIN, S.; JUNK, P. C.; JÜSTEL, T.; LEE, W.; TURNER, D. R. Structural variations in rare earth benzoate complexes: Part II. Yttrium and terbium. *Cryst. Eng. Comm.*, **2007**, v. 9(11), p. 1110–1123. DOI: 10.1039/b708589c

DENEFF, J. I.; ROHWER, L. E. S.; BUTLER, K. S.; KAEHR, B.; VOGEL, D. J.; LI, T. S.; REYES, R. A.; CRUZ-CABRERA, A.; MARTIN, J. E.; GALLIS, D. F. S. Orthogonal luminescence lifetime encoding by intermetallic energy transfer in heterometallic rare-earth MOFs. *Nature Comm.*, **2023**, v. 14, p. 981. DOI: 10.1038/s41467-023-36576-z

DERAKHSHANDEHA, P. G.; SOLEIMANNEJADC, J.; JANCZAKD, J.; KACZMAREKA, A. M.; VAN HECKE, K.; VAN DEUN, R. Mechanochemically synthesized crystalline luminescent 2D coordination polymers of La^{3+} and Ce^{3+} , doped with Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , and Dy^{3+} : synthesis, crystal structures and luminescence properties. *Cryst. Eng. Comm.*, **2016**, v. 18, p. 6738-6747. DOI: 10.1039/C6CE01166G

DEY, C.; KUNDU, T.; BISWAL, B. P.; MALLICK, A.; BANERJEE, R. Crystalline metal-organic frameworks (MOFs): synthesis, structure and function. *Acta Crystallogr. B: Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.*, **2013**, v. 70(1), p. 3–10. DOI: 10.1107/s2052520613029557

ELISEEVA, S. V.; BÜNZLI, J.-C. G. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences. *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, v. 39(1), p. 189–227. DOI: 10.1039/b905604c

FAN, Y.; SU, H.; LI, P.; LIN, M.; LIU, D.; PEI, K.; CAO, X. Upcycling waste expanded polystyrene into UV-excited dual-mode multicolor luminescent electrospun fiber membranes for advanced anti-counterfeiting. *RSC Adv.*, **2023**, v. 13, p. 10123-10134. DOI: 10.1039/D3RA00509G

FENG, C.; SUN, J.-W.; YAN, P.-F.; LI, Y.-X.; LIU, T.-Q.; SUN, Q.-Y.; LI, G.-M. Color-tunable and white-light emission of one-dimensional 1-di-2-thenoyltartaric acid mixed-lanthanide coordination polymers. *Dalton Trans.*, 2015, v. 44(10), p. 4640–4647. DOI: 10.1039/c4dt03457k

FÉREY, G.; MELLOTT-DRAZNIEKS, C.; SERRE, C.; MILLANGE, F.; DUTOIR, J.; SURBLÉ, S.; MARGIOLAKI, I. A Chromium Terephthalate-Based Solid with Unusually Large Pore Volumes and Surface Area. *Science*, **2005**, v. 309(5743), p. 2040–2042. DOI: 10.1126/science.1116275

FIEDLER, T.; HILDER, M.; JUNK, P. C.; KYNAST, U. H.; LEZHNINA, M. M.; WARZALA, M. Synthesis, Structural and Spectroscopic Studies on the Lanthanoid p-Aminobenzoates and Derived Optically Functional Polyurethane Composites. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, p. 291–301. DOI: 10.1002/ejic.200600797

FLEMIG, H.; PANTENBURG, I.; MEYER, G. Two 3-aminobenzoates of praseodymium, $\text{Pr}(\text{OOC-Ph-NH}_2)_3(\text{H}_2\text{O})$ and $\text{Pr}(\text{OOC-Ph-NH}_2)(\text{OOC-Ph-NH})$. *J. Alloys Compd.*, **2008**, v. 451, p. 429–432. DOI: 10.1016/j.jallcom.2007.04.230

FRESLON, S.; LUO, Y.; DAIGUEBONNE, C.; CALVEZ, G.; BERNOT, K.; GUILLOU, O. Brightness and Color Tuning in a Series of Lanthanide-Based Coordination Polymers with Benzene-1,2,4,5-tetracarboxylic Acid as a Ligand. *Inorg. Chem.*, **2015**, v. 55(2), p. 794–802. DOI:10.1021/acs.inorgchem.5b02242

FREY, S. T.; HORROCKS JR., W. D. On correlating the frequency of the $7F_0 \rightarrow 5D_0$ transition in Eu^{3+} complexes with the sum of “nephelauxetic parameters” for all of the coordinating atoms. *Inorganica Chim. Acta*, **1995**, v. 229(1-2), p. 383–390. DOI: 10.1016/0020-1693(94)04269-2

FRIŠČIĆ, T.; FÁBIÁN, L. Mechanochemical conversion of a metal oxide into coordination polymers and porous frameworks using liquid-assisted grinding (LAG). *Cryst. Eng. Comm.*, **2009**, v. 11(5), p. 743–745. DOI: 10.1039/b822934c

FU, C.-Y.; CHEN, L.; WANG, X.; LIN, L.-R. Synthesis of Bis- β -Diketonate Lanthanide Complexes with an Azobenzene Bridge and Studies of Their Reversible Photo/Thermal Isomerization Properties. *ACS Omega*, **2019**, v. 4 (13), p. 15530–15538. DOI: 10.1021/acsomega.9b01817

GAI, Y.; GUO, Q.; XIONG, K.; JIANG, F.; LI, C.; LI, X.; CHEN, Y.; ZHU, C.; HUANG, Q.; YAO, R.; HONG, M. Mixed-Lanthanide Metal–Organic Frameworks with Tunable Color and White Light Emission. *Cryst. Growth Des.*, **2017**, v. 17(3), p. 940–944. DOI: 10.1021/acs.cgd.6b01541

GLINSKAYA, L. A.; LEONOVA, T. G.; KLEVTSOVA, R. F.; LARIONOV, S. V. Crystal and molecular structure of the $[\text{Nd}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Compound. *J. Struct. Chem.*, **2010**, v. 51, p. 594–598. DOI: 10.1007/s10947-010-0088-x

GŁOWNIAK, S.; SZCZEŚNIAK, B.; CHOMA, J.; JARONIEC, M. Mechanochemistry: Toward green synthesis of metal–organic frameworks. *Mater. Today*, **2021**, v. 46, p. 109–124. DOI: 10.1016/j.mattod.2021.01.008

GUPTA, D. C.; SINGH, K. C. High-pressure phase transition and thermoelastic properties of europium chalcogenides. *J. Mol. Model.*, **2012**, v. 18(7), p. 3003–3012. DOI: 10.1007/s00894-011-1296-9

HAQUE, E.; JHUNG, S. H. Synthesis of isostructural metal–organic frameworks, CPO-27s, with ultrasound, microwave, and conventional heating: Effect of synthesis

methods and metal ions. *J. Chem. Eng.*, **2011**, v. 173(3), p. 866–872. DOI: 10.1016/j.cej.2011.08.037

HAN, L.-J.; KONG, Y.-J.; SHENG, N.; JIANG, X.-L. A new europium fluoros metal–organic framework with perfluorobenzoate and 1,10-phenanthroline ligands: Synthesis, structure and luminescent properties. *J. Fluor. Chem.*, **2014**, v. 166, p. 122–126. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2014.08.002

HILDER, M.; JUNK, P. C.; KYNAST, U. H.; LEZHNINA, M. M. Spectroscopic properties of lanthanoid benzene carboxylates in the solid state: Part 1. *J. Photochem. and Photob. A*, **2009**, v. 202(1), p. 10–20. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2008.10.026

HOU, Z.; HUANG, Y.; RUAN, Y.; XU, H.; TAN, Y.; LIN, L.-R.; WU, Z. Reversible trans-to-cis photoisomerization and irreversible photocyclization reactions of a Co-coordinated stilbene derivative on chiral di- β -diketonate lanthanide complexes. *RSC Adv.*, **2023**, v. 13, p. 2269–2282. DOI: 10.1039/D2RA07133A

HUANG, S.-L.; HOR, T. S. A.; JIN, G.-X. Photodriven single-crystal-to-single-crystal transformation. *Coord. Chem. Rev.*, **2017**, v. 346, p. 112–122. DOI: 10.1016/j.ccr.2016.06.009

HYRE, A. S.; DOERRER, L. H. A structural and spectroscopic overview of molecular lanthanide complexes with fluorinated O-donor ligands. *Coord. Chem. Rev.*, **2020**, v. 404, p. 213098. DOI: 10.1016/j.ccr.2019.213098

IWANAGA, H.; AIGA, F. Dinuclear Eu(III) complexes with macrocyclic tetraphosphine tetraoxide ligand and their photoluminescence properties. *J. Lumin.*, **2018**, v. 208, p. 1–5. DOI: 10.1016/j.jlumin.2018.12.008

JAMES, S. L., ADAMS, C. J., BOLM, C., BRAGA, D., COLLIER, P., FRIŠČIĆ, T.; GREPIONI, F.; HARRIS, K. D. M.; HYETT, G.; JONES, W.; KREBS, A.; MACK, J.; MAINI, L.; ORPEN, A. G.; PARKIN, I. P.; SHEAROUSE, W. C.; STEEDK, J. W.; WADDELL, D. C. Mechanochemistry: opportunities for new and cleaner synthesis. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, v. 41(1), p. 413–447. DOI: 10.1039/c1cs15171a

JANICKI, R.; MONDRY, A.; STARYNOWICZ, P. Carboxylates of rare earth elements. *Coord. Chem. Rev.*, **2017**, v. 340, p. 98–133. DOI: 10.1016/j.ccr.2016.12.001

JØRGENSEN, C. K.; REISFELD, R. JUDD-OFELT PARAMETERS AND CHEMICAL BONDING*. *J. L-Common Met.*, **1983**, v. 93, p. 107-112. DOI: 10.1016/0022-5088(83)90454-X

JULIEN, P. A.; UŽAREVIĆ, K.; KATSENIS, A. D.; KIMBER, S. A. J.; WANG, T.; FARHA, O. K.; ZHNAG, Y.; CASABAN, J.; GERMAN, L. S.; ETTER, M.; DINNEBIER, R. E.; JAMES, S.; HALASZ, I.; FRIŠČIĆ, T. In Situ Monitoring and Mechanism of the Mechanochemical Formation of a Microporous MOF-74 Framework. *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, v. 138(9), p. 2929–2932. DOI: 10.1021/jacs.5b13038

KALINOVSKAYA, I. V.; KARASEV, V. E.; ROMANCHENKO, A. V.; KURYAVYI, V. G. Mechanochemical synthesis of mixed-ligand europium β -diketonates with nitrogen-containing neutral ligands. *Russ. J. Inorg. Chem.*, **2007**, v. 52(4), p. 518–523. DOI: 10.1134/s0036023607040092

KALYAKINA, A. S.; UTOCHNIKOVA, V. V.; BUSHMARINOV, I. S.; ANANYEV, I. V.; EREMENKO, I. L.; VOLZ, D.; RÖNICKE, F.; SCHEPERS, U.; VAN DEUN, R.; TRIGUB, A. L.; ZUBAVICHUS, Y. V.; KUZMINA, N. P.; BRÄSE, S. Highly Luminescent, Water-Soluble Lanthanide Fluorobenzoates: Syntheses, Structures and Photophysics, Part I: Lanthanide Perfluorobenzoates. *Chem. Euro. J.*, **2015**, v. 21(49), p. 17921–17932. DOI: 10.1002/chem.201501816

KALYAKINA, A. S.; UTOCHNIKOVA, V. V.; BUSHMARINOV, I. S.; LE-DEYGEN, I. M.; VOLZ, D.; WEIS, P.; SCHEPERS, U.; KUZMINA, N. P.; BRÄSE, S. Lanthanide Fluorobenzoates as Bio-Probes: a Quest for the Optimal Ligand Fluorination Degree. *Chem. Euro. J.*, **2017**, v. 23(59), p. 14944–14953. DOI: 10.1002/chem.201703543

KALYAKINA, A. S.; UTOCHNIKOVA, V. V.; ZIMMER, M.; DIETRICH, F.; KACZMAREK, A. M.; VAN DEUN, R.; VASHCHENKOF, A. A.; GOLOVESHKING, A.; NIEGERH, M.; GERHARDSD, M.; SCHEPERSI, U.; BRÄSE, S. Remarkable high

efficiency of red emitters using Eu(III) ternary complexes. *Chemical Comm.*, **2018**, v. 54(41), p. 5221–5224. DOI: 10.1039/c8cc02930j

KAMAKURA, Y.; TANAKA, D. Metal–Organic Frameworks and Coordination Polymers Composed of Sulfur–Based Nodes. *Chem. Lett.*, **2021**, v. 50 (3), p. 523–533. DOI: 10.1246/cl.200777

KERBELLEC, N.; KUSTARYONO, D.; HAQUIN, V.; ETIENNE, M.; DAIGUEBONNE, C.; GUILLOU, O. An Unprecedented Family of Lanthanide-Containing Coordination Polymers with Highly Tunable Emission Properties. *Inorg. Chem.*, **2009**, v. 48(7), p. 2837–2843. DOI: 10.1021/ic801616y

KHAN, N. A.; JHUNG, S. H. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs) with microwave or ultrasound: Rapid reaction, phase-selectivity, and size reduction. *Coord. Chem. Rev.*, **2015**, v. 285, p. 11–23. DOI: 10.1016/j.ccr.2014.10.008

KIM, Y. H.; BAEK, N. S.; KIM, H. K. Sensitized Emission of Luminescent Lanthanide Complexes Based on 4-Naphthalen-1-yl-Benzoic Acid Derivatives by a Charge-Transfer Process. *Chem. Phys. Chem.*, **2006**, v. 7, p. 213–221. DOI: 10.1002/cphc.200500291

KLINOWSKI, J.; PAZ, F. A. A.; SILVA, P.; ROCHA, J. Microwave-Assisted Synthesis of Metal–Organic Frameworks. *Dalton Trans.*, **2011**, v. 40(2), p. 321–330. DOI: 10.1039/c0dt00708k

KOVACS, D.; BORBAS, K. E. The role of photoinduced electron transfer in the quenching of sensitized Europium emission. *Coord. Chem. Rev.*, **2018**, v. 364, p. 1–9. DOI: 10.1016/j.ccr.2018.03.004

KRSMANOVIĆ, R. M.; ANTIĆ, Ž.; NIKOLIĆ, M. G.; MITRIĆ, M.; DRAMIĆANIN, M. D. Preparation of Y₂O₃:Eu³⁺ nanopowders via polymer complex solution method and luminescence properties of the sintered ceramics. *Ceram. Inter.*, **2011**, v. 37(2), p. 525–531. DOI: 10.1016/j.ceramint.2010.09.040

LAM, A. W.-H.; WONG, W.-T.; GAO, S.; WEN, G.; ZHANG, X.-X. Synthesis, Crystal Structure, and Photophysical and Magnetic Properties of Dimeric and Polymeric Lanthanide Complexes with Benzoic Acid and Its Derivatives. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, p. 149–163. DOI: 10.1002/ejic.200390021

LARIONOV, S. V.; GLINSKAYA, L. A.; LEONOVA, T. G.; KLEVTSOVA, R. F.; USKOVA, E. M.; PLATONOV, V. E.; KARPOV, V. M.; FADEEVA, V. P. Luminescence properties of complexes $\text{Ln}(\text{Phen})(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Eu}$) and $\text{Ln}(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, n = 2$; $\text{Ln} = \text{Eu}, n = 1$). Structures of the $[\text{Tb}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_6]$ complex and its isomer in the supramolecular compound $[\text{Tb}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_6] \cdot 2\text{C}_6\text{F}_5\text{COOH}$. *Russ. J. Coord. Chem.*, **2009**, v. 35, p. 798–806. DOI: 10.1134/S1070328409110025

LAVÍN, V.; BABU, P.; JAYASANKAR, C. K.; MARTÍN, I. R.; RODRÍGUEZ, V. D. On the local structure of Eu^{3+} ions in oxyfluoride glasses. Comparison with fluoride and oxide glasses. *J. Chem. Phys.*, **2001**, v. 115(23), p. 10935–10944. DOI: 10.1063/1.1420731

LENG, K.; SUN, Y.; LI, X.; SUN, S.; XU, W. Rapid Synthesis of Metal–Organic Frameworks MIL-101(Cr) Without the Addition of Solvent and Hydrofluoric Acid. *Cryst. Growth Des.*, **2016**, v. 16(3), p. 1168–1171. DOI: 10.1021/acs.cgd.5b01696

LI, X.; JIN, L. P.; ZHENG, X. J.; LU, S. Z.; ZHANG, J. H. Synthesis, structure and luminescence property of the three ternary and quaternary europium complexes. *J. Mol. Struct.*, **2002**, v. 607, p. 59–67. DOI: 10.1016/S0022-2860(01)00900-0

LI, Y.; ZHENG, F.-K.; LIU, X.; ZOU, W.-Q.; GUO, G.-C.; LU, C.-Z.; HUANG, J.-S. Crystal Structures and Magnetic and Luminescent Properties of a Series of Homodinuclear Lanthanide Complexes with 4-Cyanobenzoic Ligand. *Inorg. Chem.*, **2006**, v. 45(16), p. 6308–6316. DOI: 10.1021/ic0602603

LIAN, X.; YAN, B. A lanthanide metal–organic framework (MOF-76) for adsorbing dyes and fluorescence detecting aromatic pollutants. *RSC Advances*, **2016**, v. 6(14), p. 11570–11576. DOI: 10.1039/c5ra23681a

LIN, J.; CUI, Y.; KE, C.; ZHANG, X.; LIN, X.; CAI, Y.; WU, Y. Isostructural lanthanide metal-organic frameworks comprised of left-handed helical chains: Synthesis, structure and luminescent properties. *Inorg. Chem. Comm.*, **2018**, v. 90, p. 69–72. DOI: 10.1016/j.inoche.2018.02.010

LIN, L.-R.; TANG, H.-H.; WANG, Y.-G.; WANG, X.; FANG, X.-M.; MA, L.-H. Functionalized Lanthanide(III) Complexes Constructed from Azobenzene Derivative and β -Diketone Ligands: Luminescent, Magnetic, and Reversible Trans-to-Cis Photoisomerization Properties. *Inorg. Chem.*, **2016**, v. 56 (7), p. 3889–3900. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b02819

LIN, Z.-J.; YANG, Z.; LIU, T.-F.; HUANG, Y.-B.; CAO, R. Microwave-Assisted Synthesis of a Series of Lanthanide Metal–Organic Frameworks and Gas Sorption Properties. *Inorg. Chem.*, **2012**, v. 51(3), p. 1813–1820. DOI: 10.1021/ic202082w

LIU, Q.-Y.; WANG, W.-F.; WANG, Y.-L.; SHAN, Z.-M.; WANG, M.-S.; TANG, J. Diversity of Lanthanide(III)–Organic Extended Frameworks with a 4,8-Disulfonyl-2,6-naphthalenedicarboxylic Acid Ligand: Syntheses, Structures, and Magnetic and Luminescent Properties. *Inorg. Chem.*, **2012**, v. 51(4), p. 2381–2392. DOI: 10.1021/ic2023727

LIU, Y.; FU, C.; XIA, K.; YU, J.; ZHAO, X.; PAN, H.; FELSER, C.; ZHU, T. Lanthanide Contraction as a Design Factor for High-Performance Half-Heusler Thermoelectric Materials. *Adv. Mater.*, **2018**, v. 30(32), p. 1800881(1–7). DOI:10.1002/adma.201800881

LUO, Y.; ZHENG, Y.; CALVEZ, G.; FRESLON, S.; BERNOT, K.; DAIGUENONNE, C.; ROISNEL, T.; GUILLOU, O. Synthesis, Crystal Structure and Luminescent Properties of New Lanthanide-Containing Coordination Polymers Involving 4,4'-oxy-bis-benzoate as Ligand. *Cryst. Eng. Comm.*, **2013**, v. 15, p. 706–720. DOI: 10.1039/C2CE26390D

LUSTIG, W. P.; LI, J. Luminescent metal–organic frameworks and coordination polymers as alternative phosphors for energy efficient lighting devices. *Coord. Chem. Rev.*, **2018**, v. 373, p. 116–147. DOI: 10.1016/j.ccr.2017.09.017

ŁYSZCZEK, R.; MAZUR, L. Structural characterization of lanthanide coordination polymers assembled from V-shaped 4,4'-oxybis(benzoate) ligand. *Inorg. Chem. Comm.*, **2012**, v. 15, p. 121–125. DOI: 10.1016/j.inoche.2011.10.006

ŁYSZCZEK, R.; LIPKE, A. Microwave-assisted synthesis of lanthanide 2,6-naphthalenedicarboxylates: Thermal, luminescent and sorption characterization. *Microporous and Mesoporous Mater.*, **2013**, v. 168, p. 81–91. DOI: 10.1016/j.micromeso.2012.09.016

LUCENA, M. A. M.; OLIVEIRA, M. F. L.; AROUZA, A. M.; TALHAVINI, M.; FERREIRA, E. A.; ALVES JÚNIOR, S.; VEIGA-SOUZA, F. H.; WEBER, I. T. Application of the Metal–Organic Framework [Eu(BTC)] as a Luminescent Marker for Gunshot Residues: A Synthesis, Characterization, and Toxicity Study. *ACS Appl. Mater. & Interfaces*, **2017**, v. 9(5), p. 4684–4691. DOI: 10.1021/acsami.6b13474

MACRAE, C. F.; SOVAGO, I.; COTTRELL, S. J.; GALEK, P. T. A.; McCABE, P.; PIDCOCK, E.; PLATINGS, M.; SHIELDS, G. P.; STEVENS, J. S.; TOWLER, M.; WOOD, P.A. Mercury 4.0: from visualization to analysis, design and prediction. *J. Appl. Crystallogr.*, **2020**, v. 53, p. 226–235. DOI: 10.1107/S1600576719014092.

MALTA, O. L. Lanthanide $f \leftrightarrow f$ transitions hypersensitive to the environment. *Mol. Phys.*, **1981**, v. 42(1), p. 65–72. DOI: 10.1080/00268978100100051

MANI, R.; JIANG, H.; GUPTA, S. K.; LI, Z.; DUAN, X. Role of Synthesis Method on Luminescence Properties of Europium(II, III) Ions in β -Ca₂SiO₄: Probing Local Site and Structure. *Inorg. Chem.*, **2018**, v. 57(3), p. 935–950. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b01878

McCLURE, B. A.; ABRAMS, E. R.; RACK, J. J. Excited State Distortion in Photochromic Ruthenium Sulfoxide Complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, v. 132(15), p. 5428–5436. DOI:10.1021/ja9099399

MELMAN, J. H.; EMGE, T. J.; BRENNAN, J. G. Fluorinated Thiolates of Divalent and Trivalent Lanthanides. Ln–F Bonds and the Synthesis of LnF_3 . *Inorg. Chem.*, **2001**, v. 40(5), p. 1078–1081. DOI: 10.1021/ic0006908

MENG, X.; LIU, X.; ZHANG, L.; ZHOU, J.; ZOU, H.-H.; ZHANG, J.; XIANG, D.; ZOU, X. A series of new lanthanide benzoates: Syntheses, crystal structures, and luminescent properties. *Dyes Pigm.*, **2022**, v. 201, p. 110182. DOI: 10.1016/j.dyepig.2022.110182.

MICHAELIDES, A.; SKOULIKA, S.; SISKOS, M. G. Photoreactive 3D microporous lanthanide MOFs: formation of a strained ladderane in a partial single crystal-to-single crystal manner. *Chem. Comm.*, **2011**, v. 47(25), p. 7141–7142. DOI: 10.1039/c0cc05547f

MISHRA, S.; DANIELE, S. Metal–Organic Derivatives with Fluorinated Ligands as Precursors for Inorganic Nanomaterials. *Chem. Rev.*, **2015**, v. 115(16), p. 8379–8448. DOI: 10.1021/cr400637c

MULLER, J. M.; GALLEY, S. S.; ALBRECHT-SCHMITT, T. E.; NASH, K. L. Characterization of Lanthanide Complexes with Bis-1,2,3-triazole-bipyridine Ligands Involved in Actinide/Lanthanide Separation. *Inorg. Chem.*, **2016**, v. 55, p. 11454–11461. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b02005

NAYAK, S.; KOSTAKIS, G. E.; ANSONA, C. E.; POWELL, A. K. $[\text{Ln}_2(\text{PhCO}_2)_6(\text{MeOH})_4]$ (Ln = Pr, Nd, Gd): the effect of lanthanide radius on network dimensionality††. *Cryst. Eng. Comm.*, **2010**, v. 12, p. 3008–3011. DOI: 10.1039/c002284e

NIU, S. Y.; JIN, J.; JIN, X. L.; YANG, Z. Z. Synthesis, structure and characterization of Gd(III) dimer bridged by tetra benzoates. *Solid State Sci.*, **2002**, v. 4, p. 1103–1106. DOI: 10.1016/S1293-2558(02)01364-X

NIYAMA, E.; BRITO, H. F.; CREMONA, M.; TEOTONIO, E. E. S.; REYES, R.; BRITO, G. E. S.; FELINTO, M. C. F. C. Synthesis and spectroscopic behavior of highly

luminescent Eu³⁺–dibenzoylmethanate (DBM) complexes with sulfoxide ligands. *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.*, **2005**, v. 61(11-12), p. 2643–2649. DOI: 10.1016/j.saa.2004.10.006

OLIVEIRA, C. K.; DE SOUZA, V. P.; DA LUZ, L. L.; VICENTI, J. R. M.; BURROW, R. A.; ALVES JÚNIOR, S.; LONGO, R. L.; MALVESTITI, I. Synthesis, crystal structure and luminescent properties of lanthanide extended structure with asymmetrical dinuclear units based on 2-(methylthio)benzoic acid. *J. Lumi.*, **2016**, v. 170, p. 528–537. DOI: 10.1016/j.jlumin.2015.06.037

ONGHENA, B.; PAPAGNI, E.; SOUZA, E. R.; BANERJEE, D.; BINNEMANS, K.; HOOGERSTRAETE, T. V. Speciation of lanthanide ions in the organic phase after extraction from nitrate media by basic extractants†. *RSC Adv.*, **2018**, v. 8, p. 32044–32054. DOI: 10.1039/c8ra06712k

PAGIS, C.; FERBINTEANU, M.; ROTHERNBERG, G.; TANASE, S. Lanthanide-Based Metal Organic Frameworks: Synthetic Strategies and Catalytic Applications. *ACS Catal.*, **2016**, v. 6(9), p. 6063–6072. DOI: 10.1021/acscatal.6b01935

PARKER, D.; SENANAYAKE, P. K.; WILLIAMS, J. A. G. Luminescent sensors for pH, pO₂, halide and hydroxide ions using phenanthridine as a photosensitiser in macrocyclic europium and terbium complexes. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **1998**, v. (10), p. 2129–2140. DOI: 10.1039/a801270i

QIAN, Y.; ZHANG, F.; PANG, H. A Review of MOFs and Their Composites-Based Photocatalysts: Synthesis and Applications. *Adv. Funct. Mater.*, **2021**, v. 31 (37), P. 2104231 (1–34). DOI: 10.1002/adfm.202104231

QIU, S.; ZHU, G. Molecular engineering for synthesizing novel structures of metal–organic frameworks with multifunctional properties. *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, v. 253(23-24), p. 2891–2911. DOI: 10.1016/j.ccr.2009.07.020

RAMYA, A. R.; REDDY, M. L. P.; COWLEY, A. H.; VASUDEVAN, K. V. Synthesis, Crystal Structure, and Photoluminescence of Homodinuclear Lanthanide 4-

(Dibenzylamino)benzoate Complexes. *Inorg. Chem.*, **2010**, v. 49(5), p. 2407–2415. DOI: 10.1021/ic902257u

RAMYA, A. R.; SHARMA, D.; NATARAJAN, S.; REDDY, M. L. P. Highly Luminescent and Thermally Stable Lanthanide Coordination Polymers Designed from 4-(Dipyridin-2-yl)aminobenzoate: Efficient Energy Transfer from Tb³⁺ to Eu³⁺ in a Mixed Lanthanide Coordination Compound. *Inorg. Chem.*, **2012**, v. 51(16), p. 8818–8826. DOI: 10.1021/ic300654e

RAMYA, A. R.; VARUGHESE, S.; REDDY, M. L. P. Tunable white-light emission from mixed lanthanide (Eu³⁺, Gd³⁺, Tb³⁺) coordination polymers derived from 4-(dipyridin-2-yl)-aminobenzoate†. *Dalton Trans.*, **2014**, v. 43, p. 10940–10946. DOI: 10.1039/c4dt00871e

RAO, X.; SONG, T.; GAO, J.; CUI, Y.; YANG, Y.; WU, C.; CHAN, B.; QIAN, G. A Highly Sensitive Mixed Lanthanide Metal–Organic Framework Self-Calibrated Luminescent Thermometer. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, v. 135(41), p. 15559–15564. DOI: 10.1021/ja407219k

REDDY, M. L. P.; SIVAKUMAR, S. Lanthanide benzoates: a versatile building block for the construction of efficient light emitting materials. *Dalton Trans.*, **2013**, v. 42, p. 2663–2678. DOI: 10.1039/c2dt32470a

RICHARDSON, F. S. Selection rules for lanthanide optical activity. *Inorg. Chem.*, **1980**, v. 19(9), p. 2806–2812. DOI: 10.1021/ic50211a063

RICHARDSON, F. S. Terbium(III) and europium(III) ions as luminescent probes and stains for biomolecular systems. *Chem. Rev.*, **1982**, v. 82(5), p. 541–552. DOI: 10.1021/cr00051a004

ROCHA, J.; BRITES, C. D. S.; CARLOS, L. D. Lanthanide Organic Framework Luminescent Thermometers. *Chem. Euro. J.*, **2016**, v. 22(42), p. 14782–14795. DOI: 10.1002/chem.201600860

RODRÍGUEZ, S.; ELIZONDO, P.; BERNÈS, S.; PÉREZ, N.; BUSTOS, R.; GARCÍA-ESPAÑA, E. Mechanochemical synthesis of an Eu(III) complex. Preparation and Luminescence Properties of PMMA:[C₄₂H₃₈N₅O₁₉Eu] Hybrid Films. *Polyhedron*, **2015**, v. 85, p. 10–14. DOI: 10.1016/j.poly.2014.08.041

RODRÍGUEZ-GALVÁN, A.; RIVERA, M.; GARCÍA-LÓPEZ, P.; MEDINA, L. A.; BASIUK, V. A. Gadolinium-containing carbon nanomaterials for magnetic resonance imaging: Trends and challenges. *J. Cell. Mol. Med.*, **2020**, v. 24 (7), p. 3779–3794. DOI: 10.1111/jcmm.15065

ROH, S.-G., NAH, M.-K., OH, J. B., BAEK, N. S., PARK, K.-M., KIM, H. K. Synthesis, crystal structure and luminescence properties of a saturated dimeric Er(III)-chelated complex based on benzoate and bipyridine ligands. *Polyhedron*, **2005**, v. 24(1), p. 137–142. DOI: 10.1016/j.poly.2004.10.014

RUBIO-MARTINEZ, M.; AVCI-CAMUR, C.; THORNTON, A. W.; IMAZ, I.; MASPOCH, D.; HILL, M. R. New synthetic routes towards MOF production at scale. *Chem. Soc. Rev.*, **2017**, 46(11), 3453–3480. DOI: 10.1039/c7cs00109f

SÁ FERREIRA, R. A.; NOBRE, S. S.; GRANADEIRO, C. M.; NOGUEIRA, H. I. S.; CARLOS, L. D.; MALTA, O. L.; A theoretical interpretation of the abnormal $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ intensity based on the Eu³⁺ local coordination in the Na₉[EuW₁₀O₃₆]·14H₂O polyoxometalate. *J. Lumin.*, **2006**, v. 121, p. 561–567. DOI: 10.1016/j.jlumin.2005.12.044

SEETHALEKSHMI, S.; RAMYA, A. R.; REDDY, M. L. P.; VARUGHESE, S. Lanthanide complex-derived white-light emitting solids: A survey on design strategies. *J. Photochem. and Photobiol. C: Photochem. Rev.*, **2017**, v. 33, p. 109–131. DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2017.11.001

SERRÉ, C.; MILLANGE, F.; THOUVENOT, C.; GARDANT, N.; PELLÉ, F.; FÉREY, G. Synthesis, characterisation and luminescent properties of a new three-dimensional lanthanide trimesate: M((C₆H₃)–(CO₂)₃) (M = Y, Ln) or MIL-78. *J. Mater. Chem.*, **2004**, v. 14(10), p. 1540–1543. DOI: 10.1039/b312425h

SETH, M.; DOLG, M.; FULDE, P.; SCHWERDTFEGGER, P. Lanthanide and Actinide Contractions: Relativistic and Shell Structure Effects. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, v. 117(24), p. 6597–6598. DOI: 10.1021/ja00129a026

SHANG, Y.; FENG, X.; LI, J.; WANG, Y.; WANG, L.; LI, Z. Two novel hydroxide anions bridged lanthanide coordination polymers based on fluorinated carboxylate ligand: Structures, luminescence and magnetic property. *Inorg. Chem. Comm.*, **2019**, v. 105, p. 47–54. DOI: 10.1016/j.inoche.2019.04.003

SHELDRICK, G. M. SADABS, Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data. University of Göttingen, Göttingen, Germany, 2010.

SHELDRICK, G. M. A short history of SHELX. *Acta Crystallographica Section A, Foundations of Crystallography*, 2008, v. 64, p. 112–122. DOI: 10.1107/S0108767307043930.

SHI, P.-F.; CHEN, Z.; XIONG, G.; SHEN, B.; SUN, J.-Z.; CHENG, P.; ZHAO, B. Structures, Luminescence, and Magnetic Properties of Several Three-Dimensional Lanthanide–Organic Frameworks Comprising 4-Carboxyphenoxy Acetic Acid. *Cryst. Growth Des.*, **2012**, v. 12, p. 5203–5210. DOI: 10.1021/cg300277m

SHI, M.; ZENG, C.; WANG, L.; NIE, Z.; ZHAO, Y.; ZHONG, S. Straw-sheaf-like terbium-based coordination polymer architectures: microwave-assisted synthesis and their application as selective luminescent probes for heavy metal ions. *New J. Chem.*, **2015**, v. 39(4), p. 2973–2979. doi:10.1039/c4nj02138j

SHI, T.; CHEN, Y.-G.; REN, X.-Y. Synthesis, characterization and properties of lanthanide coordination polymers with 3,5-bis(4-carboxyphenylmethoxy) benzoic acid. *New J. Chem.*, **2017**, v. 41(19), p. 11215–11224. DOI: 10.1039/c7nj01650f

SHMELEV, M. A.; KISKIN, M. A.; VOROMINA, J. K.; BABESHKIN, K. A.; EFIMOV, N. N.; VARAKSINA, E. A.; KORSHUNOV, V. M.; TAYDAKOV, I. V.; GOGOLEVA, N. V.; SIDOROV, A. A.; EREMENKO, I. L. Molecular and Polymer Ln₂M₂ (Ln = Eu, Gd, Tb,

Dy; M = Zn, Cd) Complexes with Perfluorobenzoate Anions: The Role of Temperature and Stacking Effects in the Structure; Magnetic and Luminescent Properties. *Materials*, **2020**, v. 13(24), p. 5689(01–22). DOI: 10.3390/ma13245689

SHMELEV, M. A.; KUZNETSOVA, G. N.; GOGOLEVA, N. V.; DOLGUSHIN, F. M.; NELYUBINA, Y. V.; KISKIN, M. A.; SIDOROV, A. A.; EREMENKO, I. L. Heteroleptic cadmium(ii) and terbium(iii) perfluorobenzoate-benzoate and perfluorobenzoate-2-furancarboxylate compounds. *Russ. Chem. Bull.*, **2021**, v. 70(5), p. 830–838. DOI: 10.1007/s11172-021-3156-9

SILVA, I. G. N.; CUNHA, C. S.; MORAIS, A. F.; BRITO, H. F.; MUSTAFA, D. Eu³⁺ or Sm³⁺-Doped terbium-trimesic acid MOFs: Highly efficient energy transfer anhydrous luminophors. *Opt. Mater.*, **2018**, v. 84, p. 123–129. DOI: 10.1016/j.optmat.2018.06.065

SINGH, N. K.; HARDI, M.; BALEMA, V. P. Mechanochemical synthesis of an yttrium based metal–organic framework. *Chem. Commun.*, **2013**, v. 49(10), p. 972–974. DOI: 10.1039/c2cc36325a

SIVAKUMAR, S.; REDDY, M. L. P.; COWLEY, A. H.; VASUDEVAN, K. V. Synthesis and crystal structures of lanthanide 4-benzyloxy benzoates: Influence of electron-withdrawing and electron-donating groups on luminescent properties†. *Dalton Trans.*, **2010**, v. 39, p. 776–786. DOI: 10.1039/b917256d

SIVAKUMAR, S.; REDDY, M. L. P.; COWLEY, A. H.; BUTORAC, R. R. Lanthanide-Based Coordination Polymers Assembled from Derivatives of 3,5-Dihydroxy Benzoates: Syntheses, Crystal Structures, and Photophysical Properties. *Inorg. Chem.*, **2011**, v. 50(11), p. 4882–4891. DOI: 10.1021/ic2001249

SIVAKUMAR, S.; REDDY, M. L. P. Bright green luminescent molecular terbium plastic materials derived from 3,5-bis(perfluorobenzyloxy)benzoate. *J. Mater. Chem.*, **2012**, v. 22(21), p. 10852–10859. DOI: 10.1039/c2jm30535f

SOURI, N.; TIAN, P.; LECOINTRE, A.; LEMAIRE, Z.; CHAFAA, S.; STRUB, J.-M.; CIANFÉRANI, S.; ELHABIRI, M.; PLATAS-IGLESIAS, C.; CHARBONNIÈRE, L. J. Step

by Step Assembly of Polynuclear Lanthanide Complexes with a Phosphonated Bipyridine Ligand. *Inorg. Chem.*, **2016**, v. 55(24), p. 12962–12974. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b02414

SU, S.; WANG, S.; SONG, X.; SONG, S.; QIN, C.; ZHU, M.; HAO, Z.; ZHAO, S.; ZHANG, H. Syntheses, structures, photoluminescence, and magnetic properties of (3,6)- and 4-connected lanthanide metal–organic frameworks with a semirigid tricarboxylate ligand. *Dalton Trans.*, **2012**, v. 41(16), p. 4772–4779. DOI: 10.1039/c2dt12346k

SUN, H.-L.; YE, C.-H.; WANG, X.-Y.; LI, J.-R.; GAO, S.; YU, K.-B. Lanthanide contraction and pH value controlled structural change in a series of rare earth complexes with p-aminobenzoic acid. *J. Mol. Struct.*, **2004**, v. 702(1-3), p. 77–83. DOI: 10.1016/j.molstruc.2004.06.013

SUN, G.; XIE, Y.; SUN, L.; ZHANG, H. Lanthanide upconversion and downshifting luminescence for biomolecules detection. *Nanoscale Horizons*, **2021**, v. 6(10), p. 766–780. DOI: 10.1039/D1NH00299F

THOMSEN, M. S.; NAWROCKI, P. R.; KOFOD, N.; SØRENSEN, T. J. Seven Europium(III) Complexes in Solution – The Importance of Reporting Data When Investigating Luminescence Spectra and Electronic Structure. *Euro. J. Inorg. Chem.*, **2022**, v. 27, p. DOI: 10.1002/ejic.202200334

TIAN, Y.; WANG, G., Li, F.; EVANS, D. G. Synthesis and thermo-optical stability of o-methyl red-intercalated Ni–Fe layered double hydroxide material. *Materials Letters*, **2007**, v. 61(8-9), p. 1662–1666. DOI: 10.1016/j.matlet.2006.07.094

TSARYUK, V.; ZHURAVLEV, K. P.; GAWRYSZEWSKA, P. Processes of luminescence quenching in europium aromatic carboxylates with the participation of LMCT states: A brief review. *Coord. Chem. Rev.*, **2023**, v. 489, p. 215206. DOI: 10.1016/j.ccr.2023.215206

TSARYUK, V. I.; ZHURAVLEV, K. Peculiarities of the luminescence excitation of europium and terbium substituted benzoates. *J. Lumin.*, **2021**, v. 237, p. 118159 (1–9). DOI: 0.1016/j.jlumin.2021.118159

TSARYUK, V.; LYSENKO, K.; ZHURAVLEV, K.; ZOLIN, V.; KUDRYASHOVA, V.; PEKAREVA, I.; KLEMENKOVA, Z. Influence of ligand architecture on the structure of coordination centre in dimeric europium carboxylates with 1,10-phenanthroline. *J. Rare Earths*, **2009**, 27(4), 539–543. DOI: 10.1016/s1002-0721(08)60284-7

TSARYUK, V. I.; ZOLIN, V.; ZHIRAVLEV, K.; KUDRYASHOVA, V.; LEGENDZIEWICZ, J.; SZOSTAK, R. Blocking effect of ligand spacer groups on the luminescence excitation of europium aromatic carboxylates. *J. Alloys Compd.*, **2008**, v. 451(1-2), p. 153–157. DOI: 10.1016/j.jallcom.2007.04.126

TSARYUK, V. I.; ZHURAVLEV, K. P.; ZOLIN, V. F.; KUDRYASHOVA, V. A.; LEGENDZIEWICZ, J.; SZOSTAK, R. Luminescence efficiency of aromatic carboxylates of europium and terbium when methylene bridges and nitro groups are present in the ligands. *J. Appl. Spectrosc.*, **2007**, v. 74(1), p. 51–59. DOI: 10.1007/s10812-007-0008-9

TSARYUK, V.; ZOLIN, V.; LEGENDZIEWICZ, J. The structure of ligands and effects of the europium luminescence excitation. *J. Lumi.*, **2003**, v. 102-103, p. 744–750. DOI:10.1016/s0022-2313(02)00636-1

TSUZUKI, T. Mechanochemical synthesis of metal oxide nanoparticles. *Comm. Chem.*, **2021**, v. 4 (143), p. 1–11. DOI: 10.1038/s42004-021-00582-3

UTOCHNIKOVA, V. V.; SOLODUKHIN, N. N.; ASLANDUKOV, A. A.; ZAITSEV, K. V.; KALYAKINA, A. S.; AVERIN, A. A.; ANANYEV, I. A.; CHURAKOV, A. V.; KUZMINA, N. P. Luminescence Enhancement byp-Substituent Variation. *Euro. J. Inorg. Chem.*, **2016**, v. 2017(1), p. 107–114. DOI: 10.1002/ejic.201600843

UTOCHNIKOVA, V. V.; KALYAKINA, A. S.; SOLODUKHIN, N. N.; ASLANDUKOV, A. N. On the Structural Features of Substituted Lanthanide Benzoates. *Euro. J. Inorg. Chem.*, **2019**, v. 18, p. 2320–2332. DOI: 10.1002/ejic.201801561

VERHOEVEN, J. W. Glossary of terms used in photochemistry (IUPAC Recommendations 1996). *Pure Appl. Chem.*, **1996**, v. 68(12), p. 2223–2286. DOI: 10.1351/pac199668122223

VILELA, S. M. F.; MENDES, R. F.; SILVA, P.; FERNANDES, J. A.; TOMÉ, J. P. C.; PAZ, F. A. A. Structural Diversity of Lanthanum–Organic Frameworks Based on 1,4-Phenylenebis(methylene)diphosphonic Acid. *Cryst. Growth Des.*, **2013**, v. 13(2), p. 543–560. DOI: 10.1021/cg301112k

VISWANATHAN, S.; BETTENCOURT-DIAS, A. Eu(III) and Tb(III) Luminescence Sensitized by Thiophenyl-Derivatized Nitrobenzoato Antennas. *Inorg. Chem.*, **2006**, v. 45(25), p. 10138–10146. DOI: 10.1021/ic061272r

WANG, H.; ZHAO, D.; CUI, Y.; YANG, Y.; QIAN, G. A Eu/Tb-mixed MOF for luminescent high-temperature sensing. *J. Solid State Chem.*, **2017**, v. 246, p. 341–345. DOI: 10.1016/j.jssc.2016.12.003

WANG, K.-M.; DU, L.; MA, Y.-L.; ZHAO, J.-S.; WANG, Q.; YAN, T.; ZHAO, Q.-H. Multifunctional chemical sensors and luminescent thermometers based on lanthanide metal–organic framework materials. *Cryst. Eng. Comm.*, **2016**, v. 18(15), p. 2690–2700. DOI: 10.1039/c5ce02367j

WANG, J.-Y.; SHI, Y.; TAO, D.-L.; YIN, G.-Y.; BO, Q.-B. 2D chain layer versus 1D chain: rigid aromatic benzoate disassembling flexible alicyclic dicarboxylate-based lanthanide coordination polymers with enhanced photoluminescence and characteristic behavior of single-molecule magnet. *Cryst. Eng. Comm.*, **2020**, v. 22, p. 4449–4467. DOI: 10.1039/D0CE00583E

WANG, Y.-M.; YANG, Z.-R.; XIAO, L.; YIN, X.-B. Lab-on-MOFs: Color-Coded Multitarget Fluorescence Detection with White-Light Emitting Metal–Organic

Frameworks under Single Wavelength Excitation. *Anal. Chem.*, **2018**, v. 90(9), p. 5758–5763. DOI: 10.1021/acs.analchem.8b00086

WEN, T.; ZHOU, Y.; YANG, B.; WANG, Y. Controllable Synthesis, Polymorphism and Structure-Dependent Photoluminescence Properties of Europium Oxyfluorides. *Euro. J. Inorg. Chem.*, **2017**, v. 2017(44), p. 5121–5126. DOI: 10.1002/ejic.201700905

WONG, K.-L.; BÜNZLI, J.-C. G.; TANNER, P. A. Quantum yield and brightness. *J. Lumin.*, **2020**, v. 224, p. 117256–117266. DOI: 10.1016/j.jlumin.2020.117256

XIE, J.; WU, T.; WANG, X.; YU, C.; HUANG, W.; WU, D. Azo-Label Heterometal–Organic Rhomboids Exhibiting Photoswitchable NIR Luminescence in Crystalline State. *Inorg. Chem.*, **2020**, v. 59 (20), p. 15460–15466. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.0c02488

XU, H.; TAN, Y.; HOU, Z.; FU, C.; LIN, L.-R. Insights into the Effect of Trans-to-Cis Photoisomerization of a Co-coordinated Stilbene Derivative on the Luminescence of Di- β -diketonate Lanthanide Complexes. *ACS Omega*, **2022**, v. 7(1), p. 947–958. DOI: 10.1021/acsomega.1c05557

YANG, X.; LIN, X.; ZHAO, Y.; ZHAO, Y. S.; YAN, D. Lanthanide Metal–Organic Framework Microrods: Colored Optical Waveguides and Chiral Polarized Emission. *Angew. Chem.*, **2017**, v. 129(27), p. 7961–7965. DOI: 10.1002/ange.201703917

YANG, X.-P.; JONES, R. A.; RIVERS, J. H.; LAI, R. P.-J. Syntheses, structures and luminescent properties of new lanthanide-based coordination polymers based on 1,4-benzenedicarboxylate (bdc) $\ddagger$. *Dalton Trans.*, **2007**, p. 3936–3942. DOI: DOI: 10.1039/b706823a

YANQIU, L.; PEIZHOU, L.; XIA, L. Synthesis, crystal structure, and fluorescence of two dimeric europium(III) complexes with 2-(trifluoromethyl)benzoate. *J. Rare Earths*, **2008**, v. 26(6), p. 804–808. DOI: 10.1016/S1002-0721(09)60010-7

YAO, H.; CALVEZ, G.; DAIGUEBONNE, C.; BERNOT, K.; SUFFREN, Y.; GUILLOU, O. Hetero-hexalanthanide Complexes: A New Synthetic Strategy for Molecular Thermometric Probes. *Inorg. Chem.*, **2019**, v. 58(23), p. 16180–1619. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b02668

YON, M.; BILLOTEY, C.; MARTY, J.-D. Gadolinium-based contrast agents: from gadolinium complexes to colloidal systems. *International Journal of Pharmaceutics*, 2019, v. 569, p. 118577–118587. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2019.118577

YUAN, W.; O'CONNOR, J.; JAMES, S. L. Mechanochemical synthesis of homo- and hetero-rare-earth(iii) metal–organic frameworks by ball milling. *Cryst. Eng. Comm.*, **2010**, v. 12(11), p. 3515–3517. DOI: 10.1039/c0ce00216j

YUE, Q.; ZHANG, L.; ZHOU, Y.; NADEEM, M.; ZHANG, H.; REN, X. Synthesis, Photoluminescence and Effect of Lanthanide Contraction on Structures of 3D Lanthanide–Organic Frameworks from 1,4-Benzenedicarboxylic Acid and Oxalic Acid. *Chem. Select*, **2017**, v. 2(35), p. 11537–11544. DOI: 10.1002/slct.201702016

ZAÏM, A.; ELISEEVA, S. V.; GUÉNÉE, L.; NOZARY, H.; PETOUD, S.; PIGUET, C. Lanthanide-to-Lanthanide Energy-Transfer Processes Operating in Discrete Polynuclear Complexes: Can Trivalent Europium Be Used as a Local Structural Probe? *Chem. Euro. J.*, **2014**, v. 20(38), p. 12172–12182. DOI: 10.1002/chem.201403206

ZHANG, J.; DAI, L.; WEBSTER, A. M.; CHAN, W. T. K.; MACKENZIE, L. E.; PAL, R.; COBB, S. L.; LAW, G. Unusual Magnetic Field Responsive Circularly Polarized Luminescence Probes with Highly Emissive Chiral Europium(III) Complexes. *Angew. Chem. Inter. Ed.*, **2021**, v. 60(2), p. 1004–1010. DOI: 10.1002/anie.202012133

ZHENG, H.; CHEN, Q.; CHEN, Z.; NI, B.-J. Synthesis and application of Al trimesate-based metal-organic framework: a critical review. *Front. Environ. Eng.*, **2024**, v. 2, p. 1329101–1329113. DOI: 10.3389/fenve.2023.1329101

ZHOU, X.; WONG, W.-T.; HAU, S. C. K.; TANNER, P. A. Structural variations of praseodymium(III) benzoate derivative complexes with dimethylformamide. *Polyhedron*, **2015**, v. 88, p. 138–148. DOI: 10.1016/j.poly.2014.12.007

ZHOU, X.; CHEN, L.; FENG, Z.; JIANG, S.; LIN, J.; PANG, Y.; LI, L.; XIANG, G. Color tunable emission and low-temperature luminescent sensing of europium and terbium carboxylic acid complexes. *Inorganica Chim. Acta*, **2018**, v. 469, p. 576–582. DOI: 10.1016/j.ica.2017.10.014

ZHOU, Y.; HONG, M.; WU, X. Lanthanide–transition metal coordination polymers based on multiple N- and O-donor ligands. *Chem. Commun.*, **2006**, v. (2), p. 135–143. DOI: 10.1039/b509458p

ZHURAVLEV, K.; TSARYUK, V.; KUDYASHOVA, V.; PEKAREVA, I.; SOKOLNOCKI, J.; YAKOVLEV, Y. Role of methylene spacer in the excitation energy transfer in europium 1- and 2- naphthylcarboxylates. *J. Lumin.*, **2010**, v. 130(8), p. 1489–1496. DOI: 10.1016/j.jlumin.2010.03.018

ZHURAVLEV, K. P.; TSARYUK, V. I.; PEKAREVA, I. S.; SOKOLNOCKI, J.; KLEMENKOVA, Z. S. Europium and terbium ortho-, meta-, and para-methoxybenzoates: Structural peculiarities, luminescence, and energy transfer. *J. Photochem. and Photob. A*, **2011**, v. 219, p. 139–147. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2011.02.003

ZMOJDA, J.; KOCHANOWICZ, M.; MILUSKI, P.; BARANOWSKA, A.; PISARSKI, W.; PISARSKA, J.; JADACH, R.; SITARZ, M.; DOROSZ, D. Optical Characterization of Nano- and Microcrystals of EuPO₄ Created by One-Step Synthesis of Antimony-Germanate-Silicate Glass Modified by P₂O₅. *Materials*, **2017**, v. 10(9), p. 1059(1–8). DOI: 10.3390/ma10091059

**APÊNDICE A – DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X DE MONOCRISTAL DA REDE
Na[Ln(1)₃(H₂O)₄]·(1)·2H₂O**

Tab. A1 – Dados cristalográficos e refinamento de estrutura para Na[Ln(1)₃(H₂O)₄]·(1)·2H₂O (1: pentafluorobenzoato, Ln: Eu_{0,55}Gd_{0,45}). A estrutura foi depositada no *Cambridge Crystallographic Data Center* com o número 2362563.

Empirical formula	C ₂₈ H ₁₂ Eu _{0.55} Gd _{0.45} F ₂₀ NaO ₁₄
Formula weight	1129.71 g/mol
Temperature	150(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Unit cell dimensions	$a = 35.236(3) \text{ Å}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 7.5911(7) \text{ Å}$ $\beta = 100.670(3)^\circ$ $c = 13.2049(12) \text{ Å}$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	3471.0(5) Å ³
Z	4
Density (calculated)	2.162 Mg/m ³
Absorption coefficient	2.044 mm ⁻¹
F(000)	2185.9
Crystal size	0.06 × 0.180 × 0.220 mm ³
Theta range for data collection	2.353 to 29.296°
Index ranges	-48 ≤ <i>h</i> ≤ 48, -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10, -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Reflections collected	58837
Independent reflections	9490 [<i>R</i> _{int} = 0.0239]
Completeness to theta = 25.242°	99.4%
Absorption correction	multi-scan
Max. and min. transmission	0.649 and 0.884
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data / restraints / parameters	9424 / 0 / 625
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.313
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0237, <i>wR</i> ₂ = 0.0517
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.0251, <i>wR</i> ₂ = 0.0522
Largest diff. peak and hole	1.356 and -2.517 e Å ⁻³

APÊNDICE B – ESPECTROSCOPIA DE LUMINESCÊNCIA DOS PERFLUORO-BENZOATOS DE LANTANÍDEO

Figura B1 – Espectros de emissão de **1 α -Eu**.

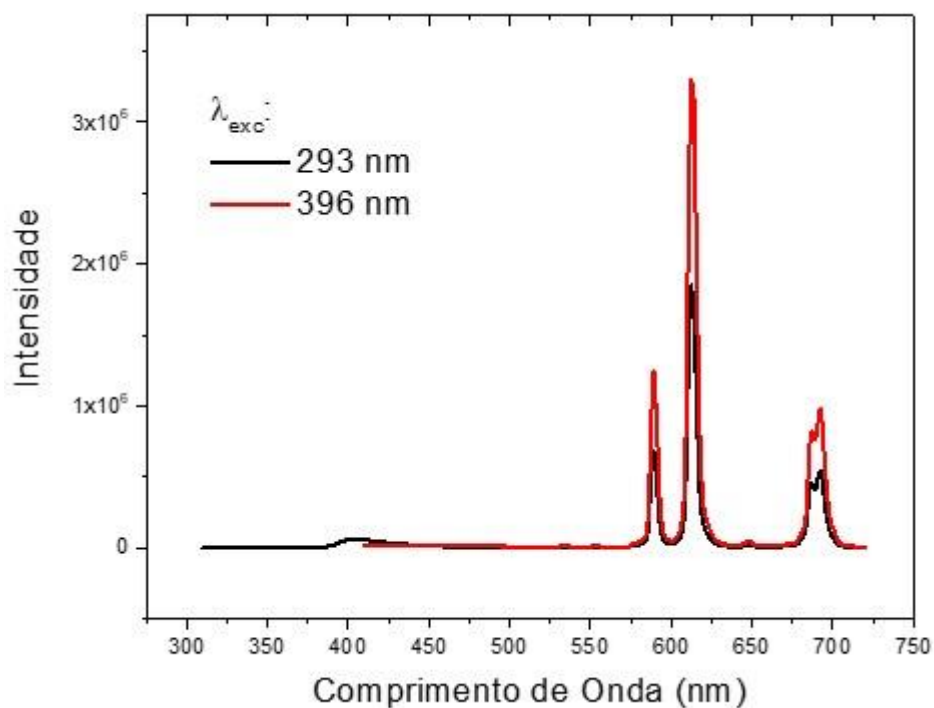


Figura B2 – Espectros de emissão de **1 η -Eu**.

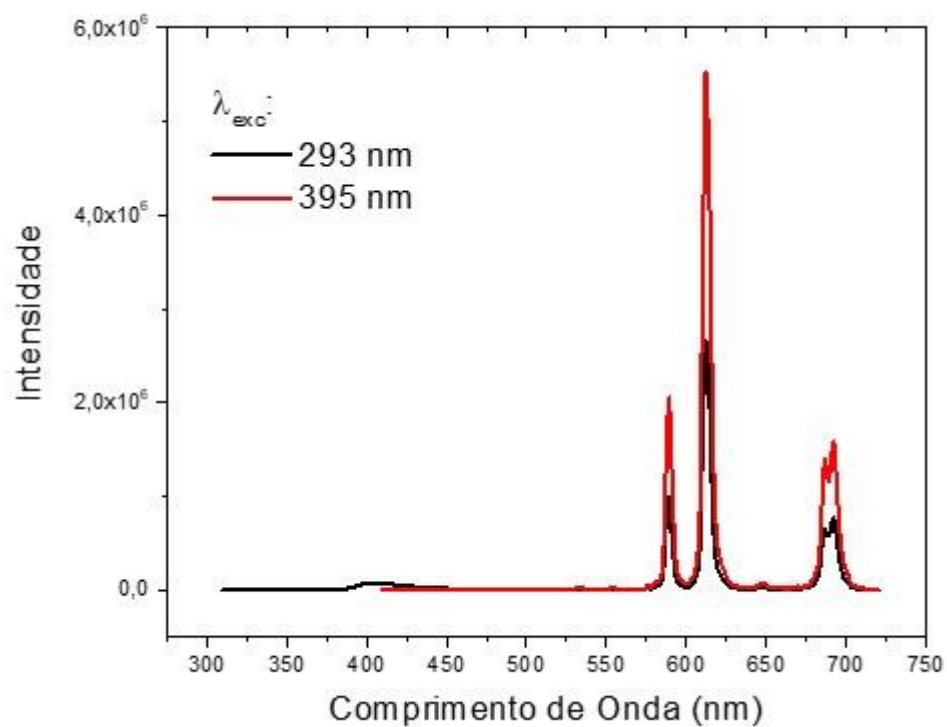


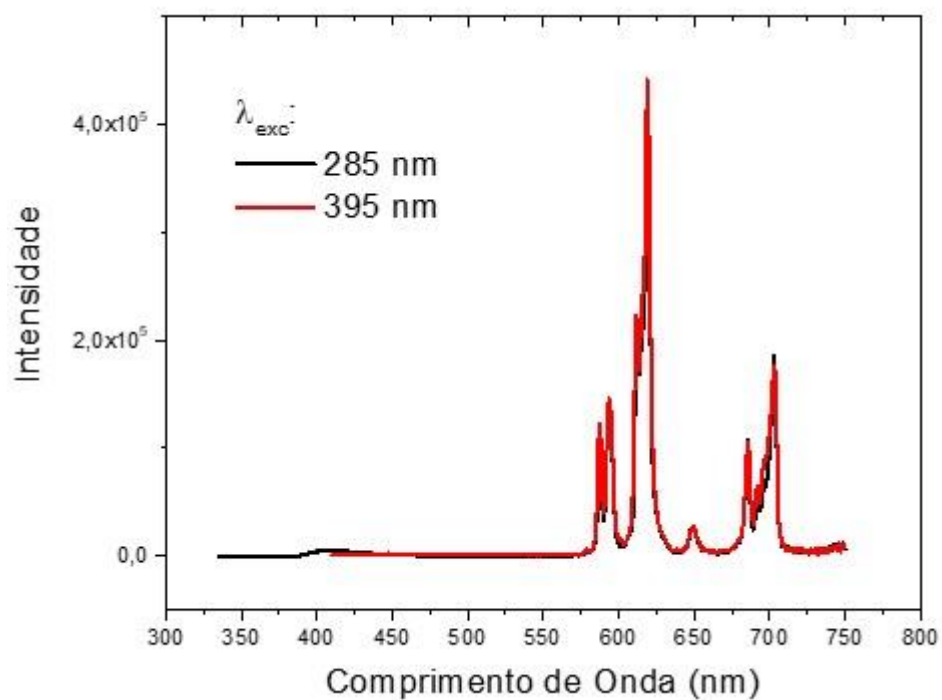
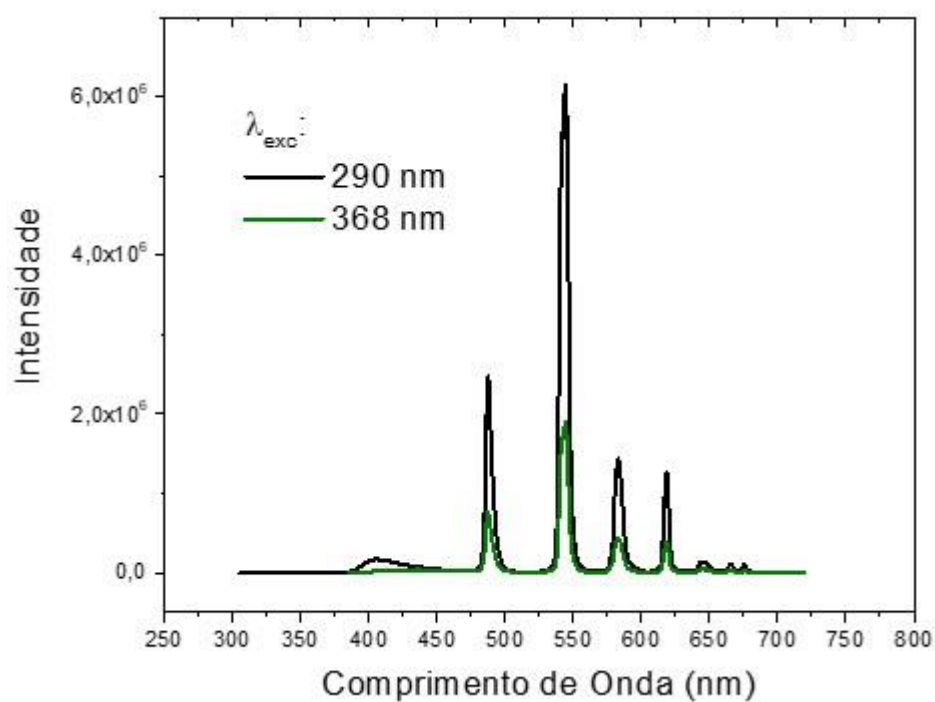
Figura B3 – Espectros de emissão de **10-Eu**.Figura B4 – Espectros de emissão de **1ηTb**.

Figura B5 – Espectros de emissão de **10-Tb**.

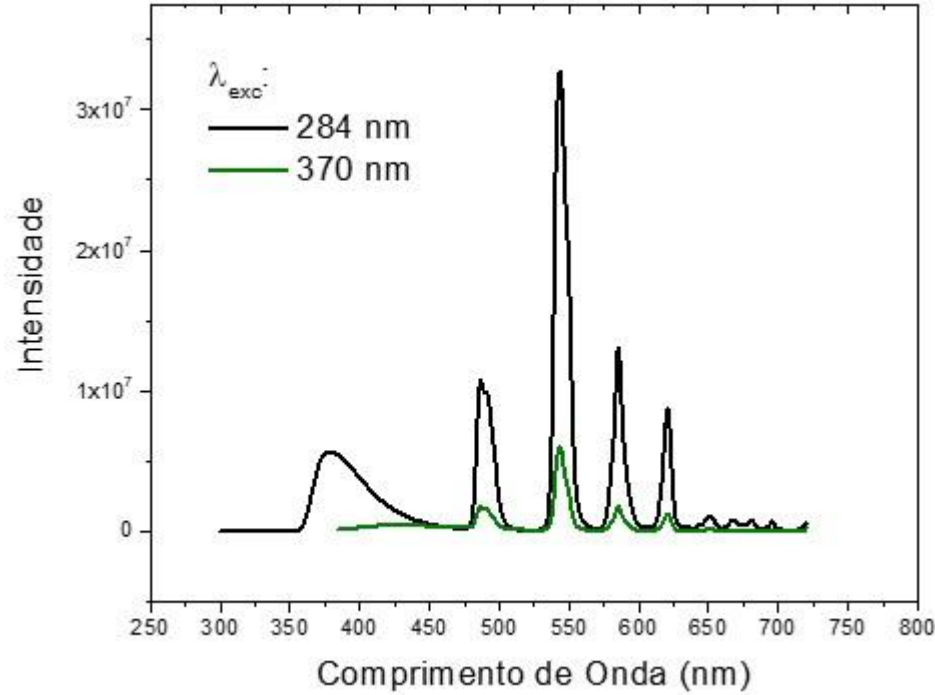


Figura B6 – Curvas de decaimento do nível 5D_0 de **10-Eu**.

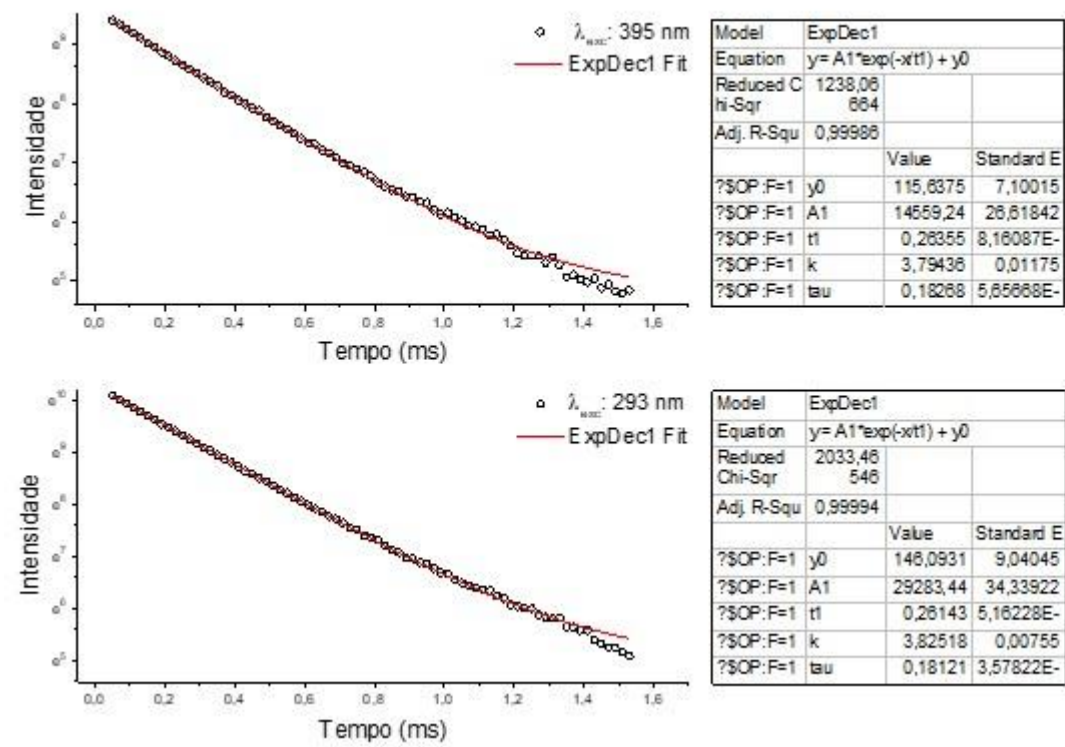


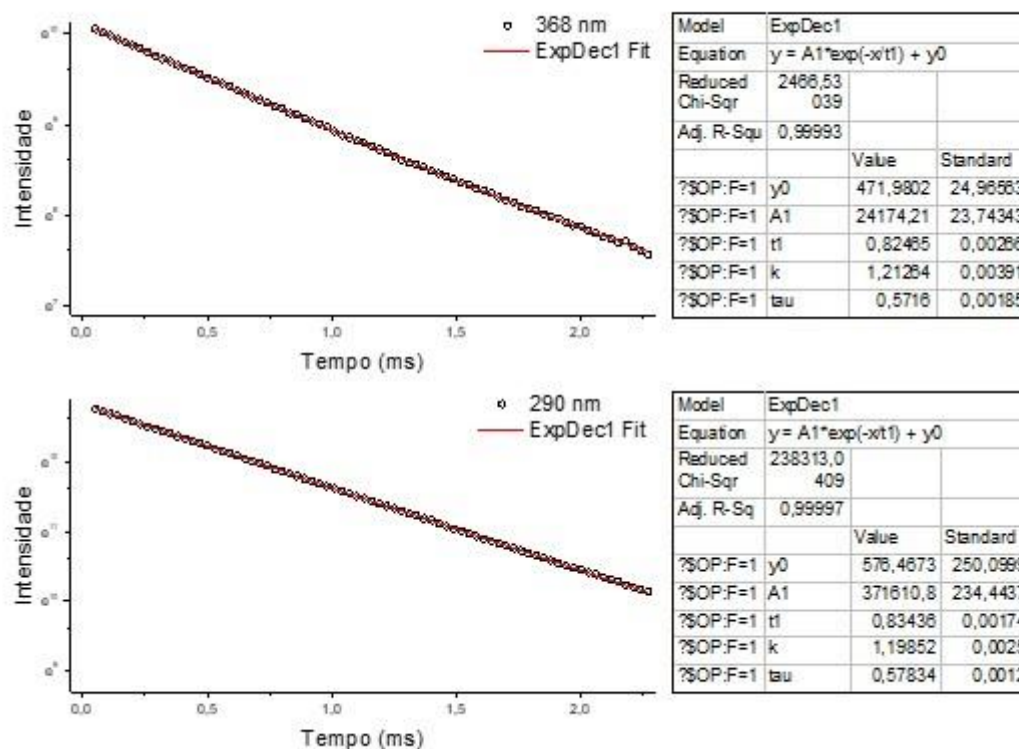
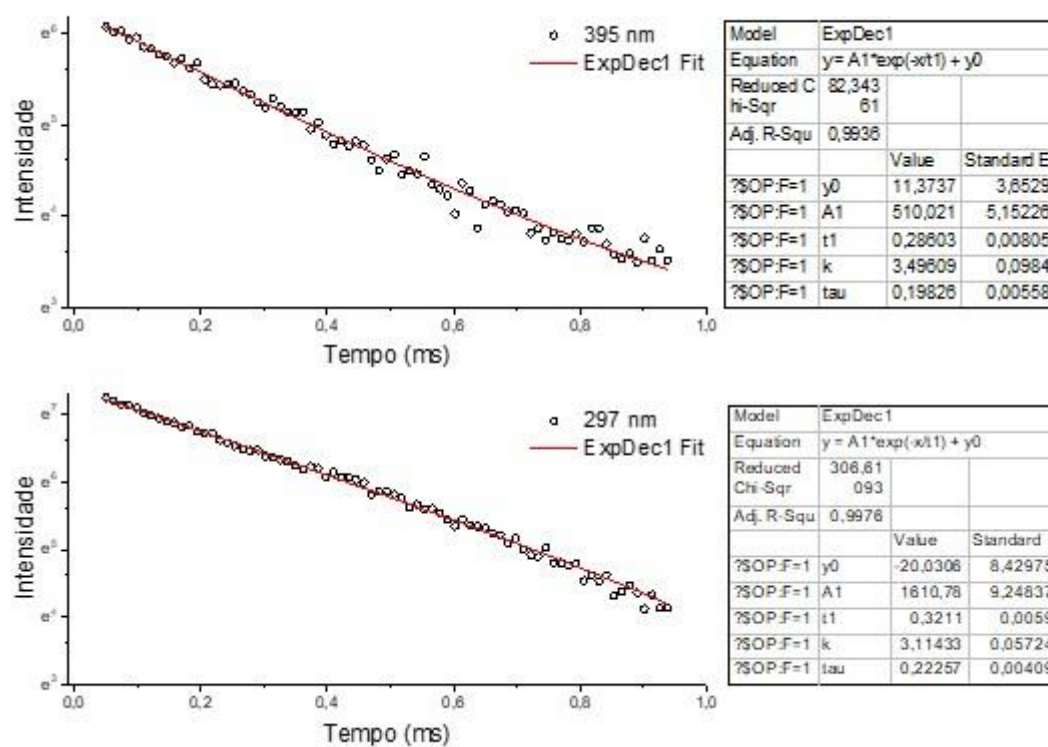
Figura B7 – Curvas de decaimento do nível 5D_4 de $1\eta\text{-Tb}$.Figura B8 – Curvas de decaimento do nível 5D_0 de $1\eta\text{-Eu}_{0,05}\text{Gd}_{0,95}$.

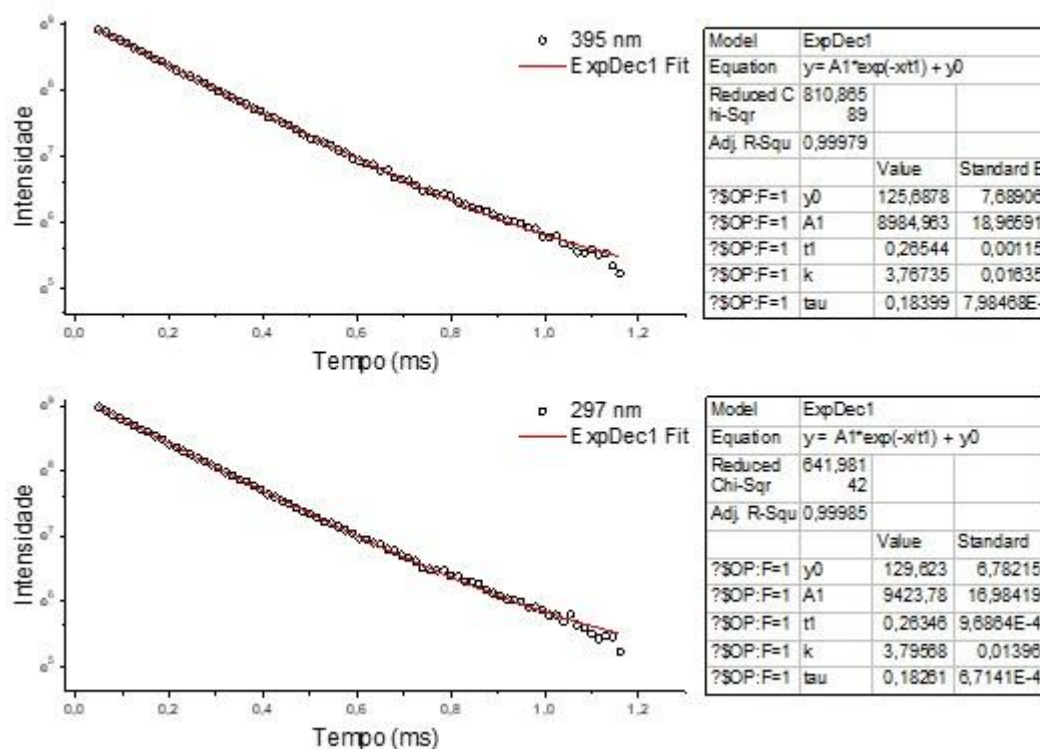
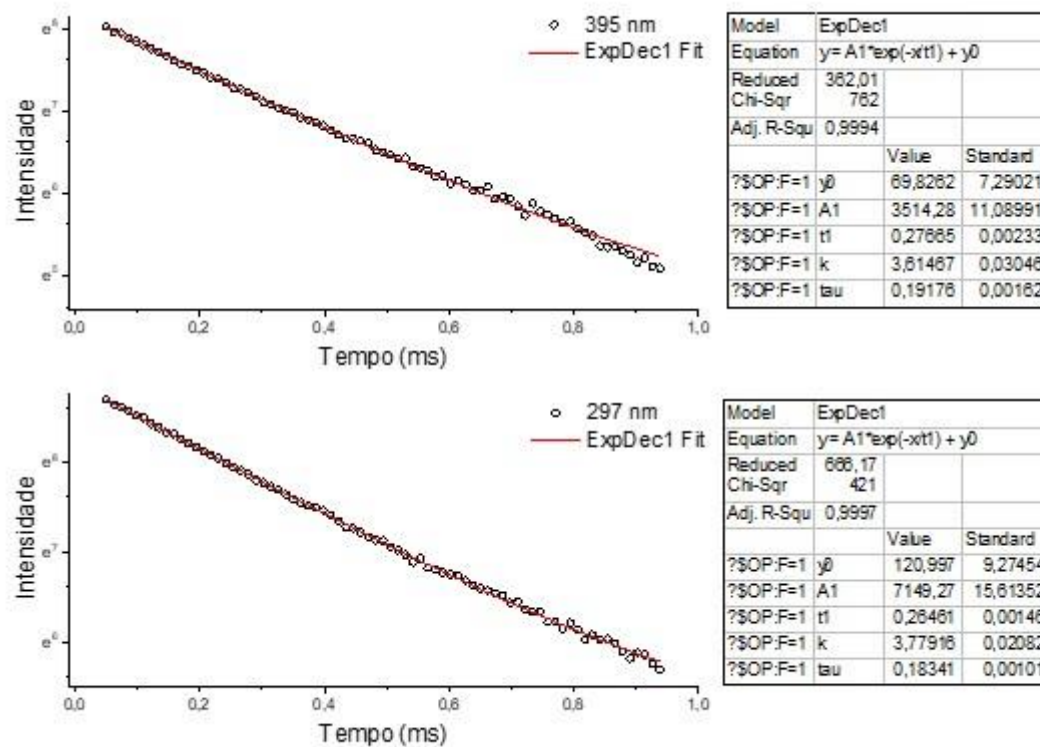
Figura B9 – Curvas de decaimento do nível 5D_0 de $1\eta\text{-Eu}_{0,25}\text{Gd}_{0,75}$.Figura B10 – Curvas de decaimento do nível 5D_0 de $1\eta\text{-Eu}_{0,50}\text{Gd}_{0,50}$.

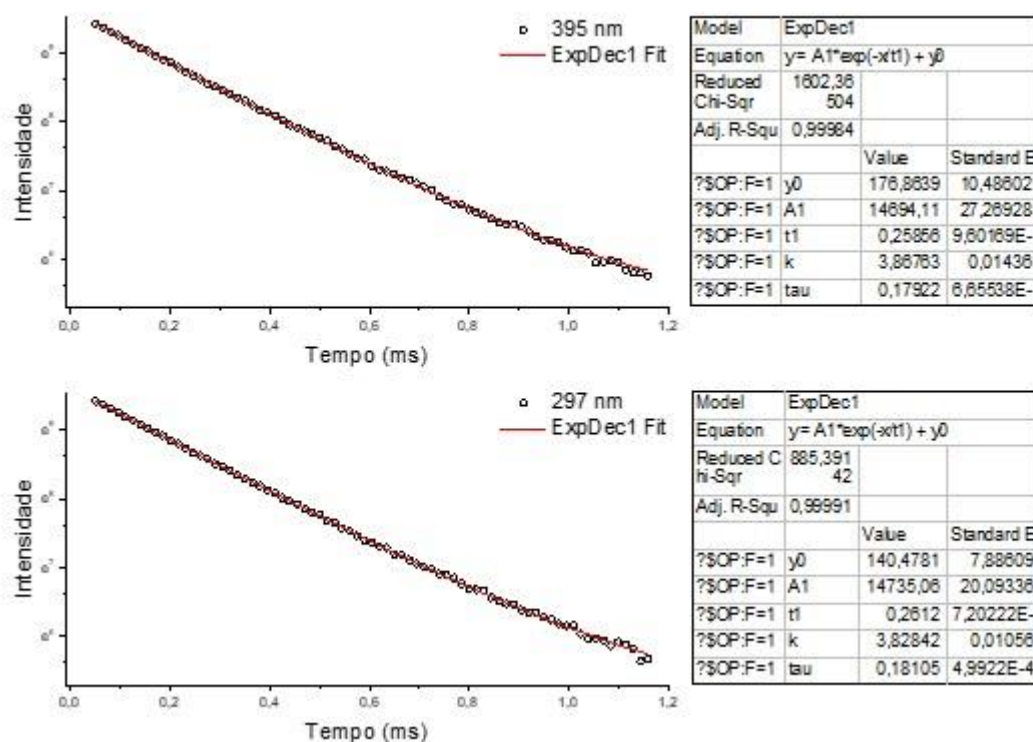
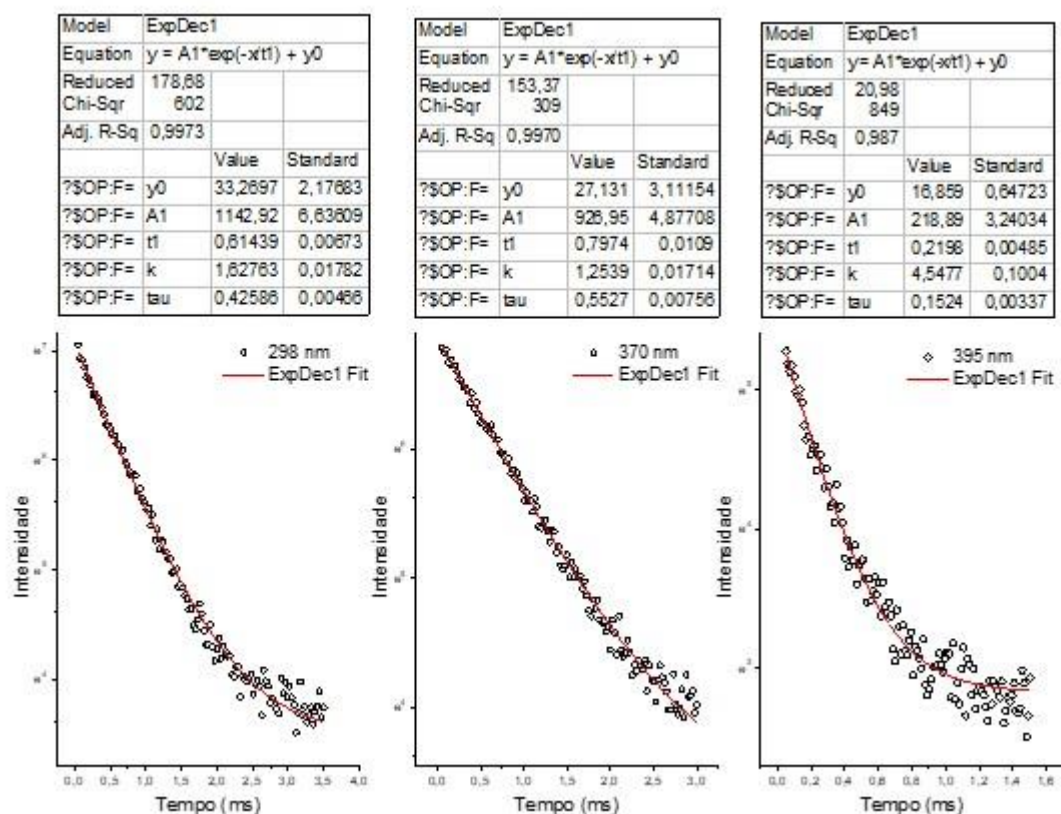
Figura B11 – Curvas de decaimento do nível 5D_0 de $1\eta\text{-Eu}_{0,75}\text{Gd}_{0,25}$.Figura B12 – Curvas de decaimento do nível 5D_0 de $1\eta\text{-Eu}_{0,05}\text{Tb}_{0,95}$.

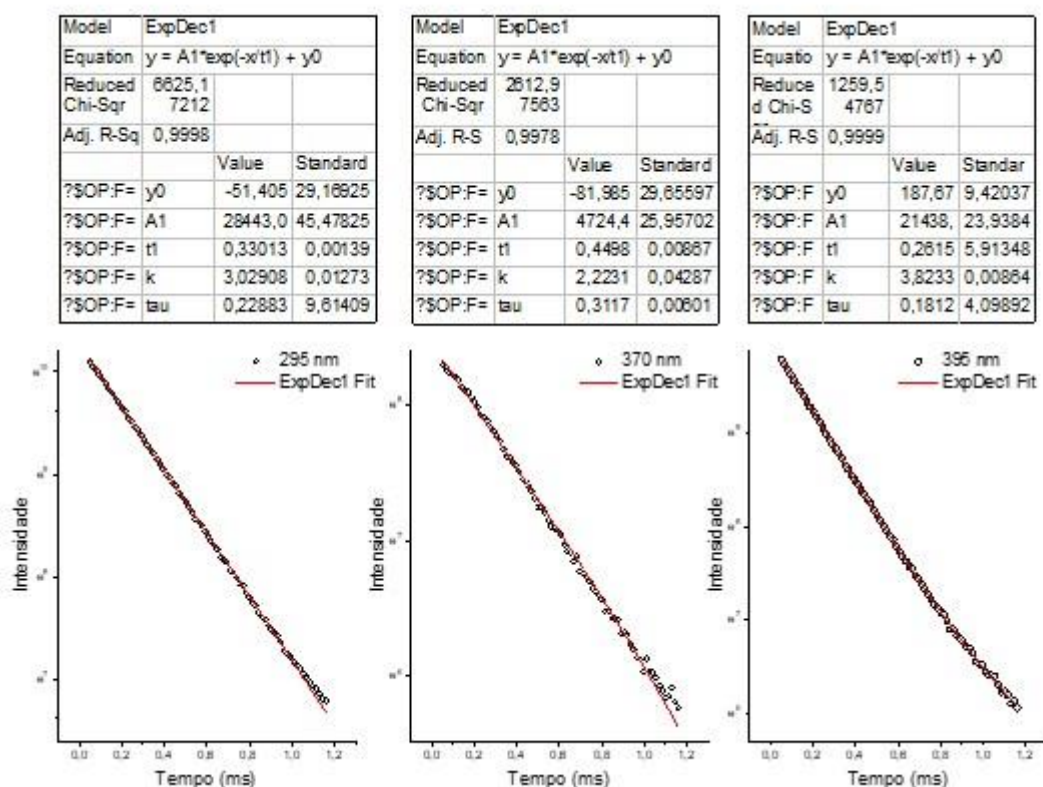
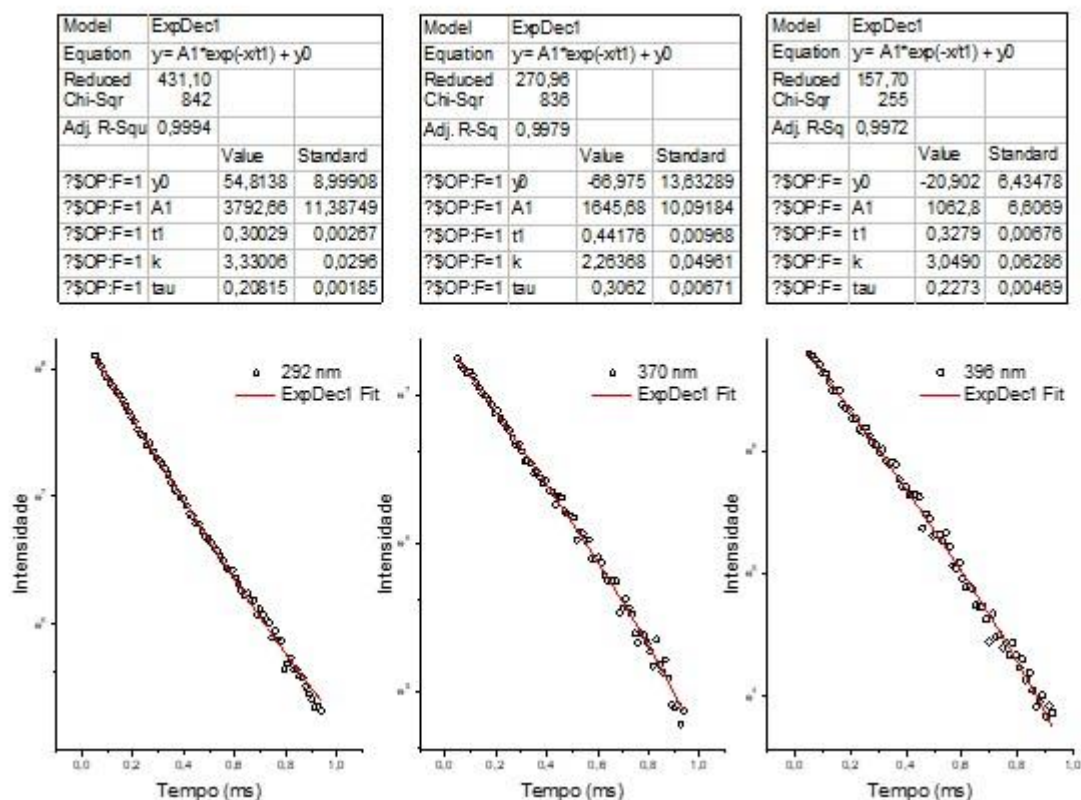
Figura B13 – Curvas de decaimento do nível 5D_0 de $1\eta\text{-Eu}_{0,25}\text{Tb}_{0,75}$.Figura B14 – Curvas de decaimento do nível 5D_0 de $1\eta\text{-Eu}_{0,50}\text{Tb}_{0,50}$.

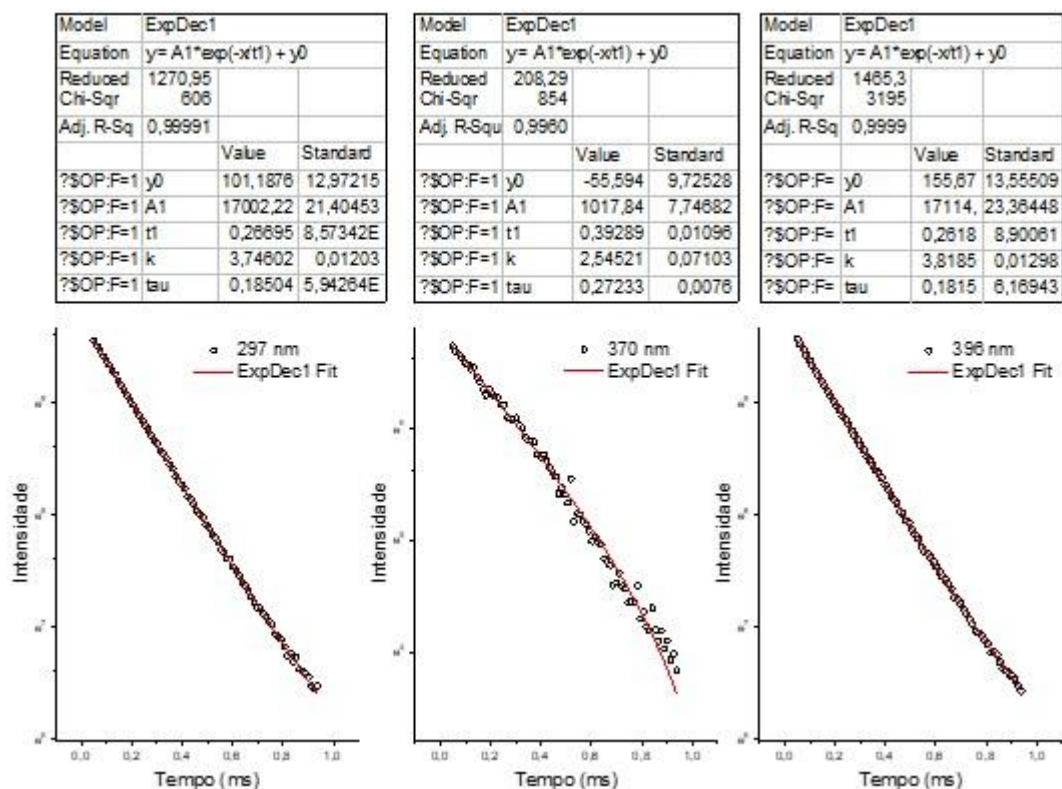
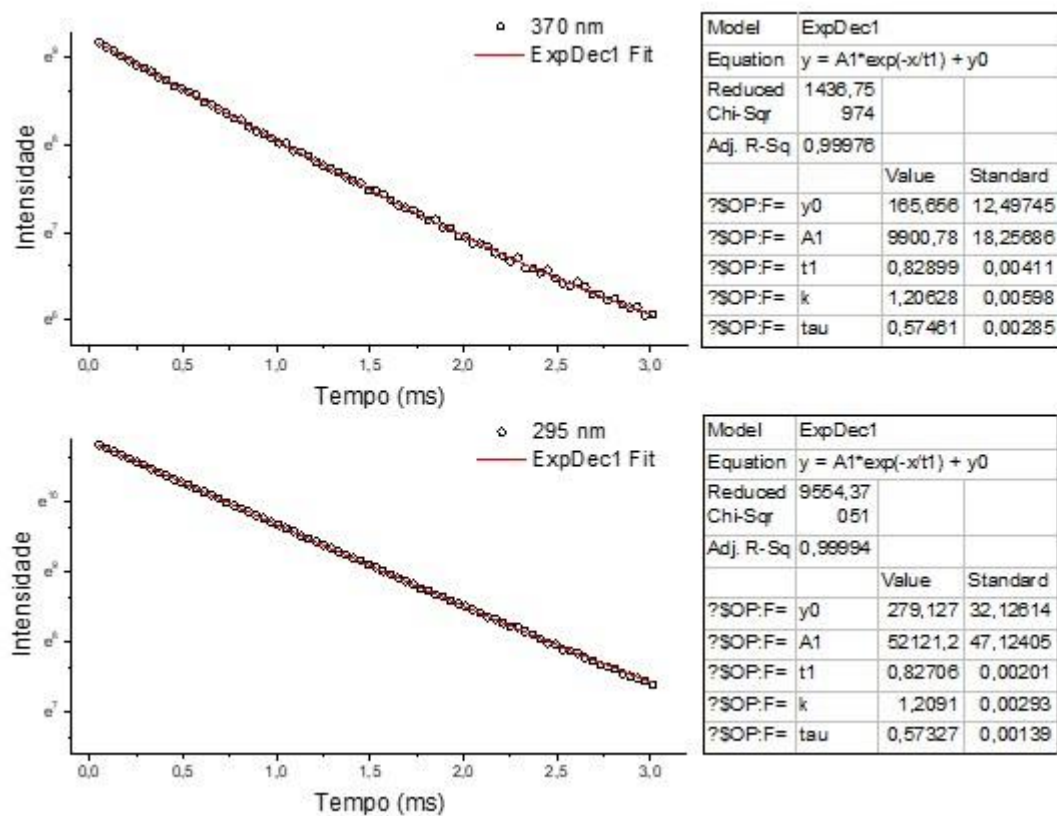
Figura B15 – Curvas de decaimento do nível 5D_0 de $1\eta\text{-Eu}_{0,75}\text{Tb}_{0,25}$.Figura B16 – Curvas de decaimento do nível 5D_4 de $1\eta\text{-Tb}_{0,05}\text{Gd}_{0,95}$.

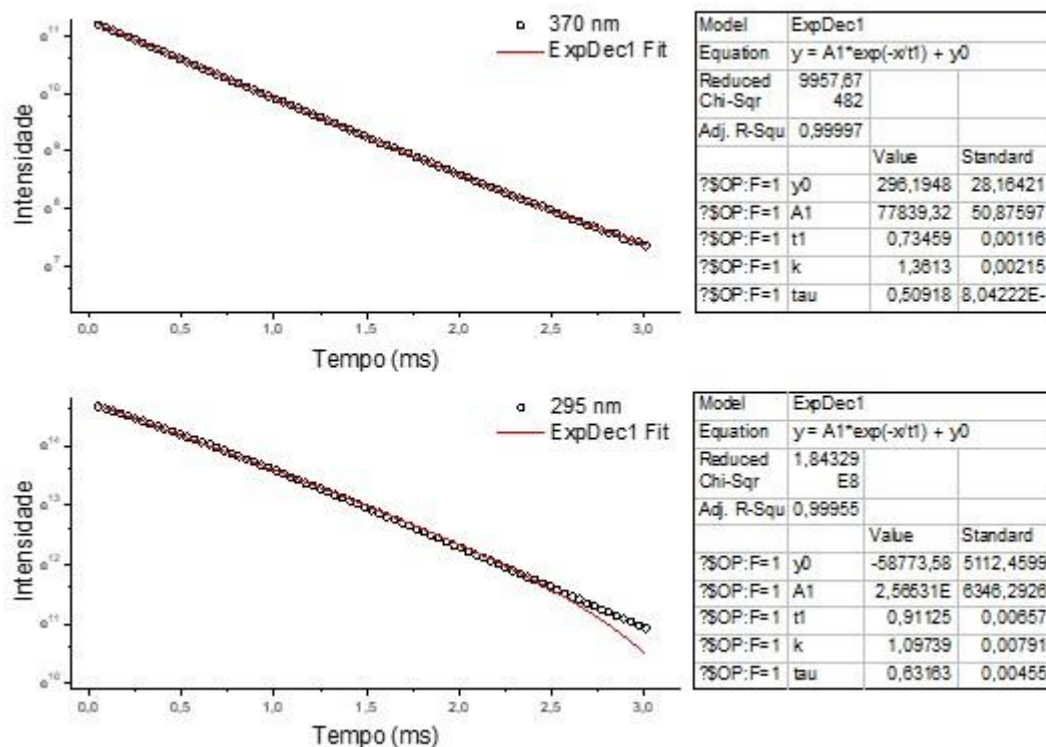
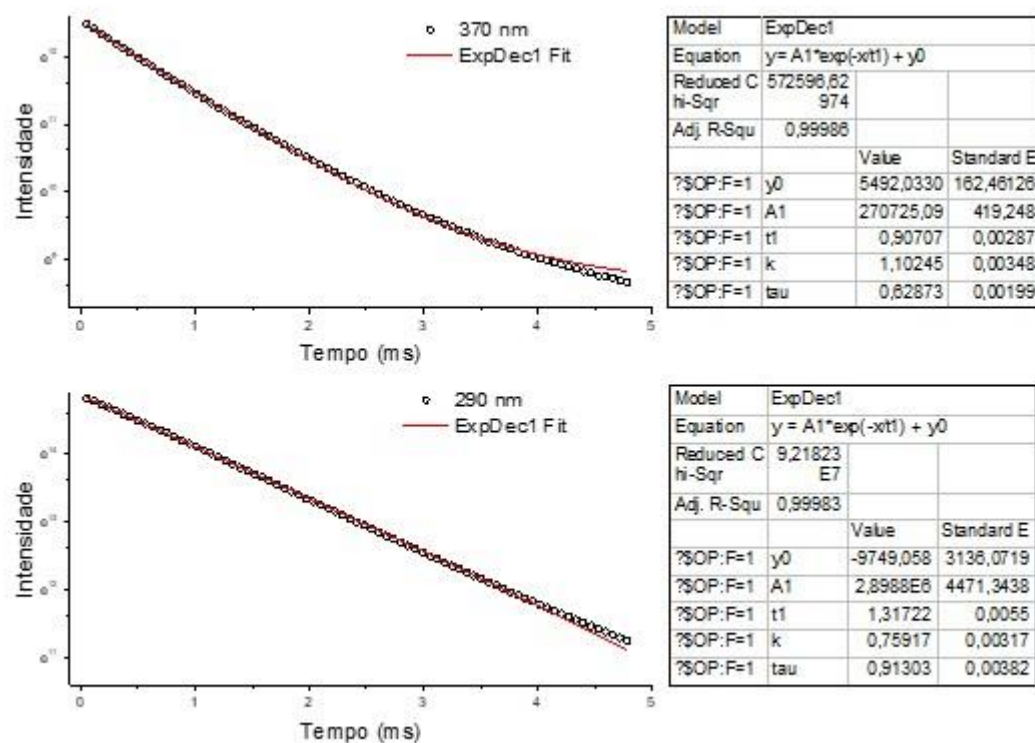
Figura B17 – Curvas de decaimento do nível 5D_4 de $1\eta\text{-Tb}_{0,25}\text{Gd}_{0,75}$.Figura B18 – Curvas de decaimento do nível 5D_4 de $1\eta\text{-Tb}_{0,50}\text{Gd}_{0,50}$.

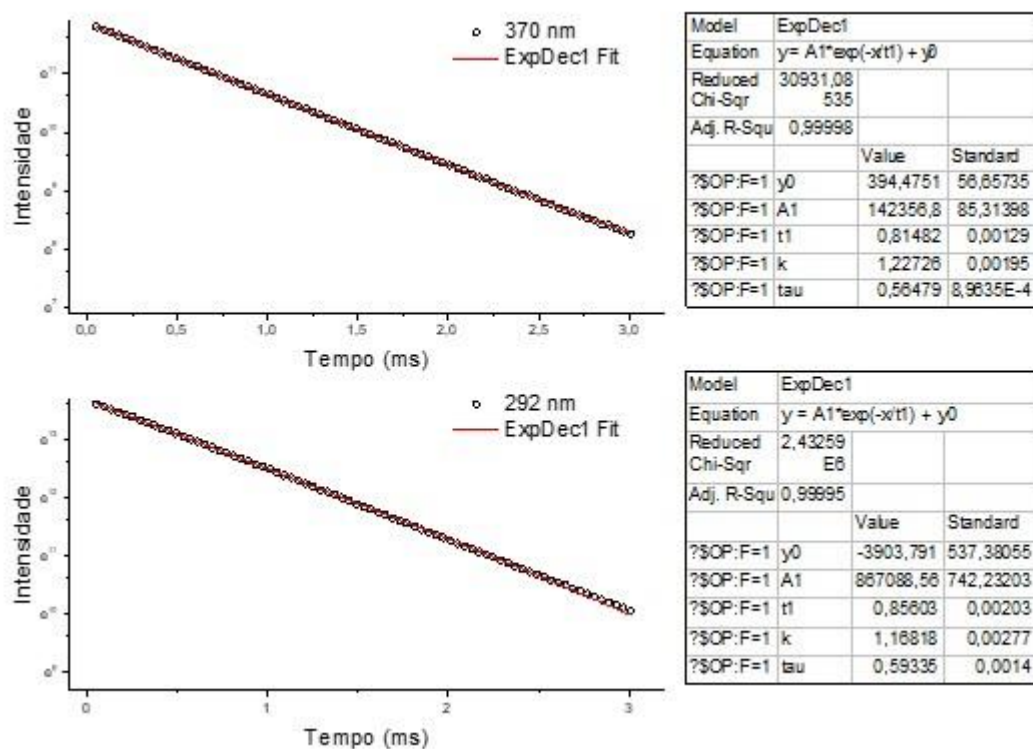
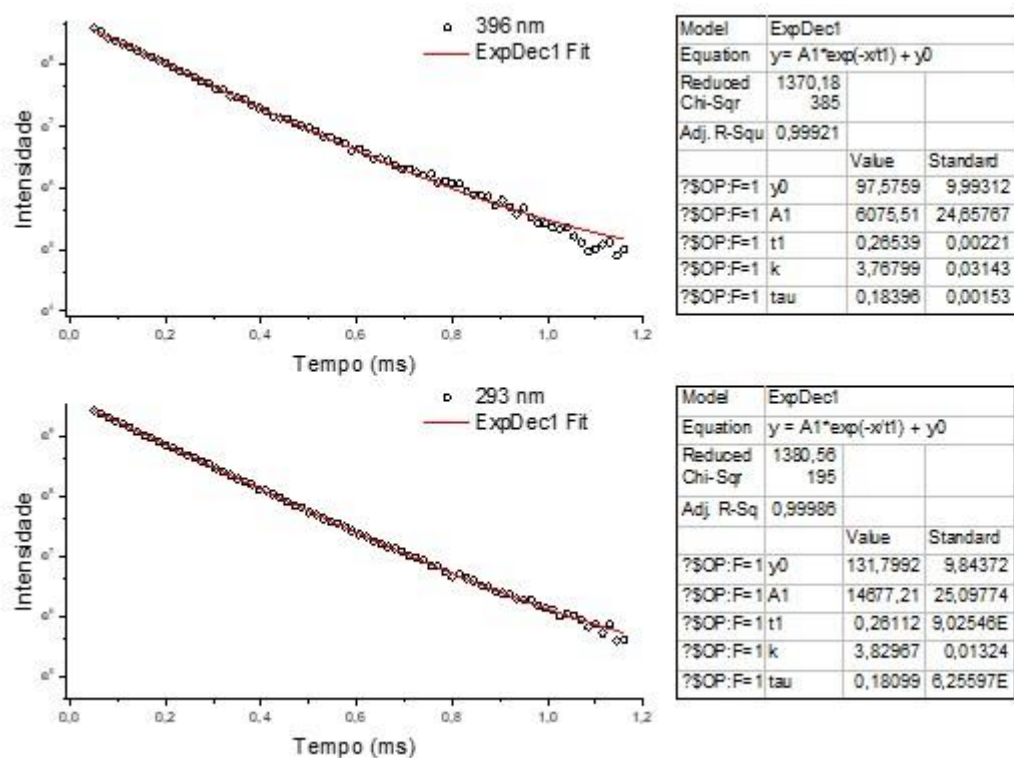
Figura B20 – Curvas de decaimento do nível 5D_4 de $1\eta\text{-Tb}_{0,75}\text{Gd}_{0,25}$.Figura B21 – Curvas de decaimento do nível 5D_0 de $1\alpha\text{-Eu}$.

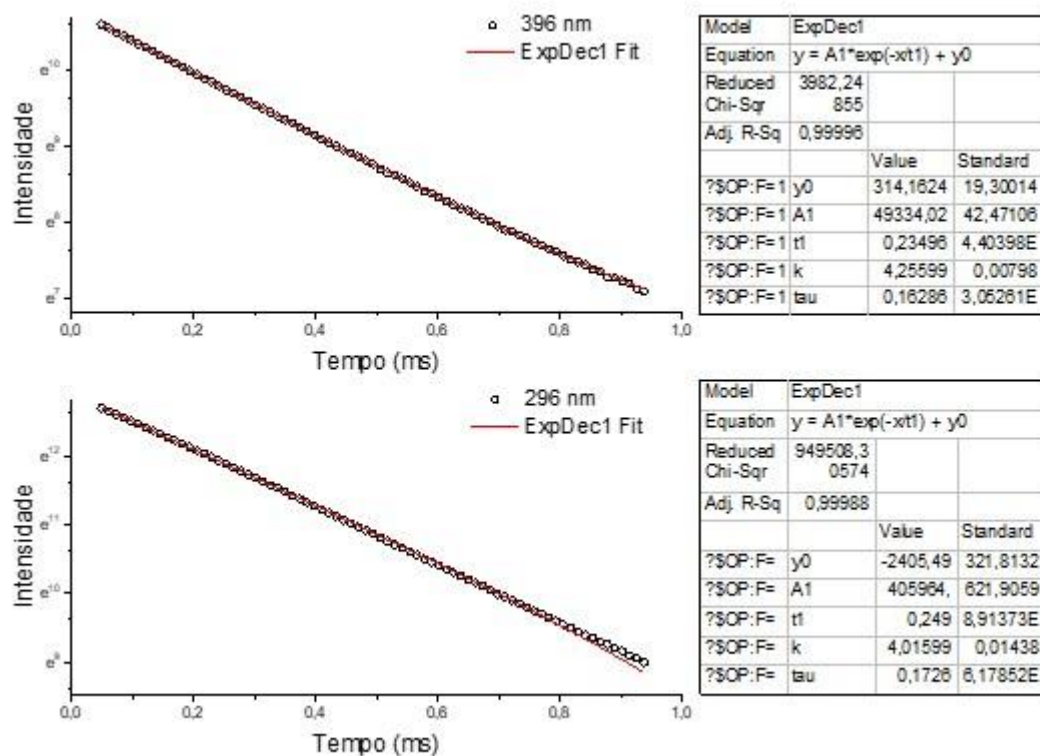
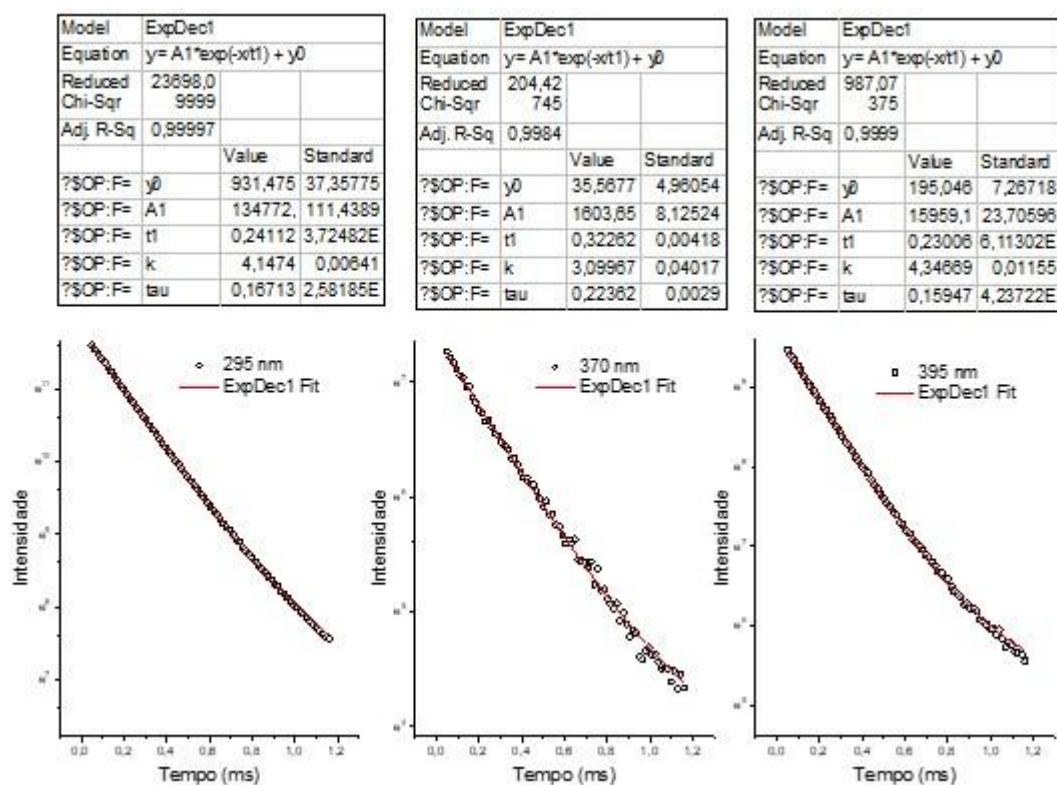
Figura B22 – Curvas de decaimento do nível 5D_0 de $1\alpha\text{-Eu}_{0,50}\text{Gd}_{0,50}$.Figura B23 – Curvas de decaimento do nível 5D_0 de $1\alpha\text{-Eu}_{0,50}\text{Tb}_{0,50}$.

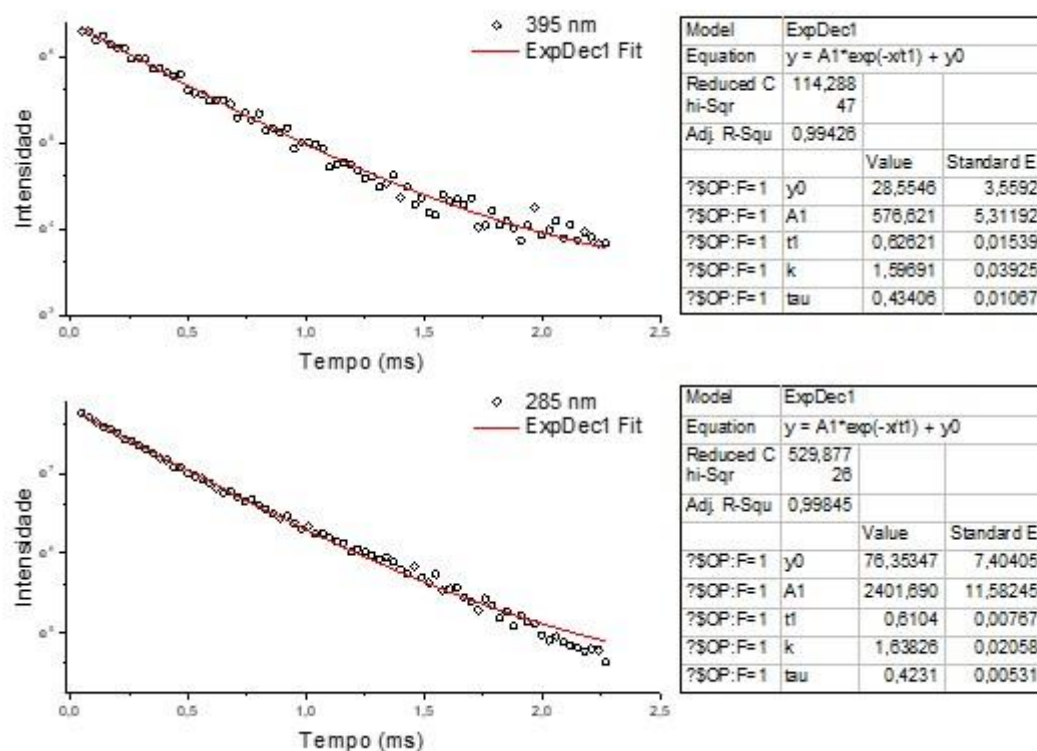
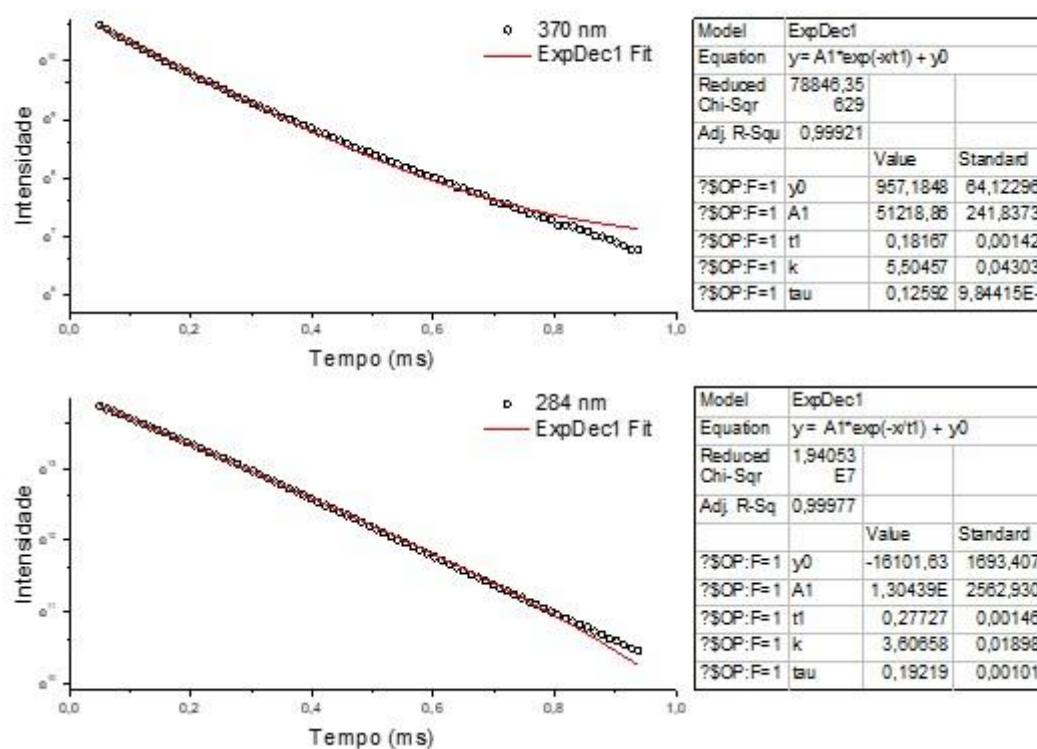
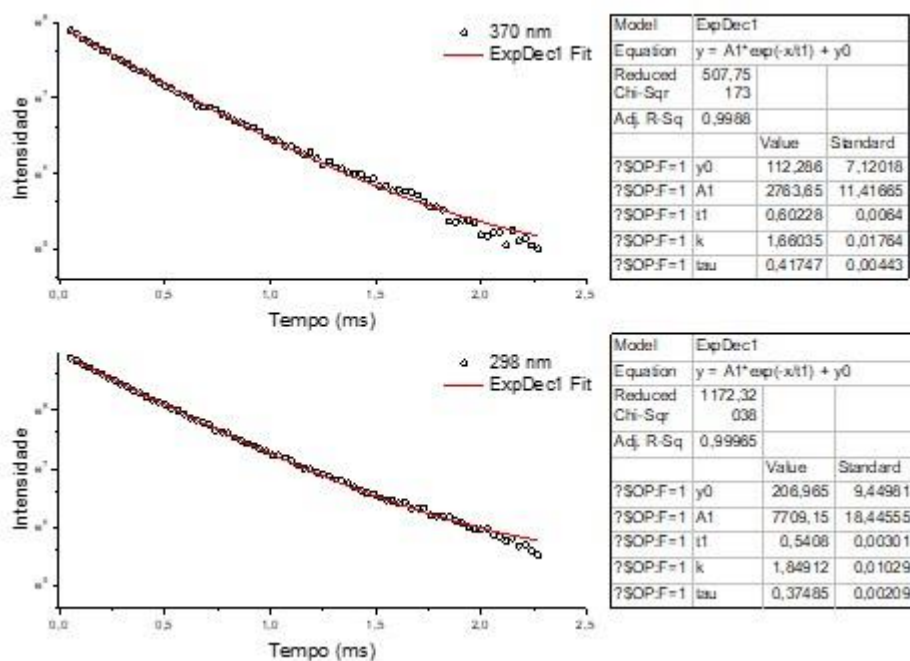
Figura B24 – Curvas de decaimento do nível 5D_0 de **10-Eu**.Figura B25 – Curvas de decaimento do nível 5D_4 de **10-Tb**.

Figura B26 – Curvas de decaimento do nível 5D_4 de $1\eta\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_{0,95}$. Monitorando em 544 nm.



APÊNDICE C – SÍNTESE DO ÁCIDO O-(BENZILTIO)-BENZOICO

Figura C1 – DRXP (a) simulado a partir do monocristal e (b) do ligante H4.

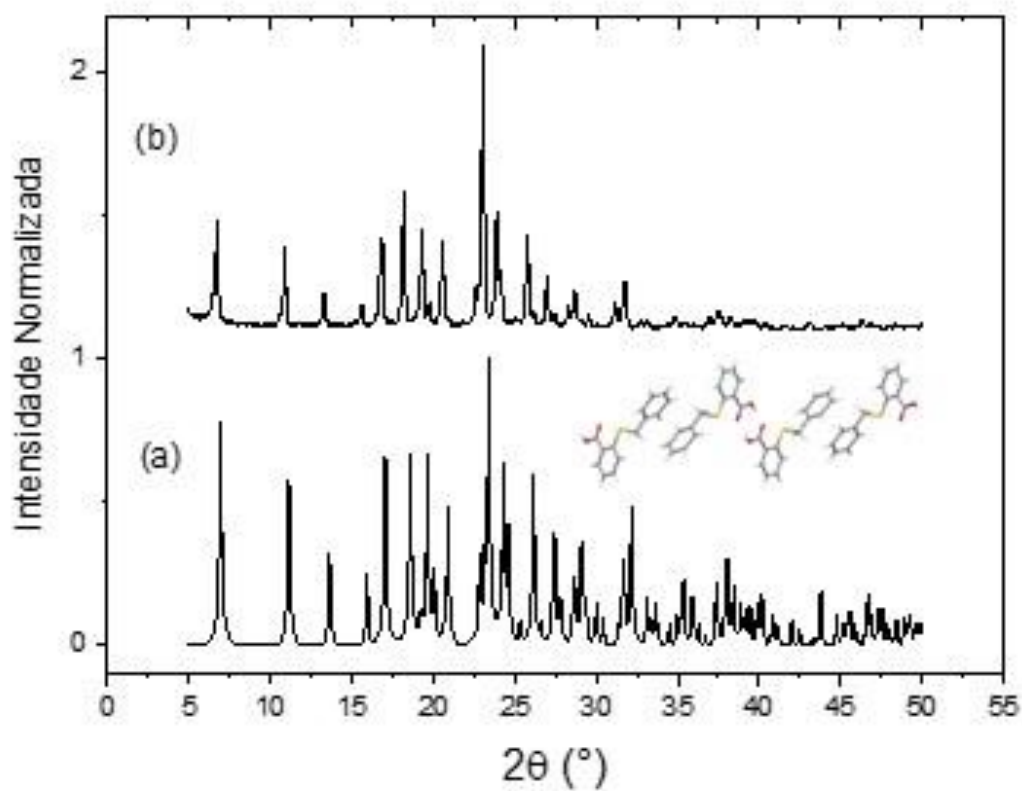


Figura C2 – Espectro de RMN de ^1H do ligante ácido o-(benziltio)-benzoico (4H) em acetona deuterada.

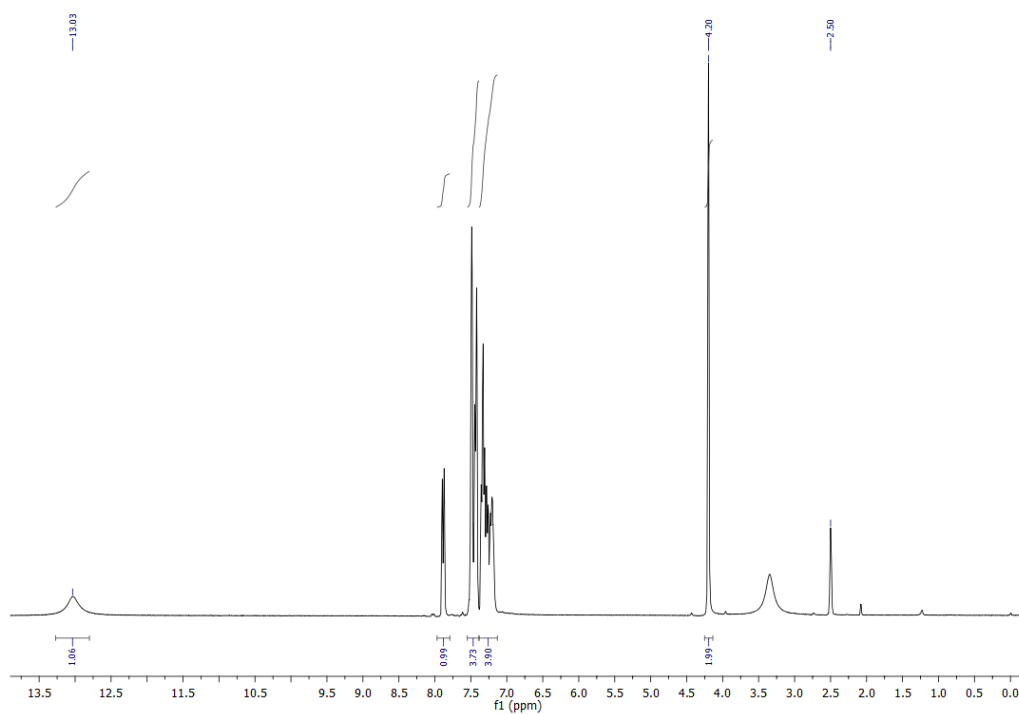
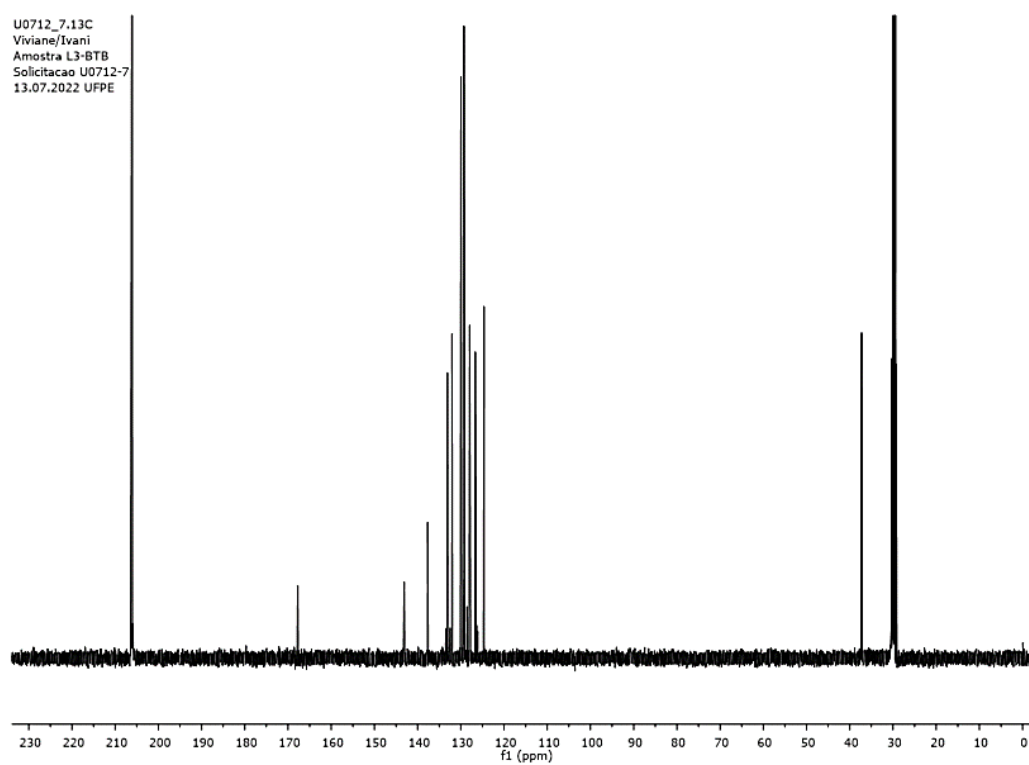


Figura C3 – Espectro de RMN de ^{13}C do ligante ácido *o*-(benziltio)-benzoico (4H) em acetona deuterada.



APÊNDICE D – ESPECTROSCOPIA DE LUMINESCÊNCIA DOS O-BENZOATOS DE LANTANÍDEO

Figura C1 – Espectros de emissão da rede $[\text{Eu}(\mathbf{2})_6(\text{H}_2\text{O})_4]$ com comprimento de onda fixado em 394 nm (a 10 K e 293 K)

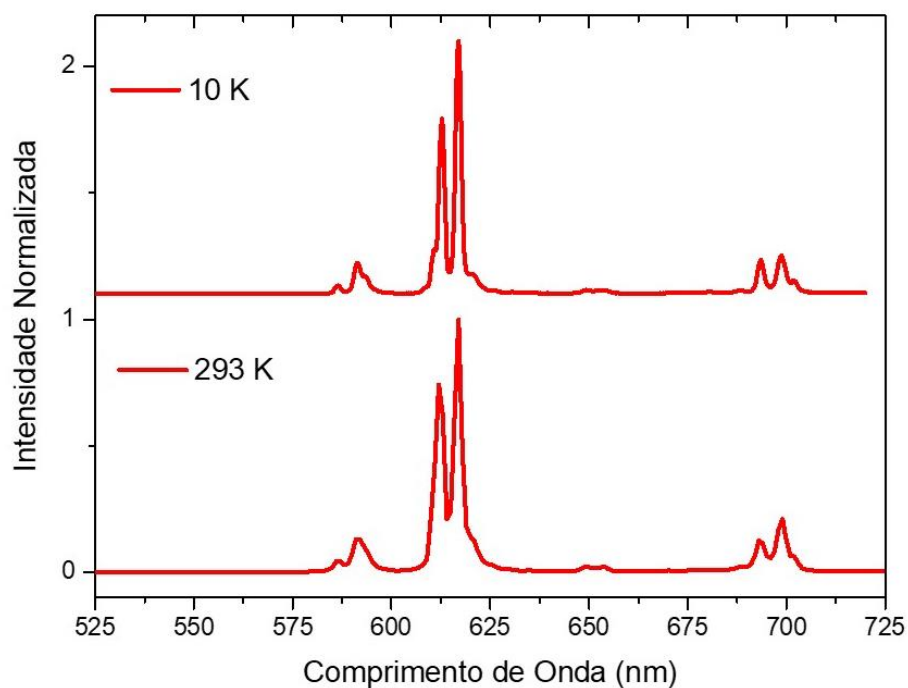


Figura C2 – Espectro de excitação (em preto) monitorado em 611 nm e espectro de emissão (em vermelho) com excitação em 337 nm da rede $[\text{Eu}(\mathbf{2})_3]$ a temperatura ambiente.

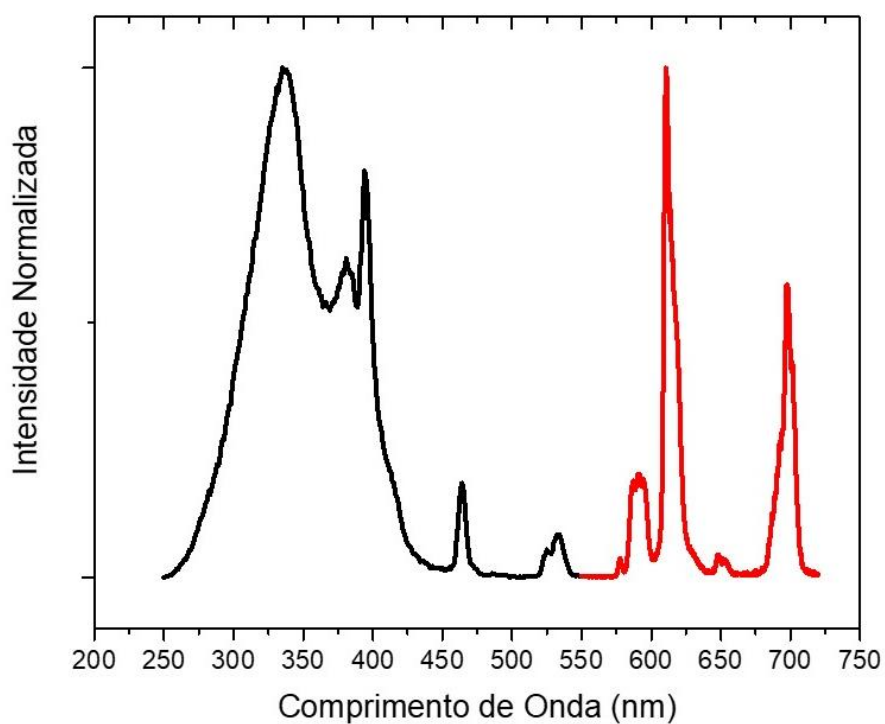


Figura C3 – Curvas de decaimento de **2αEu** monitorando a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e com comprimento de onda de excitação fixado em 393 nm (acima) e 332 nm (abaixo).

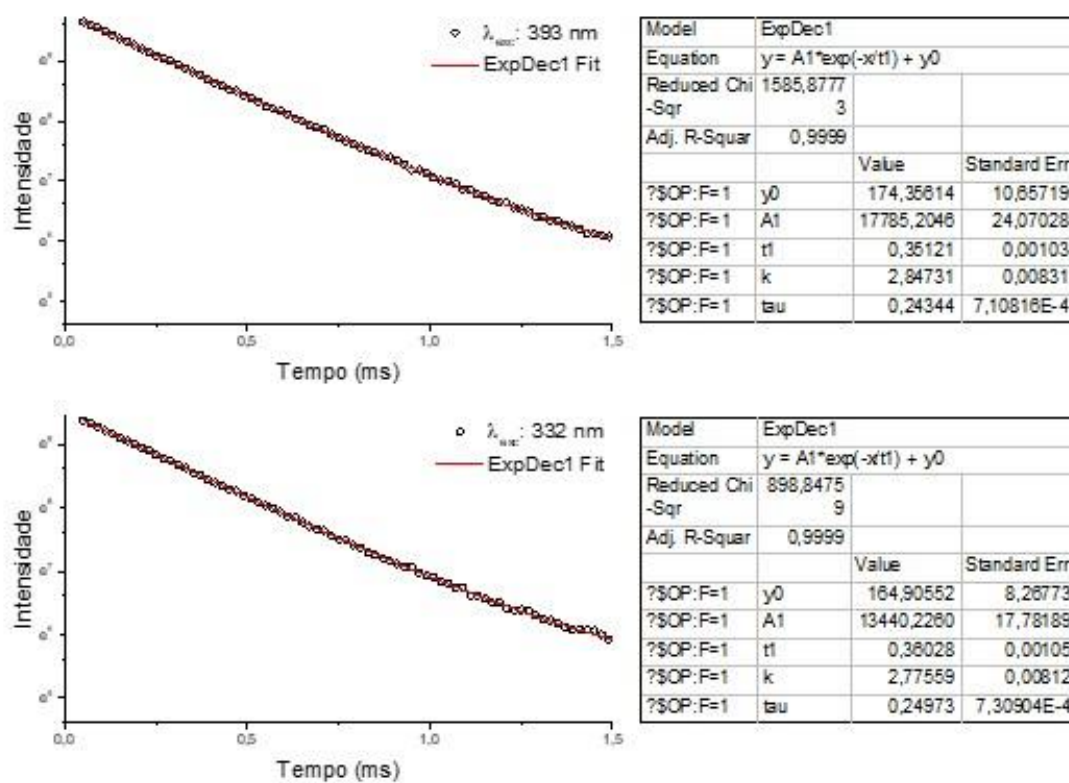


Figura C4 – Curvas de decaimento de **2β-Eu** monitorando a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e com comprimento de onda de excitação fixado em 394 nm (acima) e 323 nm (abaixo).

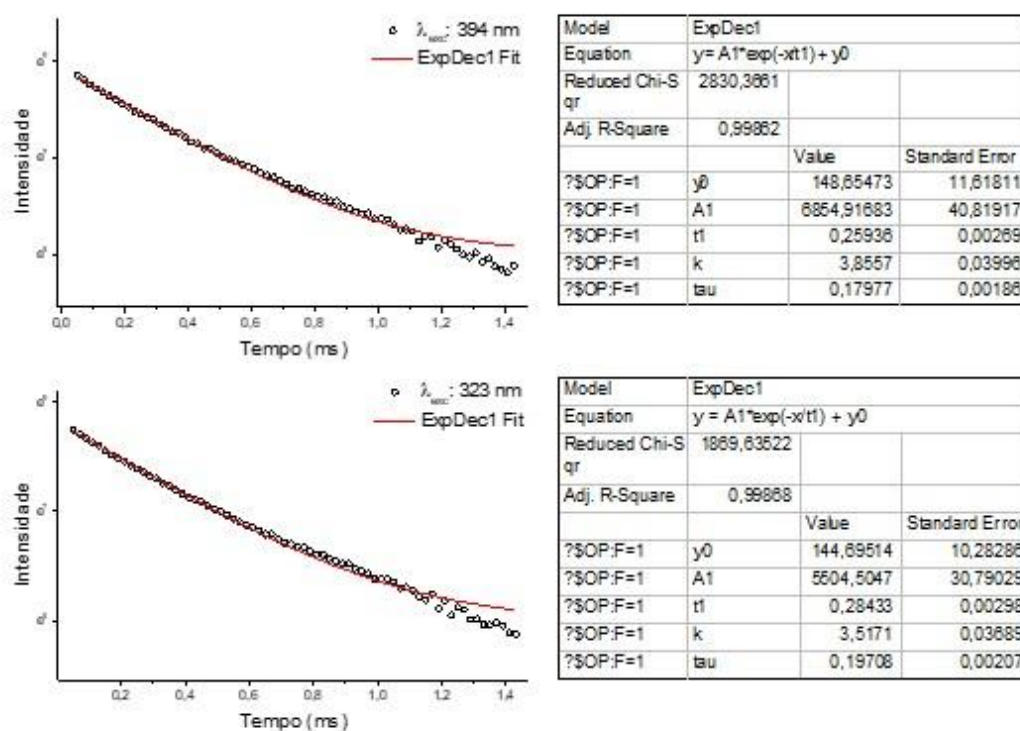


Figura C5 – Curva de decaimento de **3aEu** monitorando a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e com comprimento de onda de excitação fixado em 395 nm (acima) e 340 nm (abaixo).

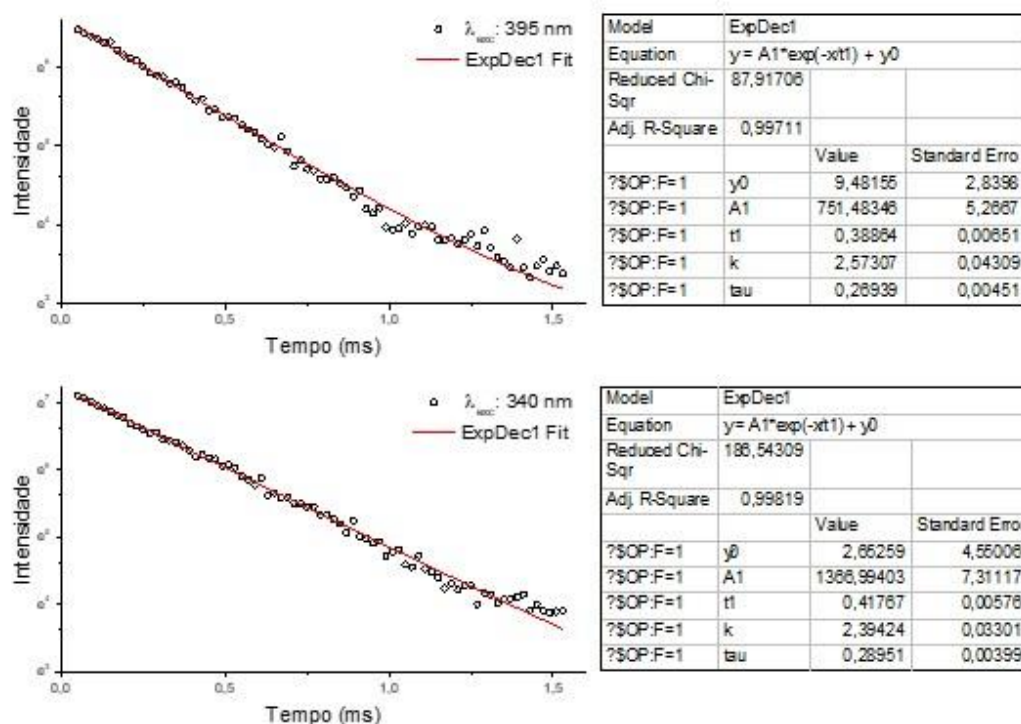


Figura C6 – Curvas de decaimento de **4aEu** monitorando a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e com comprimento de onda de excitação fixado em 394 nm (acima) e 340 nm (abaixo).

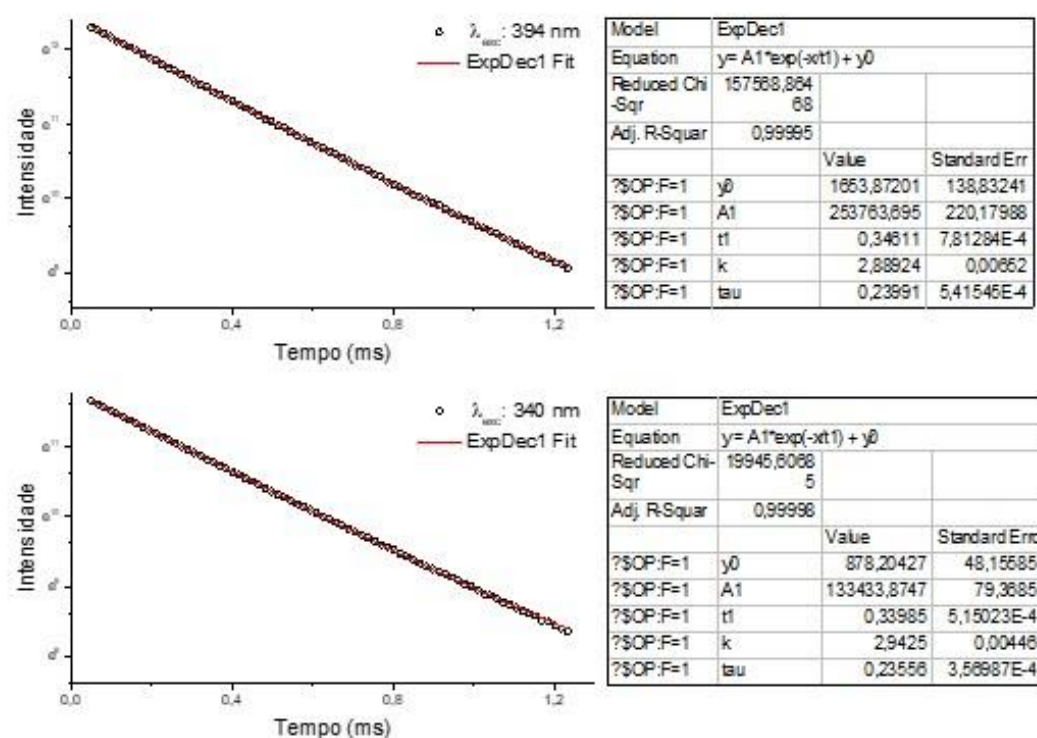


Figura C7 – Curvas de decaimento de **4β-Eu** monitorando a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e com comprimento de onda de excitação fixado em 393 nm (acima) e 362 nm (abaixo).

