



Universidade Federal de Pernambuco
Departamento de Química Fundamental
Programa de Pós-Graduação em Química
Laboratório de Terras Raras

**POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO HOMO/HETEROMETÁLICOS
BASEADOS EM Pb^{2+} e Eu^{3+} : ESTRUTURA E PROPRIEDADES
FOTOFÍSICAS**

CINTYA D' ANGELES DO ESPÍRITO SANTO BARBOSA

Recife

2016

CINTYA D' ANGELES DO ESPIRITO SANTO BARBOSA

**POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO
HOMO/HETEROMETÁLICOS BASEADOS EM Pb²⁺ e Eu³⁺:
ESTRUTURA E PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Oliveira Rodrigues

Co-Orientador: Prof. Dr. Severino Alves Júnior

Orientador Externo: Prof. Dr. Luís Dias Carlos

Co-Orientador Externo: Prof^a. Dr^a. Rute de Amorim e Sá
Ferreira André

Recife

2016

Catálogo na fonte
Bibliotecária Joana D'Arc Leão Salvador CRB 4-572

B238p Barbosa, Cintya D'Angeles do Espirito Santo.
Polímeros de coordenação homo/heterometálicos baseados em Pb^{2+} e Eu^{3+} : estrutura e propriedades fotofísicas / Cintya D'Angeles do Espirito Santo Barbosa. – 2016.
94 f.: fig., tab.

Orientador: Marcelo Oliveira Rodrigues.
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Química Fundamental, Recife, 2016.
Inclui referências.

1. Química inorgânica. 2. Compostos de coordenação. 3. Polímeros de coordenação. 4. Luminescência de lantanídeos. I. Rodrigues, Marcelo Oliveira (Orientador). II. Título.

546

CDD (22. ed.)

UFPE-FQ 2017-08

CINTYA D'ANGELES DO ESPÍRITO SANTO BARBOSA

**POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO HOMO/HETEROMETÁLICOS BASEADOS
EM Pb^{2+} E Eu^{3+} : ESTRUTURA E PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação no Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Química.

Aprovado em: 26/02/2016

BANCA EXAMINADORA

Prof. Marcelo Oliveira Rodrigues (Orientadora)

Departamento de Química
Universidade de Brasília

Prof^a. Ieda Maria Garcia dos Santos

Departamento de Química
Universidade Federal da Paraíba

Prof^o. Hélcio José Batista

Departamento de Química
Universidade Federal Rural de Pernambuco

Dra. Raquel Milani

Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste
CETENE

Prof^o. Cid Bartolomeu de Araújo

Departamento de Física
Universidade Federal de Pernambuco

Agradecimentos

Não há ninguém que consiga realizar algo mesmo que pequeno sem o auxílio dos outros. Eu tive e tenho muita sorte de nesse caminho encontrar pessoas que tem me dado horas dos seus dias, sorrisos, noites em claro, paciência, ajuda, compreensão e carinho. Primeiro agradeço a Deus e meu anjo da guarda.

Agradeço ao orientador Marcelo O. Rodrigues. Obrigada por acreditar mais em mim do que eu mesma, e por me apoiar nas minhas invenções rsrs. Agradeço a todos que fazem parte do LIMA-UnB e tantos outros amigos queridos que acabei conhecendo em Brasília. Agradeço ao meu também orientador Severino Alves júnior que desde minha chegada ao seu grupo fez de tudo para que o meu trabalho fosse desenvolvido, me oferecendo várias oportunidades para meu crescimento.

Agradeço aos orientadores externos os professores Luís Dias Carlos e Rute de Amorim e Sá Ferreira André da Universidade de Aveiro-Portugal, os quais são exemplos de profissionalismo e dedicação à pesquisa, obrigada pelo acolhimento e ensinamentos, bem como aos alunos e pesquisadores do seu grupo de pesquisa. Não acredito em acasos e o meu estágio de doutorado sanduíche não poderia ter sido melhor, vou levar essa cidade e as pessoas que lá conheci pra sempre no meu coração. Agradeço também aos professores Oscar Malta e Ricardo Longo por toda atenção prestada na discussão dos dados.

Agradeço aos professores Cid Bartolomeu de Araújo, Ieda Maria Garcia dos Santos, Hécio José Batista por terem aceitado o convite para compor minha banca de defesa de doutorado. Ao meu orientador do mestrado Carlos Alexandre Borges Garcia por ser um modelo de profissional.

Agradeço de coração a todos que fazem parte do grupo BSTR, LAMBDA e Chico. Em especial, a Raquel por todo suporte e amor nesses meus quatro anos em Recife. A Euzébio pela amizade e momentos filosóficos. Ao grupo de amigos do “banheiras do gugu” e “pararatimbum” pelos momentos de descontração e amizade (very nice). A Alysson, Cecília, Leonis, Cristiane, Ricardo por serem presentes nos momentos que mais precisei cada um ao seu modo me ajudaram. O Arthur e o professor Pedro Luiz Guzzo por terem me auxiliado na fase final. Aos amigos da graduação sempre carinhosos e alegres. A Welma por todo carinho e amizade.

Agradeço do fundo de minha alma aos meus pais, exemplos de pessoas que venceram na vida pelo trabalho e amor, ensinaram aos seus filhos tudo que uma pessoa

precisa para ter dignidade e caráter. Eu me orgulho de vocês e espero um dia cuidar dos meus filhos pelo menos metade do que vocês fizeram por mim e por meus irmãos, os quais amo muito e são exemplos raros de luta e simplicidade. A minha família e amigos de infância. Posso ter esquecido de escrever o nome de alguém, mas de certo que estão no meu coração e lembranças.

As instituições e projetos que apoiaram financeiramente este trabalho: UFPE, CNPq, CAPES pela bolsa de doutorado concedida, CNPQ (Proc. 202582/2014-0), RH-INCT/INAMI, LNLS (CNPEM – Brasil) proposta XRD1 – 16205, DPP-UNB e FAP-DF, projeto CICECO - Aveiro Instituto de Materiais (Ref. FCT UID /CTM /50011/2013), financiado por fundos Portugueses através da FCT/MEC e quando aplicáveis co-financiados pelo FEDER no âmbito do acordo de parceria PT2020.

*"Com Todo Amor aqueles Que me Deram a Vida e Transmitiram Valores, Luciene
do E. S. Barbosa e José Nivaldo Barbosa"*

*“Embora ninguém possa voltar atrás e fazer um novo começo, qualquer um pode
começar agora e fazer um novo fim!”*

(Chico Xavier)

Resumo

A luminescência de sólidos é uma área da ciência amplamente investigada no meio científico. Isso porque, os materiais que exibem essa propriedade possuem uma gama de aplicações que contempla desde o desenvolvimento de dispositivos ótico-eletrônicos até o uso em biotecnologia. Nesse sentido, a proposta do presente estudo foi investigar o comportamento morfológico, estrutural e fotofísico dos polímeros de coordenação (PC) $[\text{Pb}(\text{BDC})]_n$ e $\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4$, bem como de uma nova série de PC heterometálicos (HPC_S) do tipo $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x - \text{BDC}$ ($x = 0,05, 0,10, 0,25$ e $0,50$) BDC = 1,4-benzenodicarboxílico. O PC $[\text{Pb}(\text{BDC})]_n$ apresentou fosforescência à temperatura ambiente. Os polímeros de coordenação heterometálicos desenvolvidos neste trabalho exibiram mudança de estrutura cristalina frente à inserção de íons európio. Para $x < 0,25$ os íons Eu^{3+} substituem os Pb^{2+} na estrutura, assim os HCPs $\text{Pb}_{0,95}\text{Eu}_{0,05} - \text{BDC}$ e $\text{Pb}_{0,90}\text{Eu}_{0,10} - \text{BDC}$ são isoestruturais a rede cristalina $[\text{Pb}(\text{BDC})]_n$. Por outro lado, o HPC $\text{Pb}_{0,50}\text{Eu}_{0,50} - \text{BDC}$ é isoestrutural ao PC $\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4$. Em particular, o composto $\text{Pb}_{0,75}\text{Eu}_{0,25} - \text{BDC}$ apresentou tanto a fase do PC $[\text{Pb}(\text{BDC})]_n$ quanto do $\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4$. Essas fases no HCP $\text{Pb}_{0,75}\text{Eu}_{0,25} - \text{BDC}$ foram identificadas através de espectroscopia resolvida no tempo e por excitação seletiva utilizando uma metodologia diferenciada. De modo geral, todos os materiais sintetizados apresentaram rendimento quântico significativo, sendo que o HCP $\text{Pb}_{0,75}\text{Eu}_{0,25} - \text{BDC}$ exibiu o maior valor, $69 \pm 7\%$ ($\lambda = 315$ nm). Um estudo do efeito da temperatura foi realizado para o composto $\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4$, e os dados mostraram que a sensibilidade térmica pode ser acompanhada no espectro de emissão através do deslocamento da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, assim como pela mudança no perfil espectral da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$. Esses resultados sugerem que o PC $\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ é um material promissor para aplicações em sensores de temperatura.

Palavras- Chave: Polímeros de coordenação. Heterometálicos. Chumbo. Európio. Excitação seletiva.

Abstract

The luminescence of solids is an area of science widely investigated in the scientific community. This is because the materials that exhibit this property have a range of applications, including since the development of optical-electronic devices until use in biotechnology. Herein, the present work aims to investigate the morphological, structural and photophysical behavior of coordination polymers (PC) $[\text{Pb}(\text{BDC})]_n$ and $\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4$, as well as a new series of heterometallic PC (HPCS) $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x - \text{BDC}$ ($x = 0,05, 0,10, 0,25$ e $0,50$), BDC = 1,4-benzenedicarboxylic. The PC $[\text{Pb}(\text{BDC})]_n$ exhibits phosphorescence at room temperature. The heterometallic coordination polymers developed in this work exhibited changes in crystalline structure across the insertion of europium ions. For $x < 0,25$ the Eu^{3+} ions replace the Pb^{2+} in the structure, so the $\text{Pb}_{0,95}\text{Eu}_{0,05} - \text{BDC}$ and $\text{Pb}_{0,90}\text{Eu}_{0,10} - \text{BDC}$ are isostructural crystalline network $[\text{Pb}(\text{BDC})]_n$. Moreover, the sample HPC $\text{Pb}_{0,50}\text{Eu}_{0,50} - \text{BDC}$ is isostructural to the PC $\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4$. In particular, the compound $\text{Pb}_{0,75}\text{Eu}_{0,25} - \text{BDC}$ showed both the phase of PC $[\text{Pb}(\text{BDC})]_n$ much of $\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4$. These phases in HCP $\text{Pb}_{0,75}\text{Eu}_{0,25} - \text{BDC}$ were identified by time-resolved spectroscopy and the selective excitation using a different methodology. In general, all the synthesized material showed the mean quantum yield, and the HCP $\text{Pb}_{0,75}\text{Eu}_{0,25} - \text{BDC}$ exhibited the highest value, $69 \pm 7\%$ ($\lambda = 315$ nm). A study of the temperature effect was performed for $\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ compound and the results showed that the thermal sensitivity can be monitored in the emission spectrum by shifting the transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, as well as by the change in spectral profile of the transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$. These results suggest that PC $\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ is a promising material for applications in temperature sensors.

Keywords: Coordination Polymer. Mixed-Metal. Lead. Europium. Site- Selective.

Listas de Figuras

Figura 3. 1. Representação esquemática da formação de polímeros de coordenação com dimensionalidade estrutural 1D, 2D e 3D.	21
Figura 3. 2. Alguns modos de coordenação do grupo carboxíla. (a) monodentado, (b) quelato, (c) bidentado ponte (syn-syn), (d) ponte oxo, (e) bidentado ponte (syn-anti), (f) bidentado ponte (anti-anti), (g) oxo-quelato.....	22
Figura 3. 3. Estrutura molecular do ácido tereftálico, onde o carbono está representado pela cor cinza, os oxigênios em vermelho e os hidrogênios em branco.....	23
Figura 3. 4. (a) Os espectros de excitação (pontilhado) e PL (sólido) do sólido ativado 1b ($\text{Eu}_2(\text{FMA})_2(\text{OX})(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) em diferentes concentrações de solução aquosa de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (Excitados e monitorados a 394 nm e 616 nm, respectivamente). (B) Comparação da intensidade de luminescência de diferentes íons metálicos incorporados em $\text{Eu}_2(\text{FMA})_2(\text{OX})(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ativado em solução aquosa de $10^{-2} \text{ M M} (\text{NO}_3)_x$	25
Figura 3. 5. Espectro de Emissão do Tb–DMBDC (a), Eu–DMBDC (b) e $\text{Eu}_{0.0069}\text{Tb}_{0.9931}$ –DMBDC (c) obtidos entre 10 e 300 K (excitado em 355 nm com laser de Nd:YAG), e (d) Dependência da temperatura das intensidades integradas para as transições $^5d_4 \rightarrow ^7F_5$ (534-562 nm) e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (605-633 nm) do $\text{Eu}_{0.0069}\text{Tb}_{0.9931}$ –DMBDC. (Inset) Dependência da temperatura da intensidade integrada para a transição $^5d_4 \rightarrow ^7F_5$ do Tb–DMBDC e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do Eu–DMBDC. Fonte: Cui <i>et al</i> , 2012.	26
Figura 3. 6. Esquema do efeito antena para materiais luminescentes de lantanídeos (Ln pode indicar o estado de oxidação II ou III).....	28
Figura 3. 7. Processos de emissão luminescente de um complexo genérico de európio. Um ligante que funciona como uma antena e absorve a energia de excitação e transfere-a para o nível T_1 através de cruzamento entre sistemas, a partir do qual é transferido para o complexo de Eu^{3+} e emitido através de várias transições.....	28
Figura 3. 8. Diagramas de energia parcial para os íons lantanídeos. Os principais níveis emissores estão em vermelho, enquanto que o estado fundamental está indicado em azul. No caso do Eu^{3+} o estado 7F_1 pode ser populado termicamente. Fonte: Bunzli <i>et al</i> , 2005.....	29
Figura 3. 9. Ilustração de algumas das aplicações mais representativas dos materiais luminescentes. Fonte: Eliseeva <i>et al</i> , 2010.....	30
Figura 3. 10. Diagrama dos níveis de energia dos íons Ce^{3+} e Pb^{2+} em LuAG. As flechas em semicírculo estão interligando os estados superiores de absorção (finais) com os estados	

relaxados (emissores de luz) indicando relaxamento térmico (fônons). Fonte: Babin e colaboradores, 2007.....	31
Figura 3. 11. Representação esquemática dos níveis de energia do Pb^{2+} em PbI_2 dopado em SrI_2 . Fonte: Chen e colaboradores, 2014.	32
Figura 3. 12. Espectro de fluorescência no estado sólido do complexo $[PbCl(plt)]_n$ e do ligante - Hplt à temperatura ambiente.	33
Figura 3. 13. Espectro de emissão no estado sólido dos compostos $[Pb(PYDC)(H_2O)]_n$ (1) ($\lambda_{exc}=303$ nm)e $[Pb(HPHT)]_n$ (2) ($\lambda_{exc}=364$ nm) a temperatura ambiente. Fonte: Zhu e colaboradores, 2007.....	34
Figura 3. 14. a) Unidade estrutural molecular assimétrica (b) Rede de construção estrutural do $\{La[Cu(HbpdC)_2]_2\}^+$ e (c) Esfera de coordenação do La^{3+} . Fonte: Zhao et al, 2013.....	35
Figura 3. 15. Estrutura do complexo Pb_2TbL_2 : (a) Cluster de Gb-Tb-Pb; (b) poliedro de coordenação $\{TbO_6\}$ (c) Poliedros de coordenação em torno dos íons Pb^{2+} e Tb^{3+} (d) ligação moleculares. Tb (verde), Pb (roxo acinzentado), N (azul), C (cinza), O (vermelho). Obs: Os átomos de hidrogênios (H), ânions não coordenados e moléculas solvatadas são omitidos para maior clareza. Fonte: Pan <i>et al</i> , 2015.	36
Figura 3. 16. Estrutura do complexo $PbTb_2L_2$: (a) Geometria de coordenação dos grupos Tb-Tb (b) poliedro de coordenação $\{TbO_9\}$ (c) Geometria de coordenação do Pb^{2+} (representada pelo poliedro roxo acinzentado) próxima aos íons Eu^{3+} (d) ligações moleculares. Tb (verde), Pb (roxo acinzentado), N (azul), C (cinza), O (vermelho). Obs: Os átomos de hidrogênios (H) e moléculas solvatadas são omitidos para maior clareza. Fonte: Pan <i>et al</i> , 2015.	37
Figura 5.1. (A) Unidade Assimétrica e representação do ambiente de coordenação ao redor do ligante, (B) Poliedro de Coordenação dos íons Pb^{2+} e (C) Estrutura do $[Pb(BDC)]_n$ ao longo do eixo a. 43	
Figura 5.2. (A) Unidade Assimétrica e representação do ambiente de coordenação ao redor do ligante, (B) Poliedro de Coordenação dos íons Tb^{3+} e (C) Estrutura da $Tb_2(BDC)_3(H_2O)_4$ ao longo do eixo a.	43
Figura 5.3.Difratogramas de raios X adquiridos a temperatura ambiente do padrão de pó teórico do $[Pb(BDC)]_n$ (A), experimental $[Pb(BDC)]_n$ (x=0,00) (B), x=0,05 (C), x=0,10 (D), x=0,25 (E), x=0,50 (F), experimental $Eu_2(BDC)_3(H_2O)_4$ (x=1,00) (G), teórico do $Eu_2(BDC)_3(H_2O)_4$ (H). Obs: As intensidades foram normalizadas e posteriormente os valores foram plotados em unidades arbitrárias.....	44
Figura 5.4.Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos compostos $Pb_{1-x}Eu_x-BDC$ (A) $[Pb(BDC)]_n$, (B) x=0.05, (C) x=0.10, (D-F) x=0.25, (G) x=0.50 (H) $[Eu_2(BDC)_3(H_2O)_4]$	46

Figura 5.5. Espectro de absorção de infravermelho do ligante (Na ₂ BDC) e dos compostos Pb _{1-x} Eu _x -BDC (x = 0,00, 0,05, 0,10, 0,25, 0,50 e 1,00).	47
Figura 5.6. Curvas de TGA dos polímeros de coordenação (Pb _{1-x} Eu _x -BDC (x = 0,00, 0,05, 0,10, 0,25, 0,50 e 1,00)).	48
Figura 5.7. Difrátogramas de raios X de pó do [Pb(BDC)] _n submetido a aquecimento in situ nas temperaturas de 25, 100, 160, 430 e 600 °C.	50
Figura 5.8. Difrátogramas de raios X de pó do Pb _{0,95} Eu _{0,05} (BDC) _n submetido a aquecimento in situ nas temperaturas de 25, 100, 160, 430 e 600 °C.	50
Figura 5.9. Difrátogramas de raios X de pó do Pb _{0,90} Eu _{0,10} (BDC) _n submetido a aquecimento in situ nas temperaturas de 25, 100, 160, 430 e 600 °C.	51
Figura 5.10. Difrátogramas de raios X de pó do Pb _{0,75} Eu _{0,25} (BDC) _n submetido a aquecimento in situ nas temperaturas de 25, 100, 160, 430 e 600 °C.	51
Figura 5.11. Difrátogramas de raios X de pó do Pb _{0,50} Eu _{0,50} (BDC) _n submetido a aquecimento in situ nas temperaturas de 25, 100, 160, 430 e 600 °C.	52
Figura 5.12. Difrátogramas de raios X de pó do Eu ₂ (BDC) ₃ (H ₂ O) ₄ submetido a aquecimento in situ nas temperaturas de 25, 100, 160, 430 e 600 °C.	52
Figura 5.13. Espectros de Emissão (300 K) do Na ₂ BDC (excitado em 308 nm) e [Pb(BDC)] _n (excitado em 315 nm).	53
Figura 5.14. Espectros de Excitação (300 K) do [Pb(BDC)] _n para diferentes comprimentos de onda de monitorização 396 – 560 nm.	54
Figura 5.15. Espectros de Emissão (300 K) do [Pb(BDC)] _n para diferentes comprimentos de onda de excitação 250 – 330 nm.	55
Figura 5.16. Espectros de Excitação (12 K) do [Pb(BDC)] _n para diferentes comprimentos de onda de monitorização 396 – 512 nm.	56
Figura 5.17. Espectros de Emissão (12 K) do [Pb(BDC)] _n para diferentes comprimentos de onda de excitação 250 – 320 nm.	57
Figura 5.18. Curva de decaimento de emissão do [Pb(BDC)] _n excitado em 328 nm, monitorando a emissão em 512 nm (300 K).	57
Figura 5.19. Espectros de emissão resolvido no tempo (300 k) sob excitação em 315 nm com SD=0,05 e 3,0 ms.	58
Figura 5.20. Espectro de excitação (300 K) dos compostos Pb _{1-x} Eu _x (BDC) _n (x= 0,05, 0,10, 0,25, 0,50 e 1,00) monitorando a emissão em 615 nm.	60
Figura 5.21. Espectro de excitação (300 K) dos compostos Pb _{1-x} Eu _x (BDC) _n (x= 0,05, 0,10, 0,25, 0,50 e 1,00) monitorando a emissão em 578 nm (x=0,05, 0,10, 0,25(azul)) e 579 nm	

(x=0,25(verde), 0,50, 1,00). As linhas verticais indicam as componentes centradas em 280 nm, 312 nm e 322 nm.	61
Figura 5.22. (A) Espectro de emissão (300 K) dos compostos $Pb_{1-x}Eu_x(BDC)_n$ (x= 0,05, 0,10, 0,25, 0,50 e 1,00) com excitação em 315 nm. (B) Ampliação da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ (x 10)..	62
Figura 5.23. Curva de decaimento de emissão do $Pb_{0,95}Eu_{0,05} - BDC$ excitado em 315 nm, monitorando a emissão na transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ em 578 nm (300 K). A linha contínua representa o melhor ajuste dos dados ($\chi^2_{red}=2.2 \times 10^{-3}$) usando uma função monoexponencial. A inserção mostra o gráfico de ajuste residual.	64
Figura 5.24. Curva de decaimento de emissão do $Pb_{0,90}Eu_{0,10} - BDC$ excitado em 315 nm, monitorando a emissão na transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ em 578 nm (300 K). A linha contínua representa o melhor ajuste dos dados ($\chi^2_{red}=4.6 \times 10^{-3}$) usando uma função monoexponencial. A inserção mostra o gráfico de ajuste residual.	64
Figura 5.25. Curva de decaimento de emissão do $Pb_{0,75}Eu_{0,25} - BDC$ excitado em 315 nm, monitorando a emissão na transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ em 578 nm (300 K). A linha contínua representa o melhor ajuste dos dados ($\chi^2_{red}=9.7 \times 10^{-4}$) usando uma função monoexponencial. A inserção mostra o gráfico de ajuste residual.	65
Figura 5.26. Curva de decaimento de emissão do $Pb_{0,75}Eu_{0,25} - BDC$ excitado em 315 nm, monitorando a emissão na transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ em 579 nm (300 K). A linha contínua representa o melhor ajuste dos dados ($\chi^2_{red}=3.1 \times 10^{-4}$) usando uma função monoexponencial. A inserção mostra o gráfico de ajuste residual.	65
Figura 5.27. Curva de decaimento de emissão do $Pb_{0,50}Eu_{0,50} - BDC$ excitado em 315 nm, monitorando a emissão na transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ em 579 nm (300 K). A linha contínua representa o melhor ajuste dos dados ($\chi^2_{red}=2.1 \times 10^{-5}$) usando uma função monoexponencial. A inserção mostra o gráfico de ajuste residual.	66
Figura 5.28. Emission decay curve (300 K) of $Eu_2(BDC)_3(H_2O)_4$ excited at 315 nm and monitored at the ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ transition (579 nm). A linha contínua representa o melhor ajuste dos dados ($\chi^2_{red}=1.9 \times 10^{-4}$) usando uma função monoexponencial. A inserção mostra o gráfico de ajuste residual.	66
Figura 5.29. Dependência do comprimento de onda de excitação nos valores de rendimento quântico absoluto (q) adquiridos a temperatura ambiente para os compostos $Pb_{1-x}Eu_x - BDC$ (x= 0,05, 0,10, 0,25, 0,50 e 1,00).	67
Figura 5.30. Espectro de excitação (300 K) do $Pb_{0,75}Eu_{0,25} - BDC$ monitorando a emissão na transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ em 578.2 nm (1) e 579.3 nm (2).	69

Figura 5.31. (A) Espectro de emissão (300 K) do $\text{Pb}_{0.75}\text{Eu}_{0.25} - \text{BDC}$ excitado em 320 nm (1) e 350 nm (2). (B) Ampliação da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ (x20).	69
Figura 5.32. Espectro de do $\text{Pb}_{0.75}\text{Eu}_{0.25} - \text{BDC}$ excitado em 315 nm com diferentes atrasos 0,05 ms (preto) e 2,30 ms (preto pontilhado) monitorando a emissão na transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ (A) e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (B).	70
Figura 5.33. (A) Espectro de emissão (12 K) dos compostos $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{BDC})_n$ ($x = 0,05, 0,10, 0,25, 0,50$ e $1,00$) com excitação em 315 nm. (B) ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ (C) ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ e (D) ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (ampliação das transições (x 10)).	72
Figura 5.34. Espectros de emissão do polímero de coordenação $\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ variando a temperatura num intervalo de 12 a 300 K. O comprimento de onda de excitação foi de 275 nm.	74
Figura 5.35. Dependência térmica dos valores de FWHM para $\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4$.	74
Figura 5.36. Dependência da emissão da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ frente à variação térmica (12-300 K) para o $\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ com excitação em 275 nm.	75
Figura 5.37. Dependência dos valores de ΔE_0 (cm^{-1}) com a variação de temperatura (12-300 K) para o polímero de coordenação $\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4$.	75
Figura 5.38. Espectros de emissão (300 K) do polímero de coordenação $\text{Eu}_2(\text{BDC})_3$ com excitação em 312 nm.	76
Figura 5.39. Espectros de emissão do polímero de coordenação $\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ variando a temperatura num intervalo de 300 a 413 K. O comprimento de onda de excitação foi de 275 nm.	77
Figura 5.40. (A) Espectro de emissão e (B) Excitação (300 K) do $\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ (excitado em 275 nm) monitorado a emissão em 615 nm, respectivamente.	80
Figura 5.41. Espectro de emissão monitorado na transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, a temperatura ambiente com excitação em 275 nm com o aumento do tempo de vácuo.	80
Figura 5.42. Espectro de emissão monitorado na transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, a temperatura ambiente com excitação em 275 nm com o aumento do tempo de vácuo.	81
Figura 5.43. Difração de raios - X do polímero de coordenação $\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ frente ao vácuo.	81

Lista de Tabelas

Tabela 4. 1. Descrições dos polímeros de coordenação sintetizados.	39
Tabela 4. 2. Vibrações assimétricas $\nu_{as}(\text{COO}^-)$, e simétricas $\nu_s(\text{COO}^-)$ dos polímeros de coordenação.	47
Tabela 4. 3. Perda de massa relativa aos eventos térmicos dos polímeros de coordenação.	49
Tabela 5. 1. Tempos de vida em ms (300 K) dos compostos $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{BDC})_n$ ($x= 0,05, 0,10, 0,25, 0,50$ e $1,00$) monitorando a emissão na transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ excitando em 315 nm. 63	63
Tabela 5. 2. Valores de R_{21} versus temperatura.	78
Tabela 5. 3. Variação do tempo de vida em função da temperatura monitorada na transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	79

Sumário

1. APRESENTAÇÃO GERAL	17
2. OBJETIVOS	19
2.1. OBJETIVO GERAL.....	19
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
3.1. POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO	21
3.2. SÍNTESES DE POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO	23
3.3. APLICAÇÕES	24
3.4. POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO A BASE DE ÍONS LANTANÍDEOS	26
3.5. POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO À BASE DE METAIS DO BLOCO P	30
3.6. POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO HETEROMETÁLICOS	34
4. PARTE EXPERIMENTAL	38
4.1. MATERIAIS	38
4.2. SÍNTESE DO POLÍMERO DE COORDENAÇÃO [PB(BDC)] _N	38
4.3. SÍNTESE DO POLÍMERO DE COORDENAÇÃO EU ₂ (BDC) ₃ (H ₂ O) ₄	38
4.4. SÍNTESE DOS SISTEMAS HETEROMETÁLICOS PB _{1-x} EU _x – BDC (X =0,05, 0,10, 0,25 E 0,50)	38
4.5. CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS, TÉRMICAS E QUÍMICAS	39
4.6. MEDIDAS DE FOTOLUMINESCÊNCIA E RENDIMENTO QUÂNTICO.....	40
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
5.1. PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS, ESTRUTURAIS E FOTOFÍSICAS DOS POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO PB _{1-x} EU _x – BDC (X = 0,00, 0,05, 0,10, 0,25, 0,50 E 1,00).....	42
5.2. EFEITO DA TEMPERATURA NAS PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS DO POLÍMERO DE COORDENAÇÃO EU ₂ (BDC) ₃ (H ₂ O).....	72
6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	82
REFERÊNCIAS	84

1. APRESENTAÇÃO GERAL

A luminescência de sólidos é um campo de investigação amplamente estudado que apresenta uma gama de aplicações importantes. E nesse sentido é que desde os primeiros estudos até os dias atuais, vários materiais luminescentes vêm sendo sintetizados. A busca pelo estudo e desenvolvimento de materiais que colaborem para o avanço da ciência nas mais diversas ramificações, bem como no caso particular deste trabalho, a inserção de novas abordagens na área de espectroscopia é o que move a pesquisa realizada nessa tese.

A descoberta de um novo material sem dúvida é de grande relevância, mas o estudo criterioso desses compostos em aspectos teórico-experimentais possibilita a inserção de novas teorias e/ou metodologias nas áreas de competência do estudo. Seguindo o interesse na síntese de novos materiais e na colaboração de alguns aspectos raramente estudados na área de espectroscopia é que este trabalho trata de um estudo minucioso de polímeros de coordenação (PC) homometálicos baseados em metais pesados (Pb^{2+}) e lantanídeos (Eu^{3+}), bem como de novos sistemas heterometálicos (HPCs) contendo estes elementos.

O interesse pelo desenvolvimento de PC baseados em metais pesados do bloco p, a exemplo do chumbo, deve-se ao fato desses compostos exibirem propriedades estruturais e óticas interessantes. ¹ Uma vez que, a sua configuração do tipo ns^2 e o alto efeito do acoplamento spin-órbita em ligantes orgânicos são responsáveis pela emissão de fosforescência á temperatura ambiente. ² No entanto, alguns poucos exemplos da literatura descrevem a utilização de íons Pb^{2+} para síntese de polímeros de coordenação, o que não torna menos importante a pesquisa voltada para o desenvolvimento desses materiais. Os compostos de chumbo têm aplicações em eletroluminescência, conversão fotovoltaica, sensores fluorescente e diodos orgânicos emissores de luz. ³ Além disso, as propriedades luminescentes do chumbo no PC desenvolvido neste trabalho foram bem exploradas.

As pesquisas atuais relativas a polímeros de coordenação contendo íons Pb^{2+} detalham mais especificamente os aspectos estruturais dos materiais, e as características fotofísicas ficam a desejar. Atualmente, quando se descrevem os aspectos luminescentes de PC baseados em Pb^{2+} , usualmente referenciam pesquisas que utilizam complexos simples de chumbo, a exemplo do PbCl_4 , PbCl_6 , $\text{Pb}(\text{OH})_6^-$, $[\text{Pb}(\text{N}_3)_6]^{2-}$ e PbI_3^- para explicar as características luminescentes de polímeros de coordenação de chumbo. ⁴⁻⁶

Porém, num aspecto minucioso esses sistemas simples e os PC contendo íons Pb^{2+} apresentam características estruturais e químicas distintas. Assim, para os complexos

relatados acima é possível inferir categoricamente mecanismos de luminescência como transferência de carga metal ligante (MLCT), transferência de carga ligante metal (LMCT), emissão (sp) proveniente de níveis energéticos do chumbo dentre outros. Porém, o estudo da transferência de energia e mecanismos de emissão que governam a luminescência de polímeros de coordenação contendo íons Pb^{2+} é uma tarefa desafiadora e pouco usual.

Aliar a pesquisa em polímeros de coordenação baseados em chumbo, com as propriedades luminescentes bem estabelecidas dos íons lantanídeos no desenvolvimento de PCs heterometálicos amplia a área de espectroscopia, com novas possibilidades na descoberta de características únicas e interessantes de novos materiais. Tal aspecto faz dessa pesquisa um estudo pioneiro no Brasil. Polímeros de coordenação heterometálicos contendo íons Pb^{2+} têm sido reportados.^{7, 8} Porém, raros são os trabalhos que abordam a síntese e discussão espectroscópica desses materiais contemplando como centros metálicos os íons chumbo e lantanídeos (Pb-Ln).^{9, 10}

Diante desse contexto, nesse estudo foram sintetizados polímeros de coordenação homo/heterometálicos contendo Eu^{3+} e Pb^{2+} . Os compostos mistos dos dois centros metálicos foram obtidos utilizando diferentes proporções molares de chumbo e európio com o ligante disódio benzeno-1,4-dicarboxilato (Na_2BDC). O efeito da relação molar Pb/Eu nas propriedades estruturais, térmicas, morfológicas e fotofísicas dos polímeros de coordenação sintetizados também foram investigados em detalhes. Além disso, as propriedades descritas acima foram estudadas também para os polímeros de coordenação homometálicos de Pb^{2+} e Eu^{3+} .

2. OBJETIVOS

Nessa tese os objetivos foram traçados de acordo com alguns questionamentos relativos ao desenvolvimento de polímeros de coordenação (PCs) contendo íons chumbo (II) e európio (III), bem como PCs heterometálicos (HPCs) compostos por esses centros metálicos. Diante desse contexto, algumas hipóteses foram levantadas para síntese e estudo detalhado desses compostos, sendo:

i) Como seria o comportamento luminescente de polímeros de coordenação contendo íons Pb^{2+} , no que se refere aos mecanismos de emissão? É possível identificar transições centradas no metal para esse composto?

ii) Na síntese de polímeros de coordenação heterometálicos utilizando diferentes razão molares entre os íons Pb^{2+} e Eu^{3+} e ligantes orgânicos, com um único tipo de átomo doador (disódio benzeno- 1,4-dicarboxilato (Na_2BDC)), levaria a formação de compostos mistos devido a afinidade distinta entre os centros metálicos e o doador do ligante?

iii) Se na síntese dos polímeros de coordenação heterometálicos houvesse a formação de duas fases distintas, seria possível a identificação destas via caracterizações estruturais e térmicas? Por espectroscopia resolvida no tempo e excitação seletiva esses ambientes químicos poderiam ser identificados?

iv) O efeito da temperatura em polímeros de coordenação com íons európio poderia evidenciar potencialidades para seu uso como sensor térmico?

Na tentativa de responder e/ou elucidar essas hipóteses, as quais são pontos centrais da presente tese é que os objetivos a seguir foram propostos.

2.1. OBJETIVO GERAL

- ✓ Sintetizar e caracterizar os polímeros de coordenação $Pb_{1-x}Eu_x - BDC$ ($x = 0,00, 0,05, 0,10, 0,25, 0,50$ e $1,00$) $BDC = 1,4$ -benzenodicarboxílico) e avaliar em detalhes as propriedades morfológicas, estruturais e fotofísicas.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Sintetizar o polímero de coordenação $[Pb(BDC)]_n$ e caracterizar seus aspectos estruturais, morfológicos e luminescentes;

- ✓ Sintetizar e caracterizar novos polímeros de coordenação heterometálicos $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x - \text{BDC}$ ($x = 0,05, 0,10, 0,25, 0,50$) BDC = 1,4-benzenodicarboxílico);
- ✓ Avaliar a influência das diferentes proporções molares de íons chumbo e európio nas propriedades estruturais e fotofísicas dos materiais desenvolvidos;
- ✓ Avaliar o efeito da temperatura nas propriedades fotofísicas do polímero de coordenação $\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4$.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO

Polímeros de coordenação (PCs) constituem uma classe de materiais híbridos que têm emergido como uma área fascinante no meio científico, uma vez que representa uma interface entre a química sintética e ciência dos materiais possibilitando o desenvolvimento de materiais multifuncionais.¹¹⁻¹³ O caráter híbrido destes materiais está relacionado à sua formação, através da coordenação de íons metálicos ou seus agregados inorgânicos “Clusters”, e ligantes orgânicos multifuncionais, o que leva à obtenção de uma variedade desses compostos com uma, duas ou três dimensões (1D, 2D ou 3D), figura 3.1.

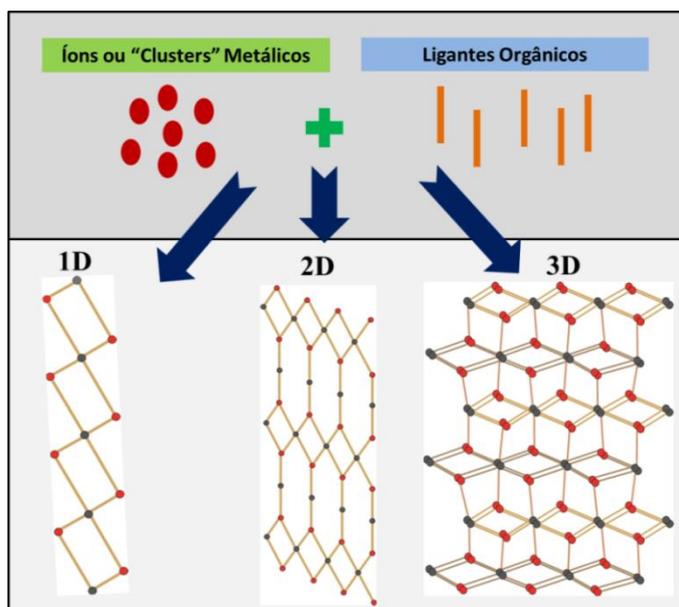


Figura 3. 1. Representação esquemática da formação de polímeros de coordenação com dimensionalidade estrutural 1D, 2D e 3D.

A escolha criteriosa do ligante orgânico, dos íons metálicos e condições sintéticas é o elemento crucial que define a estrutura e aspectos funcionais dos polímeros de coordenação.^{14,15} Existe uma diversidade de metais que podem ser utilizados para sínteses de PCs, a escolha deles está normalmente relacionada ao tipo de propriedade e aplicação a que se destina. Embora não seja uma regra, o uso de metais de transição, por exemplo, na produção desses materiais está comumente vinculada ao estudo de propriedades catalíticas, adsorvedoras e magnéticas, as quais são encontradas em uma série de trabalhos.¹⁶⁻²¹ Já quando a síntese de PCs é realizada com íons lantanídeos normalmente buscam-se aplicações

que tenham como cerne as propriedades luminescentes desses materiais.²²⁻²⁴ Por outro lado, metais pertencentes ao bloco p, tais como Tl^{1+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Bi^{3+} e Sb^{3+} são poucos explorados na síntese de polímeros de coordenação. Estes são interessantes por apresentarem, em muitos casos, emissões características das transições s-p.²⁵ Já em relação aos ligantes, existem diversas moléculas orgânicas utilizadas nas sínteses de PCs, embora moléculas policarboxiladas sejam mais comuns. Essa classe de ligantes possui caráter atrativo na síntese de PCs devido, dentre outros fatores, à sua estabilidade química e térmica, bem como pela diversidade de estruturas, como resultado dos vários modos de coordenação ao carboxilato, figura 3.2.^{26,27}

Dentro dessa classe de ligantes policarboxilados tem-se notado o uso do ácido tereftálico (1,4- benzeno-dicarboxílico (1,4-BDC)) em diversas sínteses de PCs, figura 3.3. Talvez o caráter atóxico, a disponibilidade comercial e o baixo custo, sejam fatores para tal uso.²⁸ Vários polímeros de coordenação foram sintetizados com o ligante 1,4-BDC e íons lantanídeos (Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+}), metais de transição (Zn^{2+} , Cu^{2+} e Co^{2+}) e do bloco p (Pb^{2+} e Bi^{3+}) permitindo o desenvolvimento de materiais com propriedades diversas.²⁹⁻³⁵

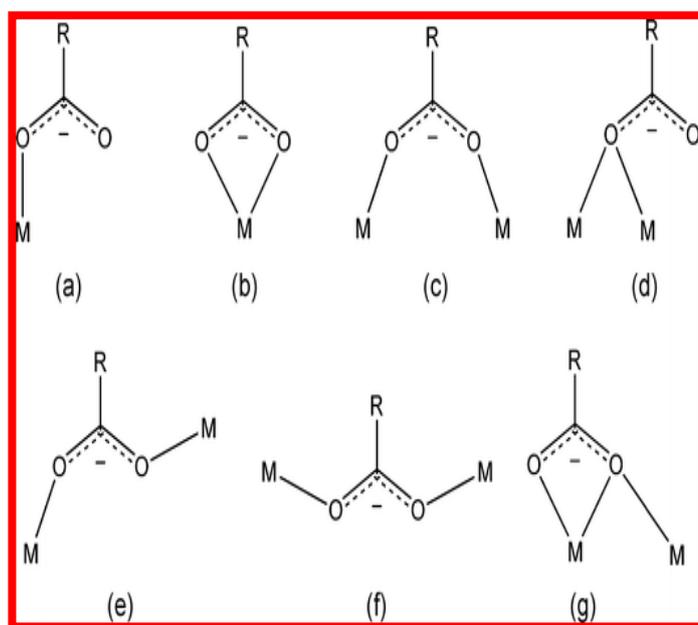


Figura 3. 2. Alguns modos de coordenação do grupo carboxila. (a) monodentado, (b) quelato, (c) bidentado ponte (syn-syn), (d) ponte oxo, (e) bidentado ponte (syn-anti), (f) bidentado ponte (anti-anti), (g) oxo-quelato.

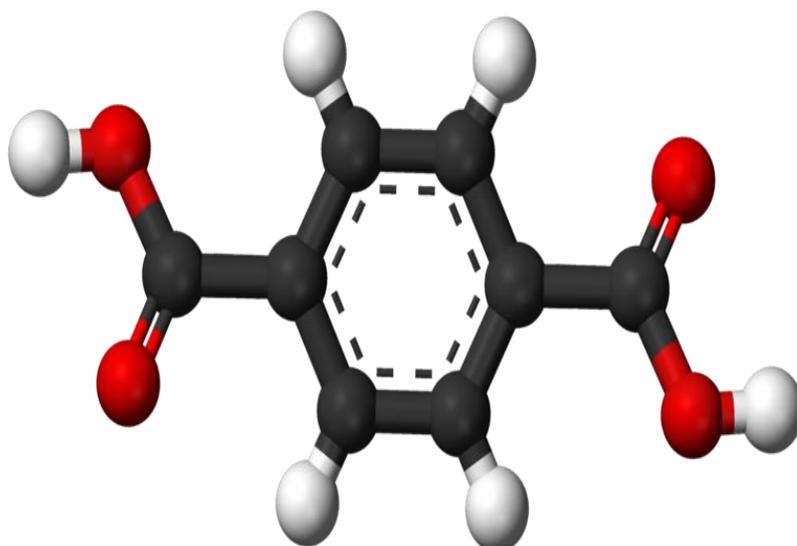


Figura 3. 3. Estrutura molecular do ácido tereftálico, onde o carbono está representado pela cor cinza, os oxigênios em vermelho e os hidrogênios em branco.

3.2. SÍNTESES DE POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO

Os processos sintéticos dos PCs ocorrem geralmente em fase líquida, em que são misturadas, em determinado solvente, as soluções do sal metálico e do ligante orgânico. A escolha do solvente para estas reações em fase líquida pode estar vinculada a vários aspectos, tais como a reatividade, solubilidade, potencial redox, estabilidade, etc.³⁶ Essa etapa de seleção do solvente desempenha um papel importante na determinação da termodinâmica e energia de ativação para uma determinada reação. Além das sínteses em fase líquida, os pesquisadores têm realizado sínteses de PCs também em fase sólida. Estas se caracterizam por serem normalmente mais rápidas, além de envolverem procedimentos simples. Nas últimas décadas, o método de evaporação lenta para cristalização das PCs também tem sido utilizado.

Normalmente as PCs têm sido sintetizadas via hidrotérmica e/ou solvotérmica, sínteses assistidas por microondas, sonoquímica, eletroquímica, cristalização aberta, mecanoquímicas, etc.³⁷ A busca por processos de sínteses de polímeros de coordenação baseados em alguns princípios da química verde, como condições reacionais mais brandas, menor custo, menor tempo de reação e redução da geração de resíduos vem ganhando destaque. Todavia, a síntese hidro/solvotérmica tem grande relevância no que se refere à produção de polímeros de coordenação. Para tanto, neste método, normalmente utiliza-se água ou solventes orgânicos em uma autoclave fechada, onde os reagentes são submetidos normalmente a temperaturas acima do ponto de ebulição do solvente utilizado.³⁸

Além de outras vantagens, a síntese de PCs via hidro/solvotermal permite o uso de condições subcríticas que provoca uma maior solubilidade dos reagentes, mobilidade dos íons, o que leva a nucleação e crescimento dos cristais. Dentro dessa perspectiva esse método sintético de PCs foi utilizado para os materiais da presente tese.

3.3. APLICAÇÕES

Como foi visto anteriormente, existem diversas vias sintéticas para produção de PCs, bem como uma infinidade de combinação de íons metálicos e ligantes orgânicos. Esses materiais podem oferecer propriedades estruturais, morfológicas e fotofísicas amplas, e com isso uma variedade de aplicações que incluem armazenamento de gás, catálise, magnetismo, liberação controlada de drogas, adsorventes de gases e contaminantes ambientais e dispositivos ótico-eletrônicos.^{36,39}

Apesar dessas aplicações anteriormente citadas serem de grande relevância, uma das propriedades mais exploradas de algumas PCs é a sua luminescência. Esta, por sua vez, é mais estudada em PCs que contêm como centro metálico íons lantanídeos. Nesse contexto, sensores luminescentes têm sido frequentemente explorados nos últimos anos.⁴⁰ Ainda seguindo essa linha, pode-se observar que várias são as classes de substâncias a serem detectadas por estes sensores, a saber, íons metálicos, moléculas biológicas e compostos orgânicos como álcoois dentre outros.^{39,41,42} Dentro dessa classe de substâncias acima relacionadas, muitos trabalhos tem se dedicado à detecção de íons metálicos.⁴³ Isto porque, em um futuro próximo pretende-se utilizar materiais, a exemplo das MOFs como sensores de metais em sistemas biológicos vivos.

Xiao e colaboradores, por exemplo, utilizaram um PC contendo íons lantanídeos para detecção de uma série de metais. Neste estudo, os pesquisadores verificaram que a presença dos íons Cu^{2+} , Ni^{2+} e Co^{2+} apresentavam efeito de supressão da luminescência do íon európio, figura 3.4.⁴⁴ Para esse comportamento, sugere-se que a presença de sítios básicos de Lewis insaturados dentro dos poros do PC $\text{Eu}_2(\text{FMA})_2(\text{OX})(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ levam o surgimento de ligações entre os íons Cu^{2+} , Ni^{2+} e Co^{2+} com os grupos carboxilatos presentes no FMA (ácido fumárico) que diminuem o efeito antena entre o ligante e os íons európio resultando na supressão da luminescência do íon Eu^{3+} . Ainda em relação à aplicação de PCs, a emissão de luz branca por parte desses materiais vem ganhando destaque.

Na literatura, as propriedades luminescentes dos PCs têm sido utilizadas também para aplicações baseadas em sensores de temperatura. Nesse sentido, Cui e colaboradores

desenvolveram, pela primeira vez, um polímero de coordenação heterometálico à base de $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ como termômetro, figura 3.5.⁴⁵

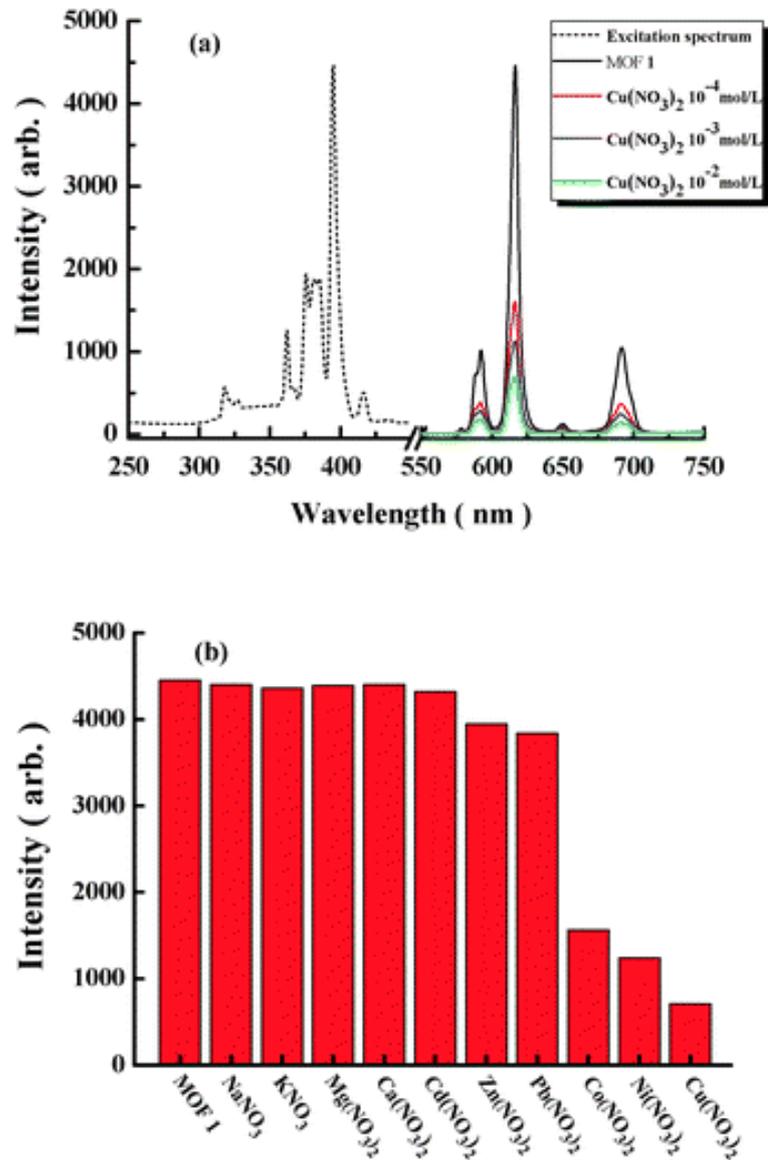


Figura 3. 4. (a) Os espectros de excitação (pontilhado) e PL (sólido) do sólido ativado 1b ($\text{Eu}_2(\text{FMA})_2(\text{OX})(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) em diferentes concentrações de solução aquosa de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (Excitados e monitorados a 394 nm e 616 nm, respectivamente). (B) Comparação da intensidade de luminescência de diferentes íons metálicos incorporados em $\text{Eu}_2(\text{FMA})_2(\text{OX})(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ativado em solução aquosa de 10^{-2} M $(\text{NO}_3)_x$.

Fonte: Xial *et al.*, 2010.

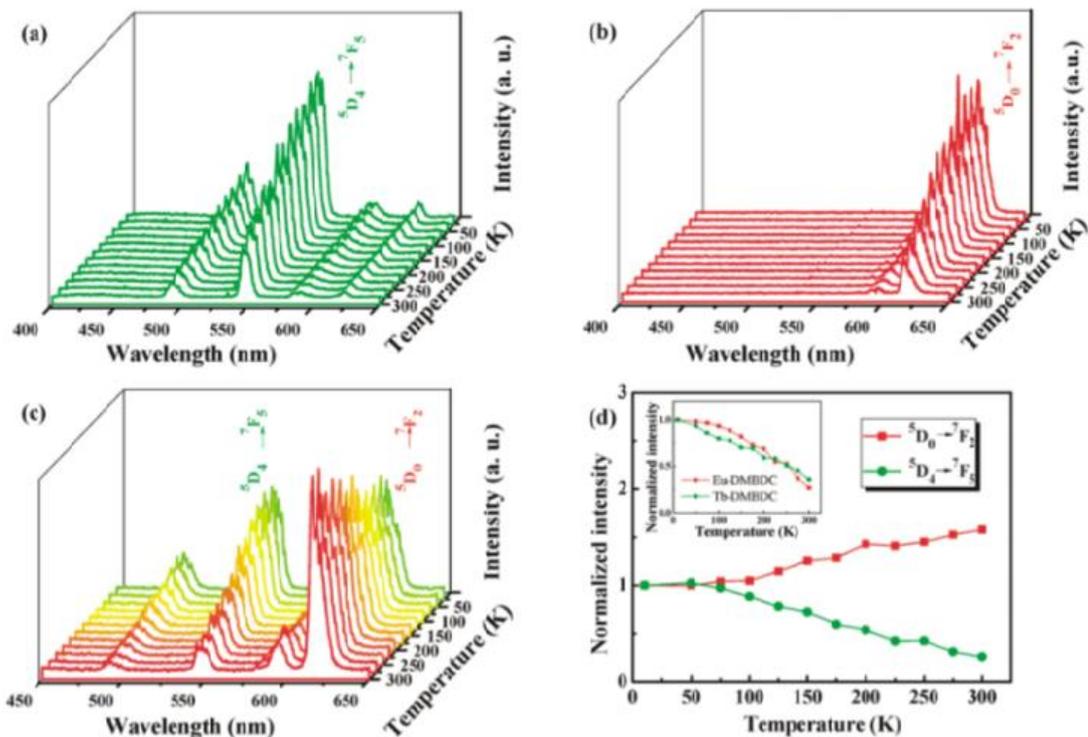


Figura 3. 5. Espectro de Emissão do Tb-DMBDC (a), Eu-DMBDC (b) e $\text{Eu}_{0.0069}\text{Tb}_{0.9931}$ -DMBDC (c) obtidos entre 10 e 300 K (excitado em 355 nm com laser de Nd:YAG), e (d) Dependência da temperatura das intensidades integradas para as transições $^5d_4 \rightarrow ^7F_5$ (534-562 nm) e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (605-633 nm) do $\text{Eu}_{0.0069}\text{Tb}_{0.9931}$ -DMBDC. (Inset) Dependência da temperatura da intensidade integrada para a transição $^5d_4 \rightarrow ^7F_5$ do Tb-DMBDC e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do Eu-DMBDC. Fonte: Cui *et. al*, 2012.

Assim, foram apresentadas de sucinta algumas aplicações dos PCs, embora o campo de atuação desses materiais seja cada vez mais amplo. Como mencionado anteriormente, dentre as classes existentes de PCs, aquelas com íons lantanídeos são as mais estudadas, principalmente em termos de luminescência. Desse modo, a fim de melhor detalhar as características fotofísicas dessas MOFs, e por fazer parte dessa tese, no tópico seguinte será feita uma abordagem mais detalhada desses sistemas.

3.4. POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO A BASE DE ÍONS LANTANÍDEOS

O termo luminescência foi primeiro definido em 1888 pelo físico alemão Eilhardt Wiedeman, o qual a caracterizou como emissão de luz não condicionada por um aumento de temperatura.⁴⁶ A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) a define como emissão espontânea de radiação por uma espécie que se encontra em um estado

eletronicamente ou vibracionalmente excitado, em desequilíbrio térmico com o seu ambiente. Dependendo do método de excitação da matéria, é utilizada uma nomenclatura diferente para o comportamento luminescente.⁴⁷

O primeiro relato de um sólido emissor de luz ocorreu em 1603 de forma acidental quando o italiano sapateiro e alquimista Vincenzo Cascariolo aquecia uma pedra que depois seria identificada como sulfato de bário dopado com íons Zn^{2+} , Sn^{2+} e Cd^{2+} .^{46,48} Além disso, este composto descoberto foi o primeiro material cientificamente documentado para demonstrar luminescência persistente, e também é considerado um dos primeiros materiais luminescentes.

Adicionalmente, a descoberta do elemento fósforo em 1669 também contribuiu para a compreensão dos fenômenos relacionados à emissão de luz. Desde então o desenvolvimento de materiais luminescentes, a exemplo dos PCs com íons lantanídeos, vem desempenhando um papel importante nos mais diversos setores da ciência e tecnologia. Antes de detalharmos as propriedades e aplicações dessas PCs, faz-se necessário descrever brevemente a espectroscopia dos íons lantanídeos.

Os íons lantanídeos trivalentes (Ln^{3+}) são caracterizados por suas camadas $4f$ parcialmente preenchidas, a exceção do lantânio (La^{3+}), o qual tem essas camadas completamente vazias, e do lutécio (Lu^{3+}) que as tem totalmente preenchidas.⁴⁹ As propriedades óticas dos íons lantanídeos estão diretamente relacionadas com as transições $f-f$ nas configurações eletrônicas $4f^n$, as quais são proibidas por dipolo elétrico.⁵⁰

A excitação direta no íon lantanídeo é caracterizada por ser pouco eficiente, devido a estes íons apresentarem baixa absorvidade molar ($< 11 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).⁵¹ Dessa maneira, normalmente faz-se uso de ligantes orgânicos que atuam como fotosensibilizador. Neste processo comumente eficiente, o sensibilizador transfere sua energia de excitação para o íon lantanídeo, o que resulta na população de estados emissores desse íon, e desse modo é observada uma emissão resultante desse processo, o qual é designado de “efeito antena”.⁵²

Uma investigação dos possíveis processos de transferência de energia é muito importante, para poder melhor ajustar as propriedades luminescentes dos polímeros de coordenação. O mecanismo de sensibilização via antena nos PCs pode ser caracterizado de forma geral por três etapas. Primeiro, a luz é absorvida pelo grupo sensibilizador (ligantes orgânicos) ligado aos íons lantanídeos. A energia então é transferida dos ligantes orgânicos para um ou vários estados excitados dos íons lantanídeos via transferência de energia intramolecular, e finalmente é gerada a luminescência a partir dos íons lantanídeos, figura 3.6.

⁵² O processo de sensibilização dos íons lantanídeos envolve processos complexos, os quais

contêm inúmeras taxas de decaimento. Uma forma simplificada é exemplificada na figura 3.7. A via de sensibilização em complexos luminescentes de európio consiste na excitação de ligantes até população do estado singlete excitado (S_1), subsequente tem-se os cruzamentos entre sistemas do ligante aos seus estado tripleto (T_1) e transferência de energia do estado tripleto para o 5D_J do íon Eu^{3+} , seguida por conversão interna para o emissor 5D_0 e, finalmente, o íon Eu^{3+} emite quando a transição para o estado fundamental ocorre.

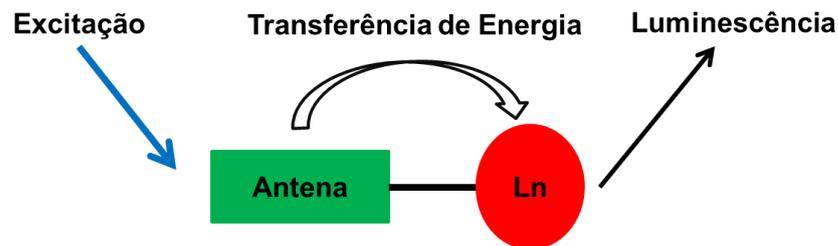


Figura 3. 6. Esquema do efeito antena para materiais luminescentes de lantanídeos (Ln pode indicar o estado de oxidação II ou III).

A luminescência dos íons lantanídeos é possível a partir de determinados níveis, tais como o 5D_0 para o európio Eu^{3+} (17250 cm^{-1}) e 5D_4 para o térbio Tb^{3+} (20430 cm^{-1}). A figura 3.8 exibe alguns níveis de energia de vários lantanídeos. ⁴⁶

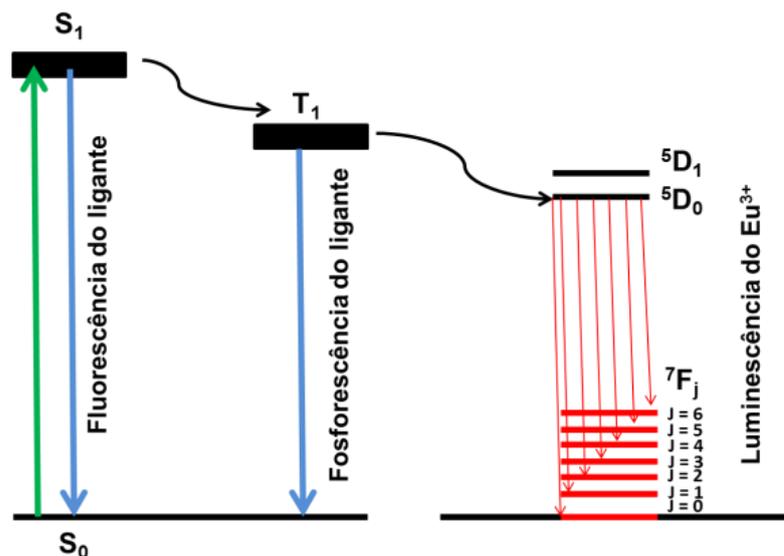


Figura 3. 7. Processos de emissão luminescente de um complexo genérico de európio. Um ligante que funciona como uma antena e absorve a energia de excitação e transfere-a para o nível T_1 através de cruzamento entre sistemas, a partir do qual é transferido para o complexo de Eu^{3+} e emitido através de várias transições.

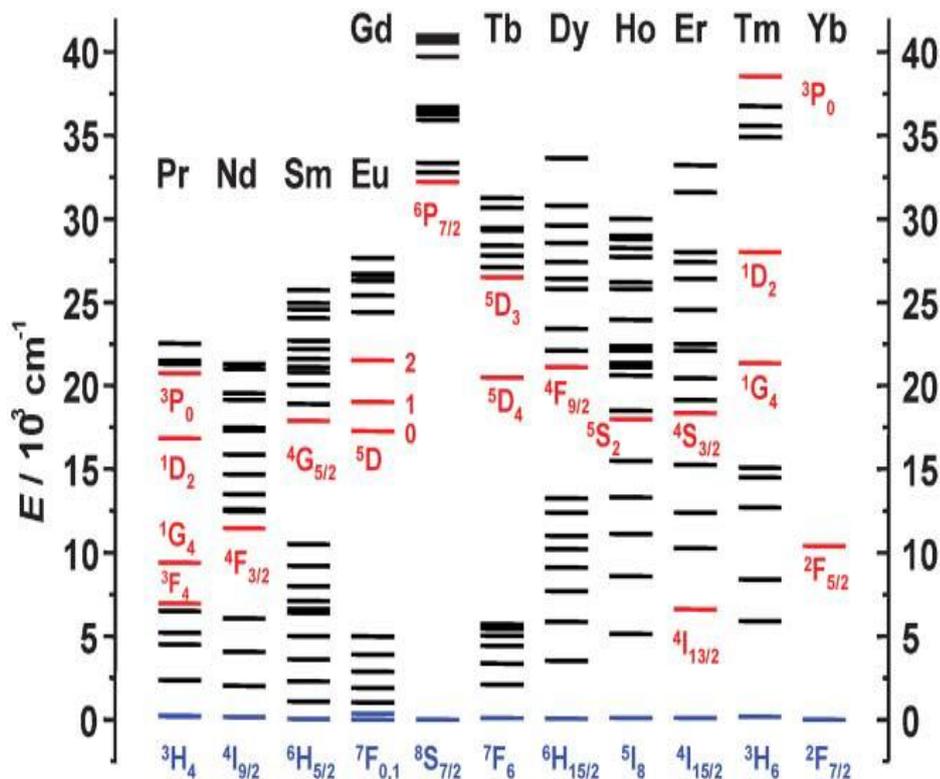


Figura 3. 8. Diagramas de energia parcial para os íons lantanídeos. Os principais níveis emissores estão em vermelho, enquanto que o estado fundamental está indicado em azul. No caso do Eu^{3+} o estado ${}^7\text{F}_1$ pode ser populado termicamente. Fonte: Bunzli *et al.*, 2005.

Se o íon lantanídeo possui um nível excitado não ressonante com níveis doadores, a energia de excitação é dissipada através de processos não-radiativos, até que seja alcançado um nível ressonante.⁵³ Dessa forma, quando se pretende popular um nível emissor de um íon lantanídeo, o ligante utilizado deve possuir, por exemplo, níveis de energia dos estados tripleto em ressonância com os níveis do íon lantanídeo em questão. Se por outro lado, a diferença de energia entre o doador (ligante) e receptor (íon lantanídeo) for muito pequena pode ocorrer uma retrotransferência de energia, a qual pode ser ativada termicamente.^{49,53} Do contrário, normalmente quando as diferenças entre esses níveis são grandes, podem ocorrer taxas de transferência de energia mais lentas.

Os íons lantanídeos possuem propriedades óticas fascinantes, o que propicia o uso de PCs contendo esses metais em diversas aplicações científicas e tecnológicas. Assim, são desenvolvidos materiais como, aparelhos de iluminação (lâmpadas luminescentes e diodos emissores de luz), de televisão e monitores de computador, fibras óticas, amplificadores óticos, lasers, bem como marcadores luminescentes em análises biomédicas, diagnóstico médico, mapeamento de células dentre outros, figura 3.9.⁵²

proibida mais lenta.⁶⁰ A emissão do chumbo é dependente do sítio ocupado pelo Pb^{2+} , da eletronegatividade do ligante, temperatura e estrutura cristalina do material em que o chumbo se encontra (quando incorporado em diferentes tipos de matrizes, os valores de energia dos seus níveis emissores podem ser diferentes).⁶¹ Para efeito de exemplificação da dependência das propriedades luminescentes do chumbo frente a diferentes ambientes/estruturas, são apresentados dois trabalhos, e neles observa-se que os valores de energia dos estados emissores do Pb^{2+} diferem consideravelmente.

Babin e colaboradores estudaram as características luminescentes do Pb^{2+} em $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ dopado com Ce^{3+} . Nesse estudo, foi investigada a transferência de energia $\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$. Na figura 3.10 estão ilustradas as possíveis emissões do chumbo para este material.⁶² A figura 3.11 é uma representação esquemática dos níveis de energia do Pb^{2+} em SrI_2 dopado com PbI_2 . As transições proibidas por spin $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_2$ e $^3\text{P}_0 \rightarrow ^1\text{S}_0$ do íon Pb^{2+} podem tornar-se transições parcialmente permitidas pelo acoplamento spin-órbita.⁶⁰

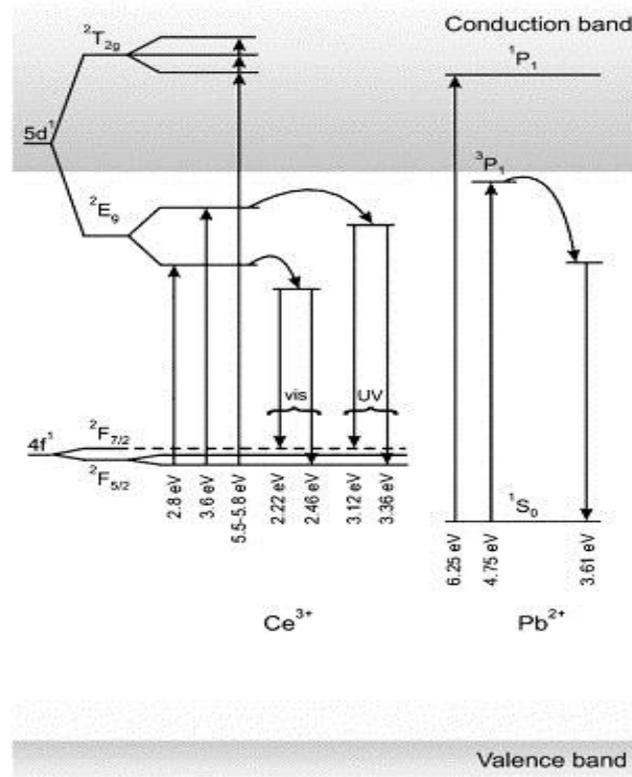


Figura 3. 10. Diagrama dos níveis de energia dos íons Ce^{3+} e Pb^{2+} em LuAG. As flechas em semicírculo estão interligando os estados superiores de absorção (finais) com os estados relaxados (emissores de luz) indicando relaxamento térmico (fônons). Fonte: Babin e colaboradores, 2007.

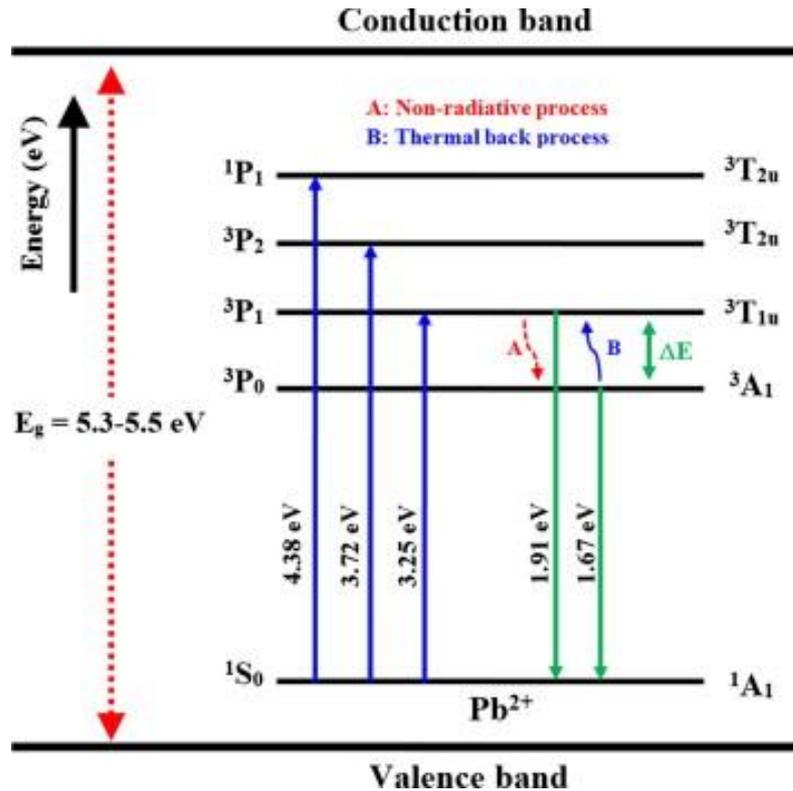


Figura 3. 11. Representação esquemática dos níveis de energia do Pb^{2+} em PbI_2 dopado em SrI_2 . Fonte: Chen e colaboradores, 2014.

O efeito do acoplamento spin-órbita em materiais contendo metais pesados é comum, e possui como característica o aumento da taxa de transição entre os estados singleto e tripleto ($S \rightarrow T$), favorecendo, em muitos casos, a fosforescência à temperatura ambiente.^{25,63} A primeira observação desse fenômeno foi feita por McClure em 1949, posteriormente outros estudos foram realizados nesse sentido.⁶⁴ De forma geral, para polímeros de coordenação, esse processo ocorre da seguinte maneira: Segundo as regras de seleção, somente as transições entre dois estados de mesma multiplicidade de spin são permitidas, assim, a princípio as provenientes de estados singleto para tripleto ($S \rightarrow T$) são proibidas.^{65,66} As transições proibidas podem ocorrer se uma perturbação externa ou interna for aplicada, estas por sua vez, favorecem a mistura dos estados envolvidos, gerando níveis singletos e tripletos impuros. Isso porque o estado tripleto adquire algumas características de singleto e vice-versa. O estado singleto excitado do ligante, decai não radiativamente para o estado tripleto excitado de menor energia via cruzamento inter-sistema. Assim, esse processo é denominado de efeito do metal pesado, em que as perturbações decorrentes do campo magnético próximo ao núcleo são diretamente proporcionais à massa nuclear, e dessa maneira átomos pesados provocam essas misturas.⁶⁷

Outra característica comumente observada para polímeros de coordenação contendo metais pesados, os quais são influenciados pelo aumento do acoplamento spin-órbita, são as emissões com grandes deslocamentos Stokes.^{25,63,68} Um exemplo foi identificado por Zhao e colaboradores, em que o polímero de coordenação $[\text{PbCl}(\text{ptt})]_n$ apresentava uma banda de emissão deslocada para o vermelho centrada em 534 nm ($\lambda_{\text{ex}} = 300$ nm), enquanto que o ligante livre (Hptt) exibia intensidade máxima em 466 nm ($\lambda_{\text{ex}} = 300$ nm), figura 3.12. Eles atribuíram o deslocamento a uma transição centrada no Pb^{2+} envolvendo os orbitais s e p desse metal, os quais têm sido comumente observadas em outros polímeros de coordenação contendo chumbo como centro metálico.⁶⁹

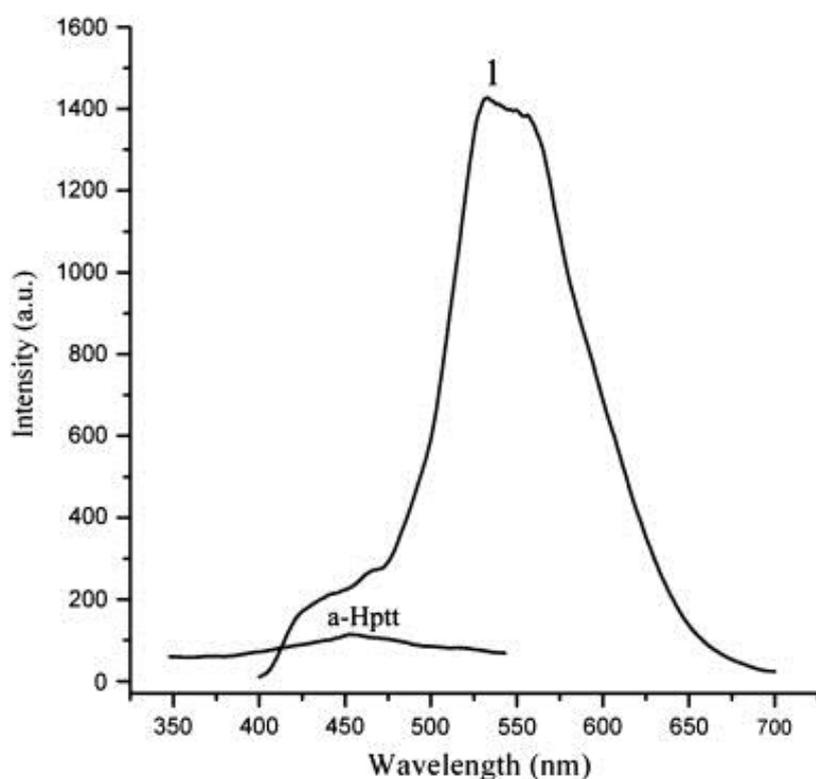


Figura 3. 12. Espectro de fluorescência no estado sólido do complexo $[\text{PbCl}(\text{ptt})]_n$ e do ligante - Hptt à temperatura ambiente.

Fonte: Zhao e colaboradores, 2012.

Zhu e colaboradores verificaram que a emissão do polímero de coordenação $[\text{Pb}(\text{HPHT})]_n$ ocorria em energias muito baixas, em 602 nm, a qual era muito maior do que a do ligante livre (455 nm), figura 3.13. Assim, a banda de emissão para o composto 2 ($[\text{Pb}(\text{HPHT})]_n$) pode ser atribuída a transição s-p centrada no metal.⁶¹

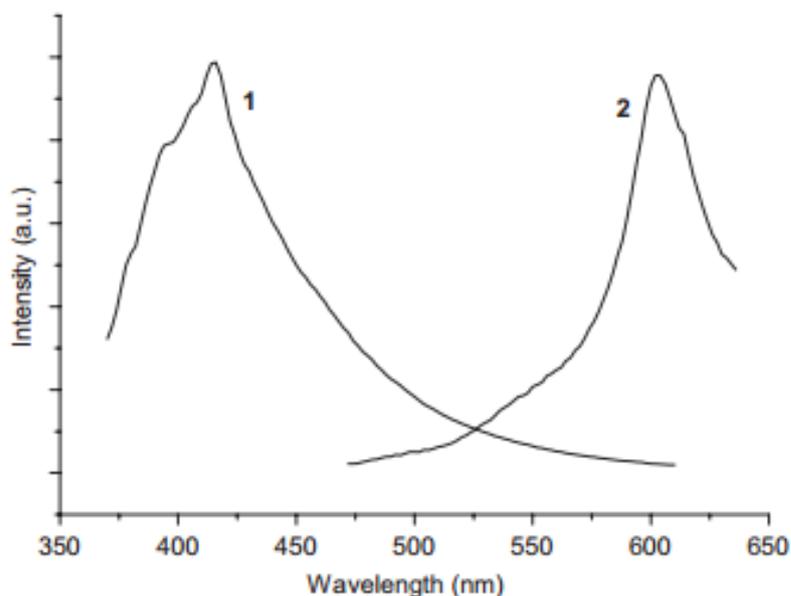


Figura 3. 13. Espectro de emissão no estado sólido dos compostos $[\text{Pb}(\text{PYDC})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (1) ($\lambda_{\text{exc}}=303$ nm) e $[\text{Pb}(\text{HPHT})]_n$ (2) ($\lambda_{\text{exc}}=364$ nm) a temperatura ambiente. Fonte: Zhu e colaboradores, 2007.

Assim, mesmo que a utilização dos metais do bloco-p não seja tão expressiva quanto a pertencente ao bloco d e f, aplicações em eletroluminescência, conversão fotovoltaica, sensores fluorescentes e diodos orgânicos emissores de luz são encontradas para esta classe de metais.³

3.6. POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO HETEROMETÁLICOS

Polímeros de coordenação (PC) contendo mais de um centro metálico na mesma estrutura vêm sendo sintetizados e estudados, sendo classificados como polímeros de coordenação heterometálicos (HPCs). O uso de mais de um íon metálico na síntese de polímeros de coordenação possibilita o desenvolvimento de materiais com propriedades óticas, catalíticas, eletrônicas, magnéticas, e de troca iônica potencializadas em detrimento dos compostos puros (homometálicos).⁷⁰⁻⁷⁵

Os compostos heterometálicos baseados em metais de transição (*d-d*) são comuns na literatura,⁷⁶ enquanto, a presença de íons lantanídeos como um dos centros metálicos pode permitir o desenvolvimento de materiais mais robustos. Isso inclui uma diversidade estrutural mais ampla devido ao elevado número de coordenação, bem como propriedades fotofísicas singulares e estabilidade termodinâmica.⁷⁷ O uso de sistemas heterometálicos do tipo *f-f*

também é bem explorado. Cui e colaboradores desenvolveram pela primeira vez um HCPs a base de $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ como termômetro. ⁴⁵ Outra aplicação recorrente desses sistemas é no desenvolvimento de dispositivos emissores de luz branca. ^{78,79}

A síntese de compostos contendo íons do tipo *d-f* não é uma tarefa fácil e exige o estudo de vários fatores como solventes, relação estequiométrica entre os centros metálicos, pH da solução e coordenação dos ligantes com os íons lantanídeos e metais de transição. ⁷⁷ Os polímeros de coordenação baseados na mistura desses metais são fascinantes devido não só às propriedades luminescentes, mas também devido à multifuncionalidade quando apresentam também propriedades magnéticas e catalíticas. ⁸⁰

Os processos sintéticos desses materiais exigem, *a priori*, o uso de ligantes polifuncionais que apresentem sítios de coordenação com diferentes graus de dureza, uma vez que os íons metálicos apresentam grau de afinidade distinto frente aos grupos doadores presentes nesses ligantes orgânicos. ⁷⁷ Assim, na literatura, a maioria das pesquisas fazem uso de ligantes orgânicos que contém átomos doadores, a exemplo do nitrogênio que se ligam preferencialmente com metais moles, e oxigênio com os mais duros. ^{81,82} A figura 3.14 exibe um exemplo de polímeros de coordenação contendo metais de transição (Cu^{2+}) e íons lantanídeos (La^{3+}), e observa-se a afinidade diferenciada pelos grupos doadores (nitrogênio e oxigênio) presentes no ligante. ⁸³

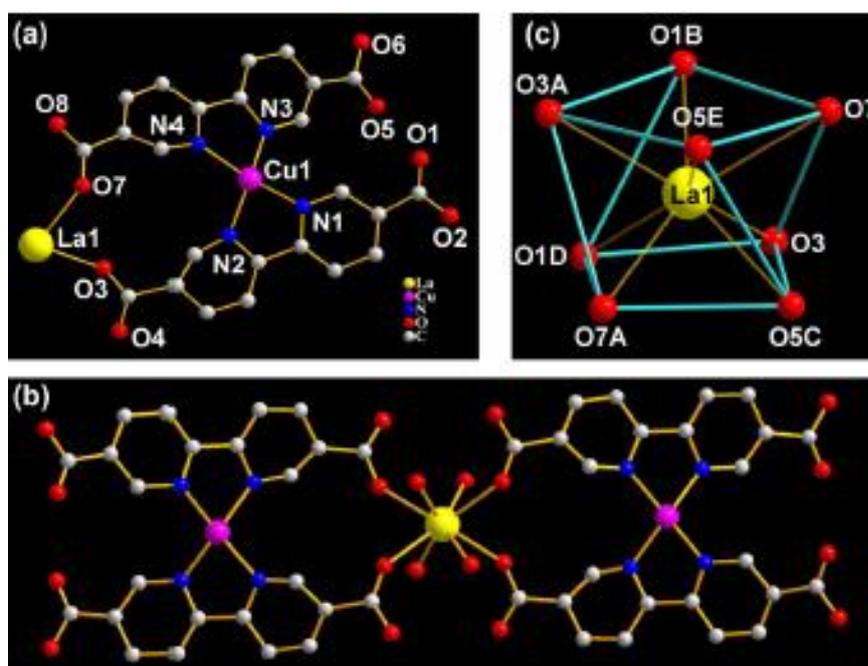


Figura 3. 14. a) Unidade estrutural molecular assimétrica (b) Rede de construção estrutural do $\{\text{La}[\text{Cu}(\text{Hbpd})_2]_2\}^+$ e (c) Esfera de coordenação do La^{3+} . Fonte: Zhao et al, 2013.

Polímeros de coordenação baseados em metais com configuração do tipo ns^2 , a exemplo do chumbo, tálio e bismuto, e sistemas heterometálicos contendo esses íons são raros na literatura. Dentro dessa classe de metais tem-se o chumbo, o qual exibe uma gama de propriedades óticas. É importante observar que embora polímeros de coordenação heterometálicos contendo chumbo tenham sido anteriormente reportados^{3,84-89} raros são as discussões na literatura de sistemas baseados em íons Pb^{2+} e Ln^{3+} (lantanídeos). A inserção de íons lantanídeos nesses tipos de compostos pode proporcionar o desenvolvimento de materiais com propriedades fotofísicas interessantes e potenciais a diversas aplicações óticas.

O trabalho mais atual desenvolvido neste sentido foi publicado em 2015 por Pan e colaboradores, figuras 3.15 e 3.16.⁹

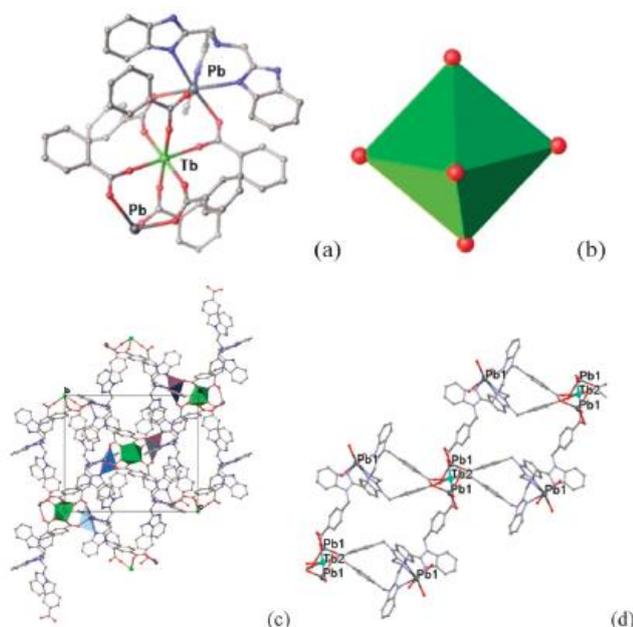


Figura 3. 15. Estrutura do complexo Pb_2TbL_2 : (a) Cluster de Gb-Tb-Pb; (b) poliedro de coordenação $\{TbO_6\}$ (c) Poliedros de coordenação em torno dos íons Pb^{2+} e Tb^{3+} (d) ligação moleculares. Tb (verde), Pb (roxo acinzentado), N (azul), C (cinza), O (vermelho).
Obs: Os átomos de hidrogênios (H), ânions não coordenados e moléculas solvatadas são omitidos para maior clareza. Fonte: Pan *et al*, 2015.

Neste trabalho, dois polímeros de coordenação heterometálicos baseados em Pb (II) e Ln (III) foram sintetizados, e observou-se que a variação estrutural desses compostos levaram a um distinto comportamento luminescente. Nesse sentido, os aglomerados Pb-Ln-Pb provocam perturbações nos estados excitados do ligante levando ao surgimento de mecanismos de transferência de carga Ligante→Metal (LMCT), os quais, segundo os autores

tornam mais eficiente a transferência de energia para os níveis receptores dos íons lantanídeos. Adicionalmente, a combinação de emissões centradas no ligante e metal, bem como processos de transferência de energia Ligante→Metal resultaram num polímero de coordenação emissor de luz branca.

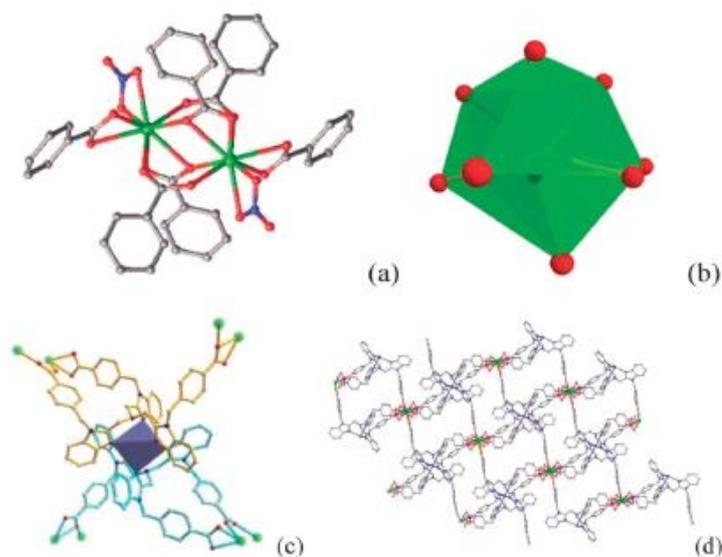


Figura 3. 16. Estrutura do complexo PbTb_2L_2 : (a) Geometria de coordenação dos grupos Tb-Tb (b) poliedro de coordenação $\{\text{TbO}_9\}$ (c) Geometria de coordenação do Pb^{2+} (representada pelo poliedro roxo acinzentado) próxima aos íons Eu^{3+} (d) ligações moleculares. Tb (verde), Pb (roxo acinzentado), N (azul), C (cinza), O (vermelho). Obs: Os átomos de hidrogênios (H) e moléculas solvatadas são omitidos para maior clareza. Fonte: Pan *et al*, 2015.

Assim, o desenvolvimento dos sistemas heterometálicos desenvolvidos nesta tese traz relevância no estudo espectroscópico de novos materiais.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. MATERIAIS

Os materiais utilizados para a obtenção dos polímeros de coordenação deste trabalho foram: $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99,9%), disódio benzeno- 1,4-dicarboxilato (Na_2BDC) $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COONa})_2$ (Alfa Aesar, 99,0%) e $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (VETEC, 99,0%). Todos os reagentes foram utilizados como recebidos.

4.2. SÍNTESE DO POLÍMERO DE COORDENAÇÃO $[\text{Pb}(\text{BDC})]_n$

Uma mistura de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (0,330 g, 1,00 mmol), disódio benzeno- 1,4-dicarboxilato (Na_2BDC) $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COONa})_2$ (0,105 g, 0,50 mmol) e água deionizada (H_2O (14 ml) foram agitadas por 30 min. Depois desse intervalo de tempo, a mistura foi adicionada a um reator de inox revestido com teflon (25 ml), e aquecida em estufa a 120 °C durante 72 horas. Posteriormente, a solução resultante contendo os cristais foi filtrada, estes últimos foram lavados com água deionizada e seco a 40°C em estufa por 24 horas. Rendimento \approx 80%.

4.3. SÍNTESE DO POLÍMERO DE COORDENAÇÃO $\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4$

O procedimento experimental foi similar ao descrito no item 4.2. Assim, 0,50 mmol de disódio benzeno- 1,4-dicarboxilato (Na_2BDC) $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COONa})_2$ e 1,00 mmol $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ foram misturados em 14 ml de água deionizada, e mantidos em agitação por 30 min. A mistura de reação foi colocada em um reator de inox revestido com teflon (25 ml). Em seguida, foi submetida à temperatura de 120°C em estufa por 72 horas. A solução resultante contendo os cristais foi filtrada, e o produto resultante foi lavado com água deionizada e seco a 40 °C em estufa por 24 horas. Rendimento \approx 80%.

4.4. SÍNTESE DOS SISTEMAS HETEROMETÁLICOS $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x - \text{BDC}$ (X =0,05, 0,10, 0,25 E 0,50)

As sínteses dos sistemas heterometálicos $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{BDC})_n$ (x= 0,05, 0,10, 0,25, 0,50 e 1,00) foram preparadas usando diferentes razões molares de chumbo e európio (Pb^{2+} mmol: Eu^{3+} mmol (0,95: 0,05, 0,90: 0,10, 0,75 : 0,25 e 0,50 : 0,50) e 0,50 mmol de Na_2BDC

sob agitação com 14 ml de H₂O. As misturas foram adicionadas em diferentes reatores de inox revestidos com teflon (25 ml), e aquecidas por 120 °C durante 72 horas. Posteriormente, as soluções resultantes contendo os cristais foram filtradas, e o produto resultante foi lavado com água deionizada e seco a 40 °C em estufa por 24 horas. Assim, os polímeros de coordenação sintetizados foram nomeados de modo a identificar as proporções molares dos centros metálicos utilizadas e o ligante (Rendimento ≈ 80%). Na tabela 4.1, estão apresentadas as nomenclaturas utilizadas para os polímeros de coordenação sintetizados.

Tabela 4. 1. Descrições dos polímeros de coordenação sintetizados.

	Pb_{1-x}Eu_x(BDC)_n	(Pb²⁺ mmol:Eu³⁺ mmol)
X=0,00	[Pb(BDC)] _n	1,00: 0,00
X=0,05	Pb _{0,95} Eu _{0,05} (BDC) _n	0,95: 0,05
X=0,10	Pb _{0,90} Eu _{0,10} (BDC) _n	0,90: 0,10
X=0,25	Pb _{0,75} Eu _{0,25} (BDC) _n	0,75: 0,25
X=0,50	Pb _{0,50} Eu _{0,50} (BDC) _n	0,50: 0,50
X=1,00	Eu ₂ (BDC) ₃ (H ₂ O) ₄	0,00: 1,00

4.5. CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS, TÉRMICAS E QUÍMICAS

A difração de raios X de pó (DRX) foi utilizada para analisar a cristalinidade das fases presentes nas amostras. Os difratogramas adquiridos com e sem aquecimento *in situ* foram obtidos na linha de luz D10A – XRD1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS - Campinas, Brasil), Campinas, SP. As medidas foram realizadas com radiação CuK α ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$), utilizando um passo angular de $0,001^\circ$, em uma faixa de varredura de 2θ entre $8 - 50^\circ$. Para que fosse possível realizar as medidas com aquecimento *in situ*, um forno foi acoplado ao difratômetro, e as aquisições dos difratogramas eram realizadas 10 min após a estabilização da temperatura no valor desejado. Os difratogramas adquiridos com aquecimento *in situ* para amostra Eu₂(BDC)₃(H₂O)₄ foram obtidos no laboratório de DRX da Universidade de Aveiro-Portugal utilizando um difratômetro modelo Xpert Pro marca PANalytical. As medidas foram adquiridas em um intervalo de varredura de 2θ entre $8 - 45^\circ$, utilizando um passo angular de $0,01^\circ$.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos polímeros de coordenação heterometálicos sintetizados foram adquiridas em um microscópio Shimadzu SS550. Já a obtenção das imagens de MEV dos compostos $[\text{Pb}(\text{BDC})]_n$ e $\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4$, foram realizadas em um microscópio HITACHI TM 3000. Antes da realização das medidas, as amostras foram preparadas fixando-as sobre fita de carbono e recobertas com um filme fino de ouro.

A análise termogravimétrica (TGA/DTA) foi realizada com o auxílio de uma termobalança modelo TA 60 DTG-60H da marca Shimadzu, com intervalo de temperatura de 25 °C a 800 °C, sob atmosfera de nitrogênio (50 ml min⁻¹) e uma taxa de aquecimento constante de 5 °C min⁻¹.

Para avaliar os grupos funcionais presentes nos materiais foi utilizada a técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), no intervalo de 4000–400 cm⁻¹. Os espectros foram adquiridas à temperatura ambiente em pastilhas de KBr em um espectrofotômetro Brucker - IFS66.

4.6. MEDIDAS DE FOTOLUMINESCÊNCIA E RENDIMENTO QUÂNTICO

Os espectros de emissão e excitação das amostras em estado estacionário a temperatura ambiente a 12 K foram registrados utilizando uma lâmpada pulsada de Hg–Xe, com um monocromador de emissão TRIAX 320 (Fluorolog-3, Horiba Scientific) acoplado a um fotomultiplicador Hamamatsu R928. Os espectros foram obtidos utilizando o modo front face, e tanto os espectros de emissão quanto os de excitação foram corrigidos adequadamente.

Os espectros de emissão foram corrigidos utilizando um espectro típico de correção fornecido pelo fabricante, já os de excitação foram corrigidos usando um detector de fotodiodo de referência. As medidas a 12 K foram obtidas com auxílio de um criostato de ciclo fechado refrigerado a hélio, APD *Cryogenics*-HC2, onde as amostras eram pastilhadas e fixadas no porta-amostra do criostato. As medidas de tempo de vida foram coletadas excitando a amostra em 315 nm e monitorando a emissão na transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$.

As medidas de luminescência realizadas com efeito da temperatura (12-300 K e 300-413 K) foram adquiridas com auxílio de uma resistência de aquecimento, a qual foi posta junto à ponta fria do criostato. A temperatura foi controlada com um controlador de

temperatura APDE 3700 acoplado a um termopar de Cromel-Ouro. Dentro do criostato o vácuo foi mantido em 10^{-5} - 10^{-6} Torr.

Os espectros de emissão resolvidos no tempo foram adquiridos utilizando o equipamento anteriormente citado, com o auxílio de uma lâmpada pulsada de Xe-Hg como fonte de excitação.

As medidas realizadas para avaliar o efeito de vácuo nas propriedades luminescentes foram adquiridas no criostato fechado através de um sistema de vácuo (10^{-2} - 10^{-4} Torr) utilizando uma bomba rotativa e difusora. Durante 4 horas de vácuo os espectros de emissão eram coletados. Após desligar as bombas que mantinham o vácuo também foram realizadas medidas de emissão por um tempo de 4h. Para verificar a reversibilidade do perfil espectral após esses ensaios de vácuo, a amostra foi mantida no criostato e uma medida da amostra (sem efeito de vácuo) foi realizada depois de 48 h desse estudo.

Os rendimentos quânticos absolutos de emissão foram medidos à temperatura ambiente, com um sistema de C9920 - 02 usando um equipamento da Hamamatsu, com uma lâmpada de xenônio de 150 W e esfera de integração. Três medidas foram realizadas para cada amostra, e os valores médios obtidos são relatados. Este método tem uma precisão de 10%.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS, ESTRUTURAIS E FOTOFÍSICAS DOS POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO $Pb_{1-x}Eu_x - BDC$ ($x = 0,00, 0,05, 0,10, 0,25, 0,50$ E $1,00$)

As técnicas de caracterizações dos materiais cada uma com suas peculiaridades foram capazes de identificar as mudanças graduais de fase nas redes cristalinas submetidas à inserção de íons Eu^{3+} . Desse modo, as propriedades estruturais, morfológicas e térmicas foram discutidas em detalhes. Inicialmente foram exploradas as propriedades estruturais dos materiais $Pb_{1-x}Eu_x - BDC$ ($x = 0,00, 0,05, 0,10, 0,25, 0,50$ e $1,00$) com o objetivo de identificar a estrutura desses compostos, bem como as mudanças de fases cristalinas.

Os materiais heterometálicos são isoestruturais ou um misto das fases cristalinas $[Pb(BDC)]_n$ ($x=0,00$) e $Eu_2(BDC)_3(H_2O)_4$ ($x=1,00$), ambas descritas anteriormente na literatura.^{29,34} A estrutura 3D da $[Pb(BDC)]_n$ pertence ao sistema ortorrômbico, com grupo espacial $Pbca$. Cada íon de Pb^{2+} está coordenado a sete átomos de oxigênio ligados aos grupos carboxilatos do ligante H_2BDC desprotonado, figura 5.1 (a). Os modos de coordenação adotados pelos grupos carboxilatos para a este composto são oxo-quelato e ponte bidentado, figura 5.1 (b). A estrutura obtida possui camadas, e estas são ligadas por unidades de BDC^{2-} figura 5.1 (c). Ainda observa-se que não há a presença moléculas de água e a rede cristalina apresenta grupo local de simetria $C3v$.

Por outro lado, as características estruturais do polímero de coordenação $Eu_2(BDC)_3(H_2O)_4$ também foram detalhadas, figura 5.2 (a - c). Essa rede tridimensional exibe uma estrutura onde cada íon Eu^{3+} está coordenado a oito átomos de oxigênio: dois destes átomos pertencem as duas moléculas de água coordenadas e, os outros seis átomos de oxigênio, estão ligados aos ânions BDC .

Cada átomo de európio é coordenado no modo monodentado, e a rede se estende numa estrutura condensada 3D. Este polímero de coordenação cristaliza-se no sistema triclinico, com grupo espacial e simetria pseudo C_4 . Os polímeros de coordenação $[Pb(BDC)]_n$ e $Eu_2(BDC)_3(H_2O)_4$ exibem diferentes redes, uma vez que apresentam número de coordenação, simetria, sistema cristalino e grupo espacial distintos. Além disso, a estrutura contendo íon európio possui duas moléculas de água de coordenação.

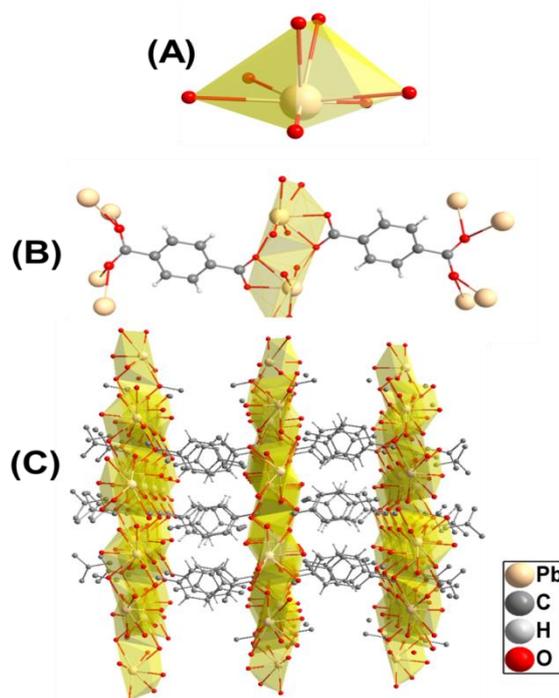


Figura 5.1. (A) Unidade Assimétrica e representação do ambiente de coordenação ao redor do ligante, (B) Poliedro de Coordenação dos íons Pb^{2+} e (C) Estrutura do $[\text{Pb}(\text{BDC})]_n$ ao longo do eixo a.

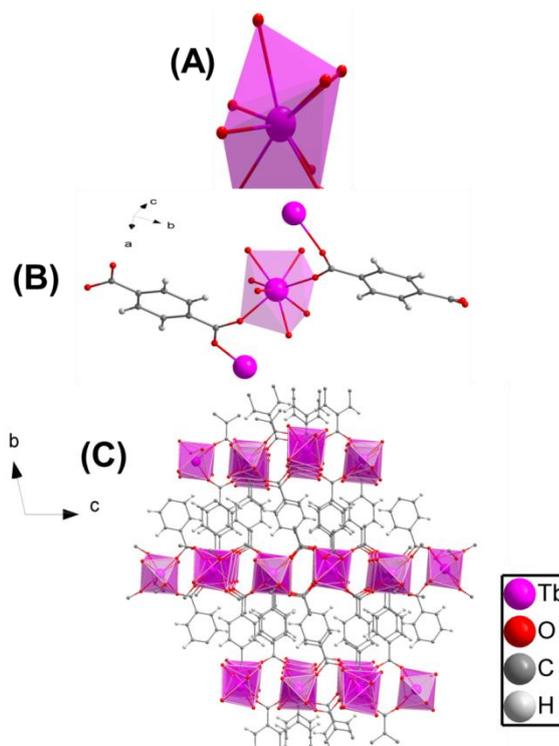


Figura 5.2. (A) Unidade Assimétrica e representação do ambiente de coordenação ao redor do ligante, (B) Poliedro de Coordenação dos íons Tb^{3+} e (C) Estrutura da $\text{Tb}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ ao longo do eixo a.

As medidas de difração de raios X (DRX) de pó permitiram identificar que os compostos $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x - \text{BDC}$ ($x = 0,00, 0,05, 0,10, 0,25, 0,50$ e $1,00$) são cristalinos, bem como acompanhar as mudanças estruturais devido às diferentes relações molares dos íons (Pb^{2+} e Eu^{3+}), figura 5.3. Os polímeros de coordenação ($x = 0,00, 0,05$ e $0,10$) são isoestruturais ao $[\text{Pb}(\text{BDC})]_n$ relatado por Li e colaboradores apresentando boa correlação tanto no que se refere à posição dos picos de difração quanto às suas intensidades relativas.³⁴

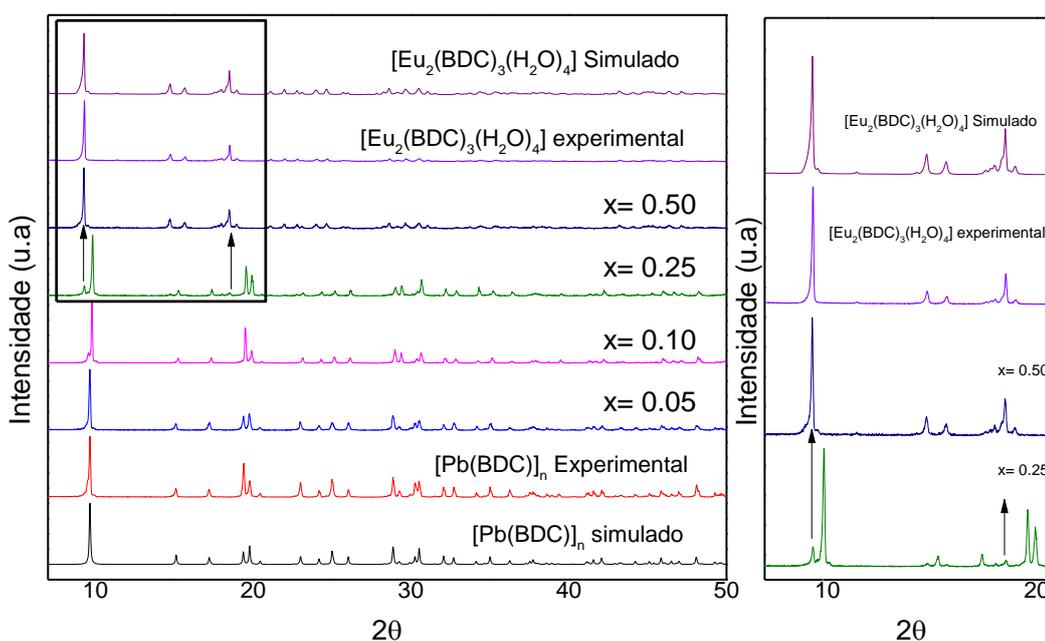


Figura 5.3. Difratoformas de raios X adquiridos a temperatura ambiente do padrão de pó teórico do $[\text{Pb}(\text{BDC})]_n$ (A), experimental $[\text{Pb}(\text{BDC})]_n$ ($x=0,00$) (B), $x=0,05$ (C), $x=0,10$ (D), $x=0,25$ (E), $x=0,50$ (F), experimental $\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ ($x=1,00$) (G), teórico do $\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ (H). Obs: As intensidades foram normalizadas e posteriormente os valores foram plotados em unidades arbitrárias.

Para $x=0,25$ é possível notar que o perfil gráfico é similar ao da fase descrita anteriormente ($[\text{Pb}(\text{BDC})]_n$), mas picos sinuosos de uma outra fase podem ser identificados (seta em preto) para o $\text{Pb}_{0,75}\text{Eu}_{0,25} - \text{BDC}$. A estrutura $(\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4)$ foi descrita em alguns trabalhos da literatura, e os compostos $x = 0,50$ e $1,00$ são isoestruturais a essa fase cristalina.^{29,30}

A formação da estrutura $\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ pode ser possível devido aos átomos de oxigênio dos grupos carboxilatos do ligante funcionarem como único átomo doador, provocando uma competição entre os centros metálicos, de maneira que metais mais duros ligam-se preferencialmente aos átomos de oxigênio, neste caso aos íons Eu^{3+} . Na síntese de polímeros de coordenação heterometálicos, normalmente utiliza-se ligantes polifuncionais

contendo sítios de coordenação com diferentes graus de dureza, a exemplo de ligantes orgânicos que contêm átomos doadores como o nitrogênio e o oxigênio, uma vez que os átomos terão afinidades diferentes por esses grupos.⁹⁰

Todavia, neste trabalho a síntese dos compostos contendo mais de um tipo de íon metálico foi realizada utilizando apenas o ligante BDC com um único tipo de átomo doador (oxigênio). Esse tipo de procedimento é exemplo raro na literatura, isto porque, a competição dos íons metálicos pela coordenação de um único tipo de átomo doador do ligante pode induzir a formação de compostos multifásicos. Nesse sentido, pequenas quantidades de íons európio substituem os íons de Pb^{2+} na rede, e à medida que a quantidade de Eu^{3+} aumenta, há à formação de compostos contendo diferentes estruturas cristalinas ou uma nova fase.

As propriedades morfológicas dos polímeros de coordenação sintetizados também foram analisadas, figura 5.4. As medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) corroboram com as análises de difração de raios X quanto ao surgimento de uma nova fase pela inserção de íons európio na rede cristalina. De forma geral, os cristais apresentam forma hexagonal para $x \leq 0,10$, figura 5.4 (A, B e C), sugerindo que a morfologia dos cristais não é afetada pela quantidade de íons európio que constitui esses polímeros de coordenação. Embora para $x = 0,10$ nota-se uma presença muito pequena de outra morfologia. Por outro lado, quando a razão de európio aumenta na estrutura ($x \geq 0,25$), nota-se a presença de cristais esfoliados relativos à fase $\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4$, figura 5.4 (D, E, F e G).

Para avaliar aspectos estruturais dos polímeros de coordenação sintetizados, a análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) também foi realizada. Os espectros de infravermelho do ligante tereftálico dissódico (Na_2BDC), bem como dos compostos $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x - \text{BDC}$ ($x = 0,00, 0,05, 0,10, 0,25, 0,50$ e $1,00$) foram medidos no intervalo de $4000-400 \text{ cm}^{-1}$, figura 5.5.

Os perfis vibracionais dos polímeros de coordenação exibem resultados que estão de acordo com o surgimento de uma nova fase hidratada, em que nota-se o gradual aparecimento de uma banda que compreende uma faixa de $3700-3000 \text{ cm}^{-1}$ (circulo em verde). Esta por sua vez está associada aos estiramentos do grupo $\nu(\text{O}-\text{H})$ das carboxilas do ligante BDC desprotonado, e das ligações O-H das moléculas de água coordenadas da nova fase ($\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4$).

O espectro do ligante disódio benzeno- 1,4-dicarboxilato (Na_2BDC) exhibe bandas características em 1506 e 1561 cm^{-1} atribuídas às vibrações assimétricas $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$, e em 1363 e 1383 cm^{-1} para os modos vibracionais simétricos $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$. A tabela 4.2 apresenta os

valores dessas vibrações para os polímeros de coordenação ($\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x - \text{BDC}$ ($x = 0,00, 0,05, 0,10, 0,25, 0,50$ e $1,00$)).^{34,91}

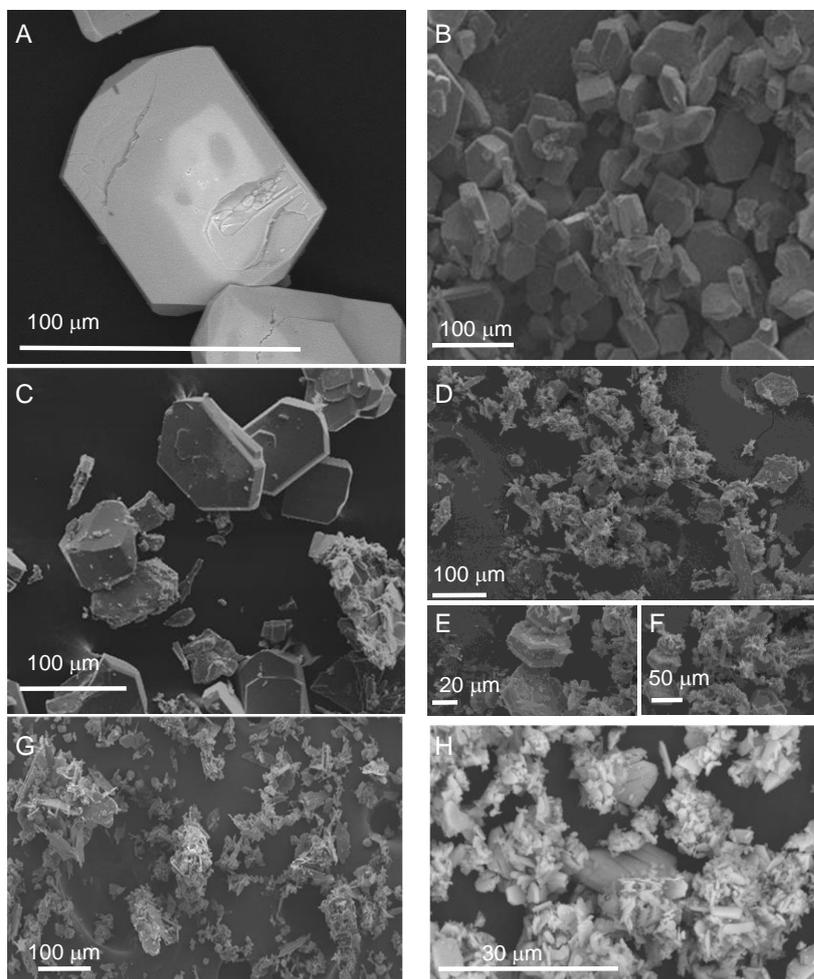


Figura 5.4. Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos compostos $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x - \text{BDC}$ (A) $[\text{Pb}(\text{BDC})]_n$, (B) $x=0,05$, (C) $x=0,10$, (D-F) $x=0,25$, (G) $x=0,50$ (H) $[\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4]$.

A desprotonação completa dos grupos carboxila dos materiais podem estar relacionado ao fato da não observação das bandas entre $1680-1715 \text{ cm}^{-1}$ para os polímeros de coordenação sintetizados. A banda em 1561 cm^{-1} relativa ao estiramento $\nu(\text{C}=\text{O})$ sofre variação nos espectros de FT-IR dos polímeros de coordenação. Normalmente quando íons metálicos coordenam-se ao ligante, esse estiramento exibe deslocamento para menores valores de energia devido à diminuição da força de ligação da carbonila. Para as estruturas $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x - \text{BDC}$ ($x = 0,00, 0,05, 0,10$) o estiramento $\nu(\text{C}=\text{O})$ apresenta um valor de 1517 cm^{-1} . Por outro lado, para os polímeros de coordenação contendo maior quantidade de európio ($x = 0,25, 0,50$ e $1,00$) esse valor é de 1537 cm^{-1} .

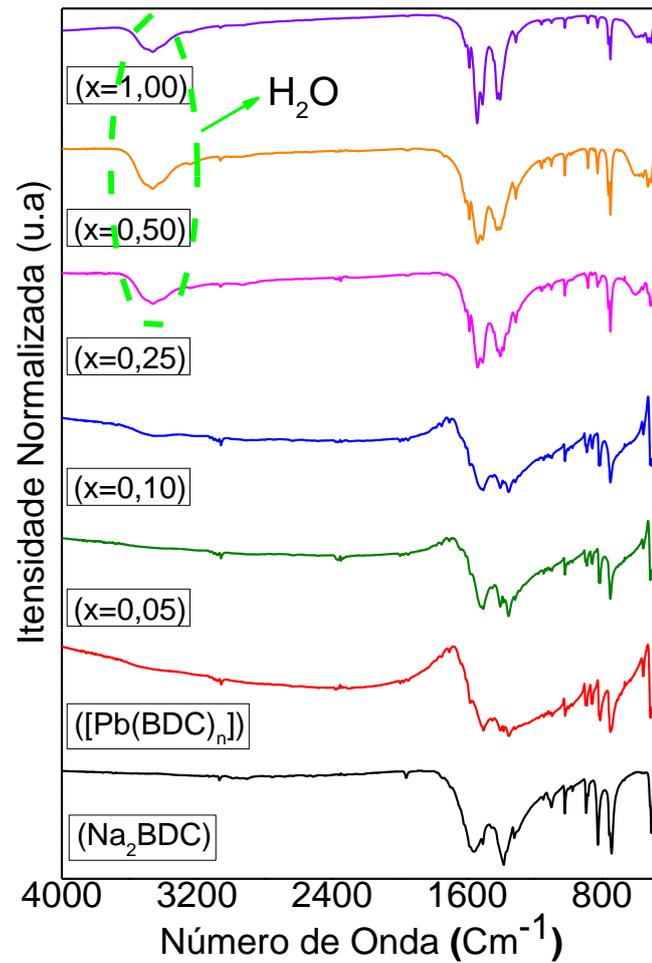


Figura 5.5. Espectro de absorção de infravermelho do ligante (Na_2BDC) e dos compostos $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{-BDC}$ ($x = 0,00, 0,05, 0,10, 0,25, 0,50$ e $1,00$).

Tabela 4. 2. Vibrações assimétricas $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$, e simétricas $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ dos polímeros de coordenação.

$\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{-BDC}$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-) \text{ cm}^{-1}$
$x=0,00$	1384/1403	1501/1517
$x=0,05$	1382/1402	1503/1517
	1382/1402	1504/1517
$x=0,10$		
$x=0,25$	1385/1402	1507/1537
$x=0,50$	1422/1404	1506/1537
$x=1,00$	1404/1419	1507/1537

A estabilidade térmica dos materiais contendo diferentes razões molares de Pb^{2+} e Eu^{3+} ($\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x - \text{BDC}$ ($x = 0,00, 0,05, 0,10, 0,25, 0,50$ e $1,00$)) também foi investigada, figura 5.6. A análise termogravimétrica revelou que os polímeros de coordenação que exibem a mesma estrutura cristalina exibiam perfis térmicos similares. A estabilidade térmica dos compostos diminuía à medida que a quantidade de európio aumentava na rede, onde se notam valores de massas residuais menores, tabela 4.3. O perfil da perda de massa para $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x - \text{BDC}$ ($0,00, 0,05$ e $0,10$) são similares: Não apresentam nenhum evento térmico antes dos 400°C , e após essa temperatura há a decomposição da fase orgânica. A curva de perda de massa para amostra $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x - \text{BDC}$ ($x= 0,25$) apresenta um evento térmico sinuoso em aproximadamente 120°C relacionado a perda de água coordenada da fase $\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4$, presente nesta amostra

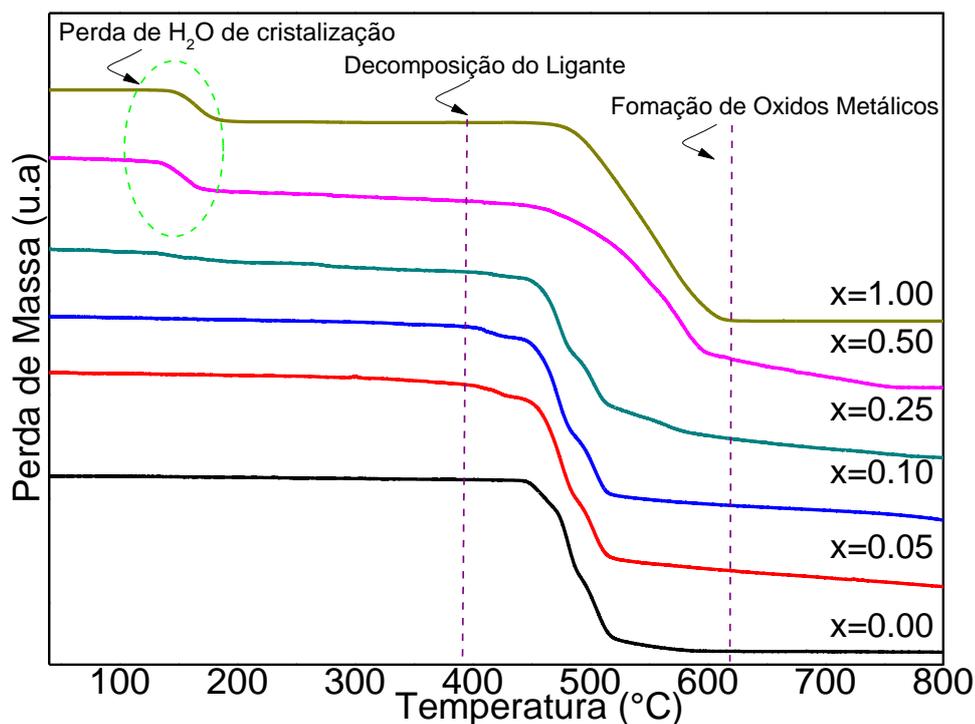


Figura 5.6. Curvas de TGA dos polímeros de coordenação ($\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x - \text{BDC}$ ($x = 0,00, 0,05, 0,10, 0,25, 0,50$ e $1,00$)).

Para os compostos $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x - \text{BDC}$ ($x= 0,50$) e $\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ os processos de perda de massa também são similares, apresentando um evento térmico em aproximadamente 120°C , relativo à perda das moléculas de água coordenadas nas estruturas, e um outro após 400°C relacionada à decomposição do ligante orgânico. A perda de água para amostra Pb_{1-x}

$x\text{Eu}_x - \text{BDC}$ ($x = 0,25$) é menor (3,80 %) do que as encontradas para $x=0,50$ e $1,00$ ($\approx 8,00$) devido a uma menor quantidade da fase hidratada na estrutura. Todos os compostos têm como produto residual os óxidos metálicos.

Tabela 4. 3. Perda de massa relativa aos eventos térmicos dos polímeros de coordenação.

Pb_{1-x}Eu_x – BDC	Perda de H₂O (%)	Massa Residual (%)
x=0,00	-	58,92
x=0,05	-	60,57
	-	58,43
x=0,10		
x=0,25	3,80	50,62
x=0,50	8,57	37,15
x=1,00	8,00	42,80

De forma geral os compostos $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x - \text{BDC}$ ($x = 0,00, 0,05, 0,10, 0,25, 0,50$ e $1,00$) apresentaram boa estabilidade térmica. A influência da temperatura nas características estruturais dos materiais também foram investigadas por medidas de difração de raios X com aquecimento in situ, figuras 5.7 - 5.12. Os polímeros de coordenação são cristalinos como demonstrado pela ordem ao longo alcance, e a estabilidade estrutural frente as variações térmicas são distintas para as fases em estudo. De modo geral para $x \leq 0,25$ observa-se que a estrutura é estável até 160°C , e após essa temperatura o padrão de difração é compatível com a formação de óxidos metálicos.

Os polímeros de coordenação $\text{Pb}_{0,50}\text{Eu}_{0,50}(\text{BDC})_n$ e $\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ apresentam em 160°C deslocamentos e desaparecimentos de alguns picos, sugerindo alterações estruturais provocada pela saída das moléculas de água coordenadas ao európio. Para esses compostos, o perfil espectral resultante pode ser atribuído também a formação de óxidos dos centros metálicos. Assim, à medida que a quantidade de európio aumenta na rede cristalina a estabilidade estrutural frente à temperatura diminui, possivelmente devido ao surgimento de uma nova fase hidratada.

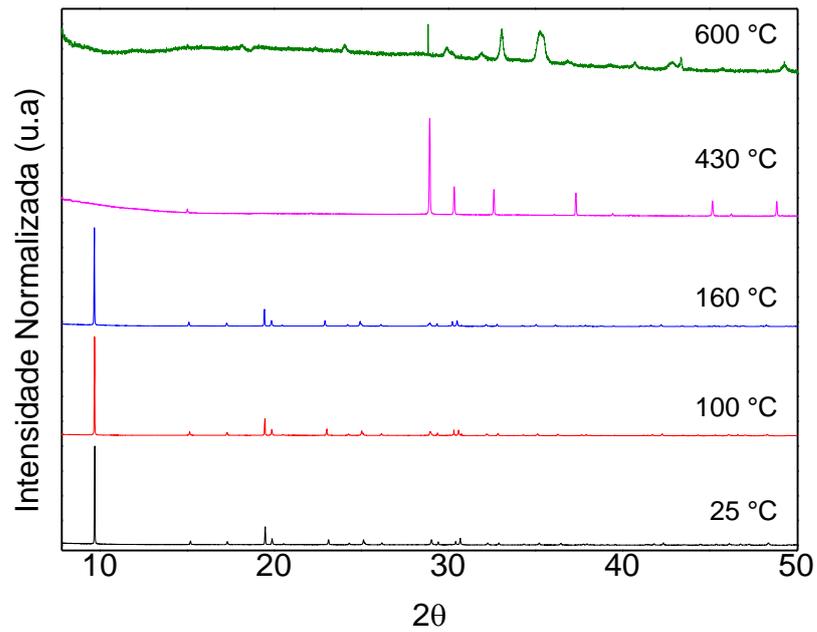


Figura 5.7. Difratomogramas de raios X de pó do $[\text{Pb}(\text{BDC})]_n$ submetido a aquecimento in situ nas temperaturas de 25, 100, 160, 430 e 600 °C.

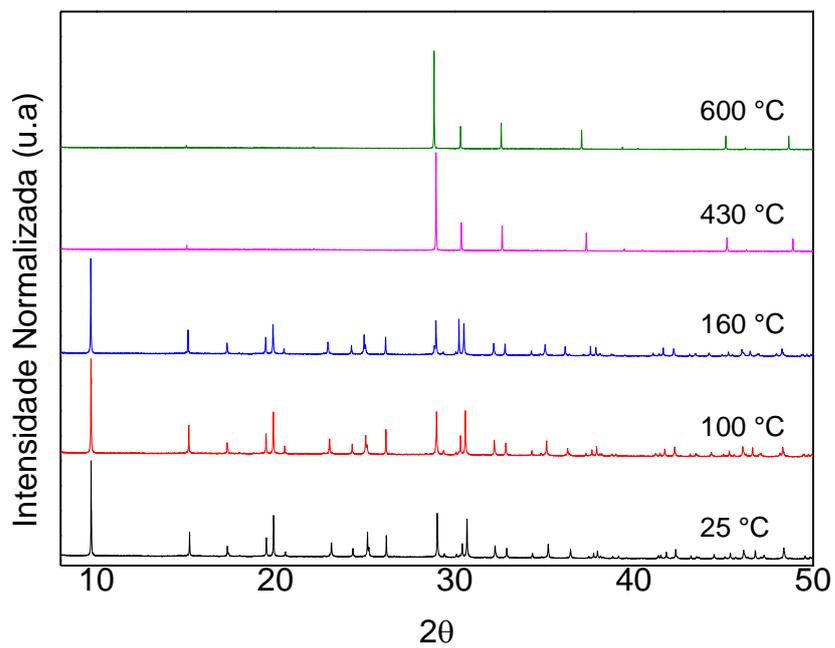


Figura 5.8. Difratomogramas de raios X de pó do $\text{Pb}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{BDC})_n$ submetido a aquecimento in situ nas temperaturas de 25, 100, 160, 430 e 600 °C.

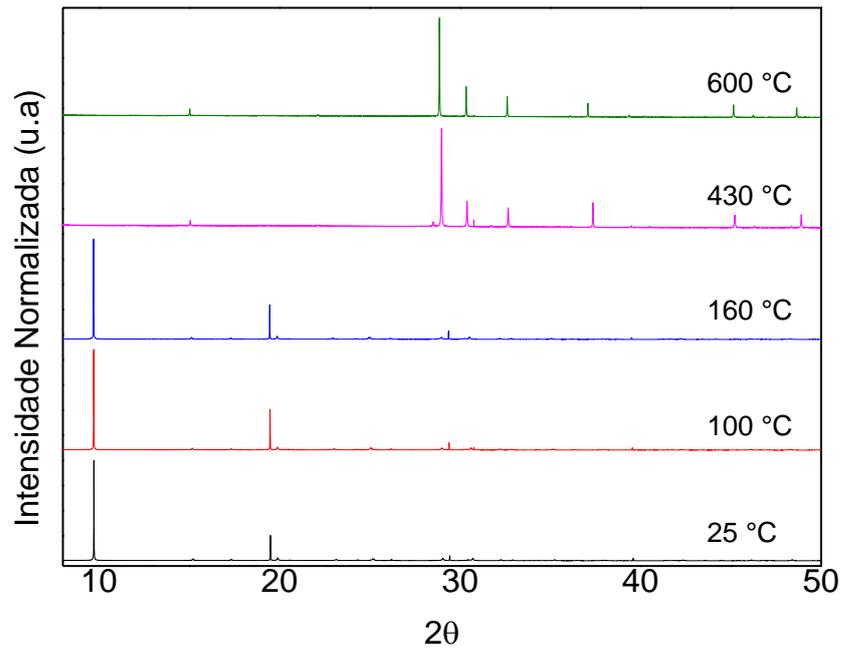


Figura 5.9. Difratogramas de raios X de pó do $\text{Pb}_{0.90}\text{Eu}_{0.10}(\text{BDC})_n$ submetido a aquecimento in situ nas temperaturas de 25, 100, 160, 430 e 600 °C.

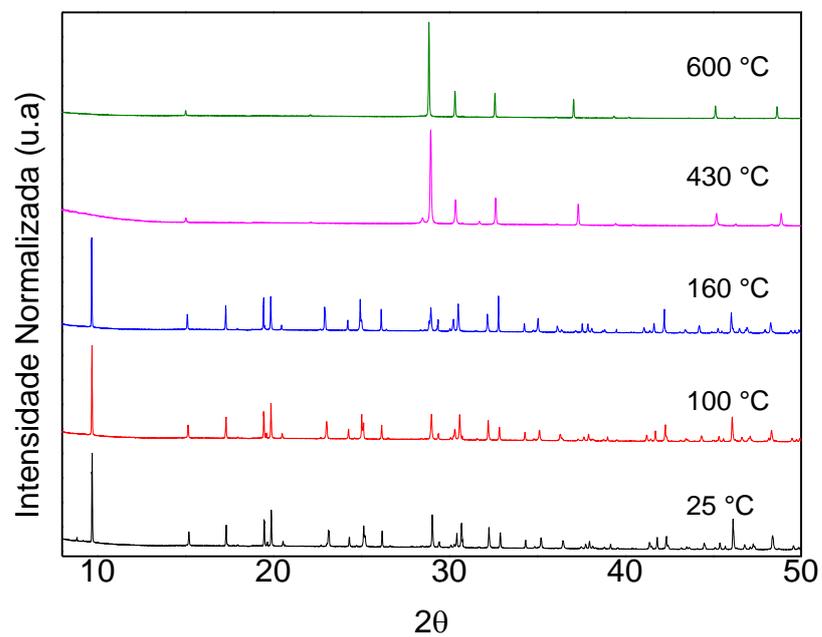


Figura 5.10. Difratogramas de raios X de pó do $\text{Pb}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}(\text{BDC})_n$ submetido a aquecimento in situ nas temperaturas de 25, 100, 160, 430 e 600 °C.

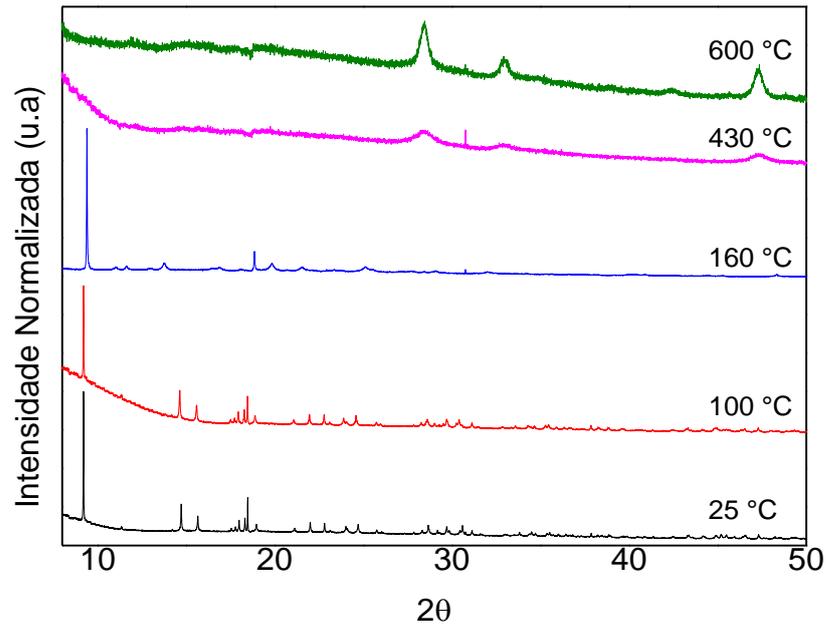


Figura 5.11. Difratoformas de raios X de pó do $\text{Pb}_{0,50}\text{Eu}_{0,50}(\text{BDC})_n$ submetido a aquecimento in situ nas temperaturas de 25, 100, 160, 430 e 600 °C.

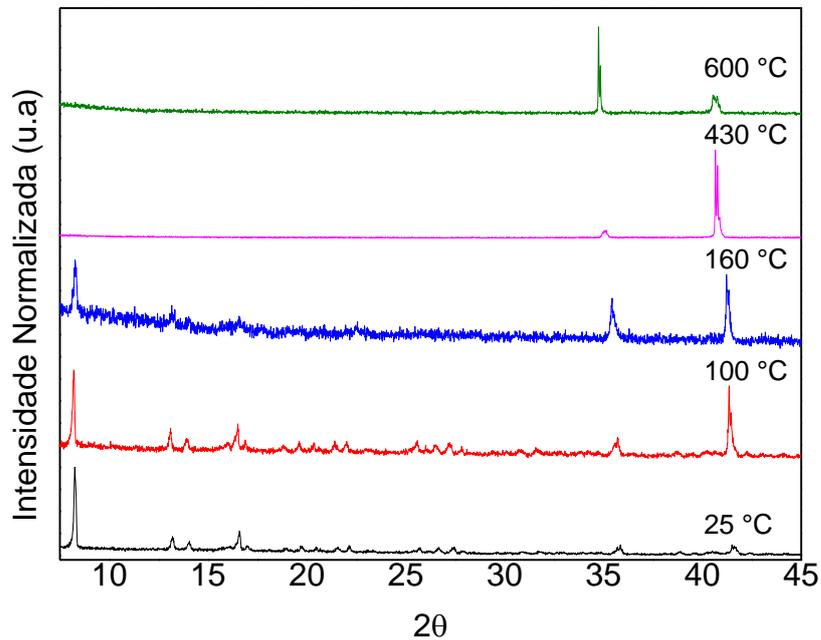


Figura 5.12. Difratoformas de raios X de pó do $\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ submetido a aquecimento in situ nas temperaturas de 25, 100, 160, 430 e 600 °C.

Uma vez que as propriedades estruturais, morfológicas e térmicas foram detalhadas e discutidas, as características fotofísicas desses materiais também serão abordadas. A princípio serão detalhadas as propriedades luminescentes do $[\text{Pb}(\text{BDC})]_n$, e na sequência dos compostos

contendo íons európio. Na figura 5.13 estão apresentados os espectros de emissão do ligante Na_2BDC e do polímero de coordenação $[\text{Pb}(\text{BDC})]_n$.

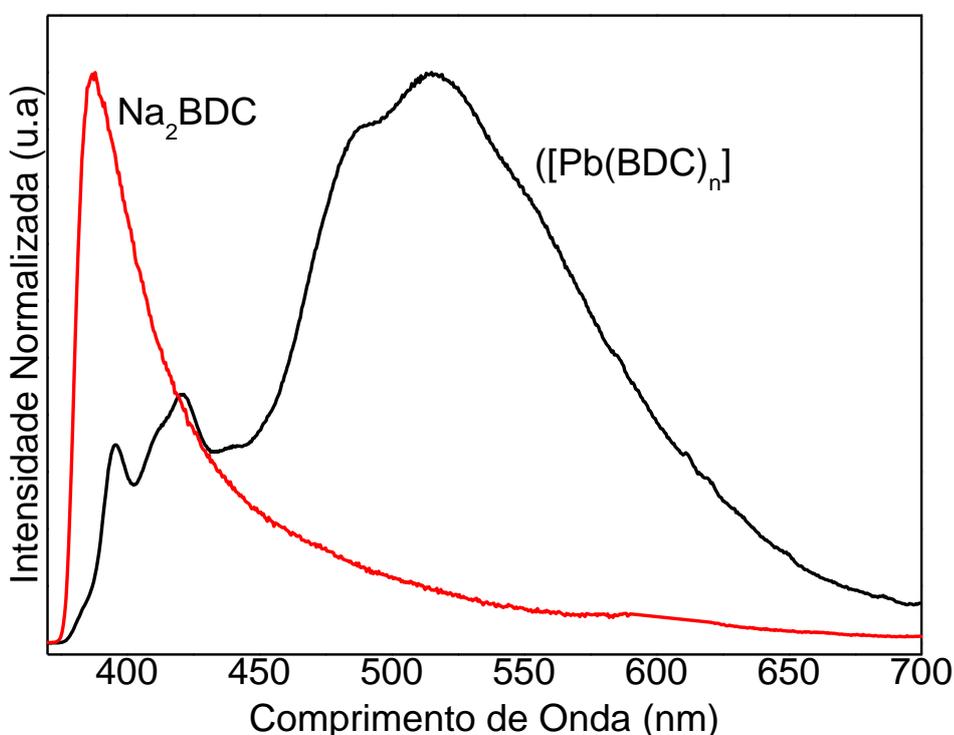


Figura 5.13. Espectros de Emissão (300 K) do Na_2BDC (excitado em 308 nm) e $[\text{Pb}(\text{BDC})]_n$ (excitado em 315 nm).

O ligante (Na_2BDC) exibe uma banda de emissão centrada em 388 nm, provavelmente associado com a transição intraligante $\pi \rightarrow \pi^*$.⁹² Já para o $[\text{Pb}(\text{BDC})]_n$ o espectro de emissão exibe três componentes centradas em 396, 420 e 512 nm. A banda larga (FWHM = 109,2 nm) para o polímero de coordenação de maior intensidade exibe um pronunciado deslocamento (124 nm) para o vermelho em relação ao ligante livre. O desvio observado está diretamente relacionado ao efeito do metal pesado induzido pelos íons de Pb^{2+} , o qual aumenta o acoplamento spin-órbita que favorece as transições intersistemas singleto-triplete possibilitando a fosforescência.⁶³

Uma vez que o nível tripleto (T_1) do ligante é populado, e levando em consideração as regras de seleção, é possível que haja uma transferência de energia do T_1 do Na_2BDC para estados do Pb^{2+} de mais baixa energia (3P_1), e então um decaimento radiativo para o estado fundamental do metal ocorre, resultando numa fosforescência centrada no Pb^{2+} . O efeito do metal pesado é de certa forma “transmitido” para o ligante, e como consequência os tempos

de vida relativos aos níveis tripleto diminuem, e assim uma fosforescência a temperatura ambiente é observada. As emissões com picos estreitos em 396 e 420 nm do $[\text{Pb}(\text{BDC})]_n$ podem ser atribuídas a transições $s \rightarrow p$ do chumbo.

Com o objetivo de aprofundar a caracterização da luminescência em estado estacionário, os espectros de excitação e emissão foram monitorados em diferentes comprimentos de onda, figuras 5.14 e 5.15, respectivamente.

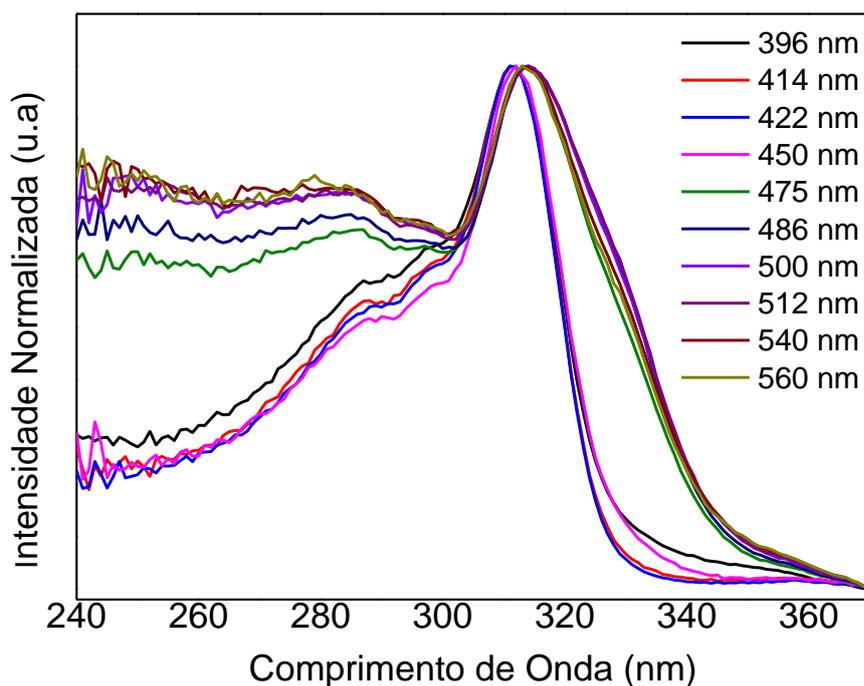


Figura 5.14. Espectros de Excitação (300 K) do $[\text{Pb}(\text{BDC})]_n$ para diferentes comprimentos de onda de monitorização 396 – 560 nm.

A figura 5.14 exibe os espectros de excitação para o polímero de coordenação $[\text{Pb}(\text{BDC})]_n$ a temperatura ambiente, monitorados ao longo da banda de emissão em uma faixa de 396 à 560 nm. Os espectros de excitação apresentam uma banda larga entre 240 e 370 nm. As posições da banda de maior intensidade são dependentes do comprimento de onda de monitorização, quando a energia de monitorização diminui, o máximo da intensidade, desloca-se para maiores comprimento de onda de 311 para 315 nm.

O perfil gráfico de excitação é diferente quando a monitorização localiza-se nas duas regiões de emissão em 396 – 422 nm e 450 – 560 nm, sugerindo a existência de dois tipos de mecanismos de emissão, os quais já foram mencionados acima. A emissão do polímero de coordenação de forma geral não é dependente do comprimento de onda de excitação utilizado

(250 – 330 nm), figura 5.15. As mudanças mais significativas ocorrem para as componentes em 396 e 422 nm, sendo que para $\lambda_{exc}= 330$ nm a intensidade de emissão para essas bandas diminui. Tal fato é condizente com o espectro de excitação acima, uma vez que monitorando a emissão em 396 e 422 nm a intensidade da banda de excitação em 330 nm é praticamente zero.

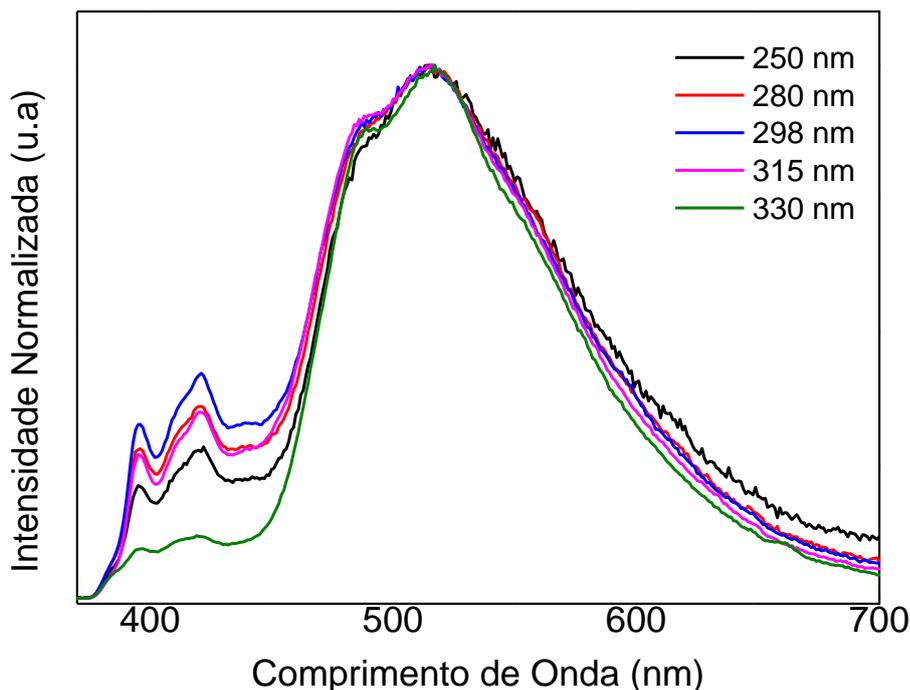


Figura 5.15. Espectros de Emissão (300 K) do $[Pb(BDC)_n]$ para diferentes comprimentos de onda de excitação 250 – 330 nm.

Os espectros de excitação também foram medidos à baixa temperatura (12 K), monitorando a emissão na faixa de 396 a 512 nm, figura 5.16. Os resultados encontrados foram similares aos obtidos à temperatura ambiente (300 K). De modo geral, o espectro de excitação à baixa temperatura apresenta uma banda larga com duas componentes, uma centrada em 285, e outra que exibe um sinuoso deslocamento (2 nm) de 304 nm (monitorização da emissão em 396 – 454 nm) para 306 nm (monitorização da emissão em 500 e 512 nm).

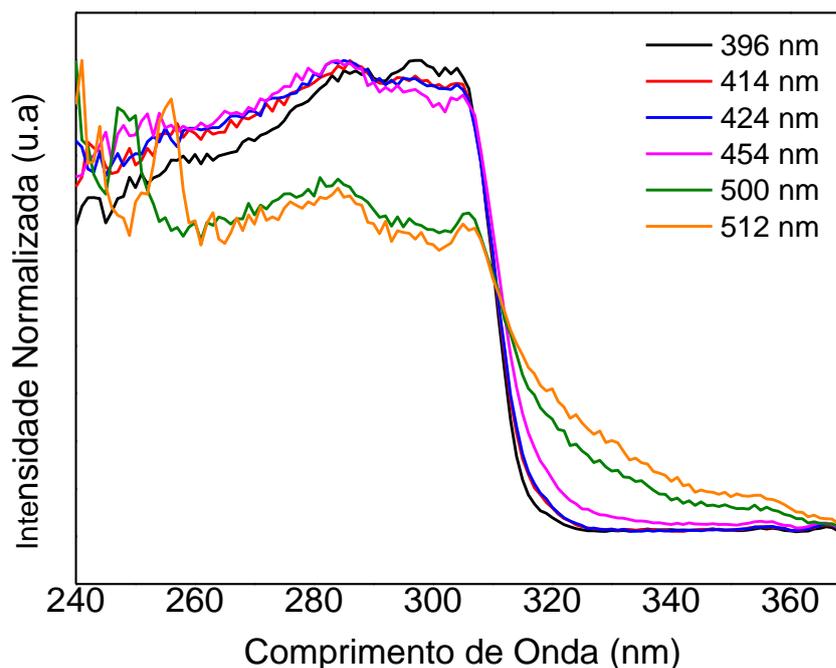


Figura 5.16. Espectros de Excitação (12 K) do $[\text{Pb}(\text{BDC})]_n$ para diferentes comprimentos de onda de monitorização 396 – 512 nm.

Espectros de emissão a baixa temperatura variando o comprimento de onda de excitação também foram medidos, figura 5.17. Enquanto que na temperatura ambiente não era observado deslocamentos ou surgimento de picos frente a diferentes comprimentos de onda de excitação, em baixas temperaturas, novas componentes são observadas ao longo da banda larga, exibindo um máximo de emissão centrado em 424 nm. Quando o polímero de coordenação é excitado em comprimentos de ondas maiores (312 – 320 nm) é observado um deslocamento considerável para o vermelho, além de um aumento no valor de FWHM de 88,08 nm ($\lambda_{\text{exc}}=250$ nm) para 139,52 nm ($\lambda_{\text{exc}}=320$ nm). Este comportamento pode estar relacionado a regiões de excitação que promovem a população de diferentes estados de energia.

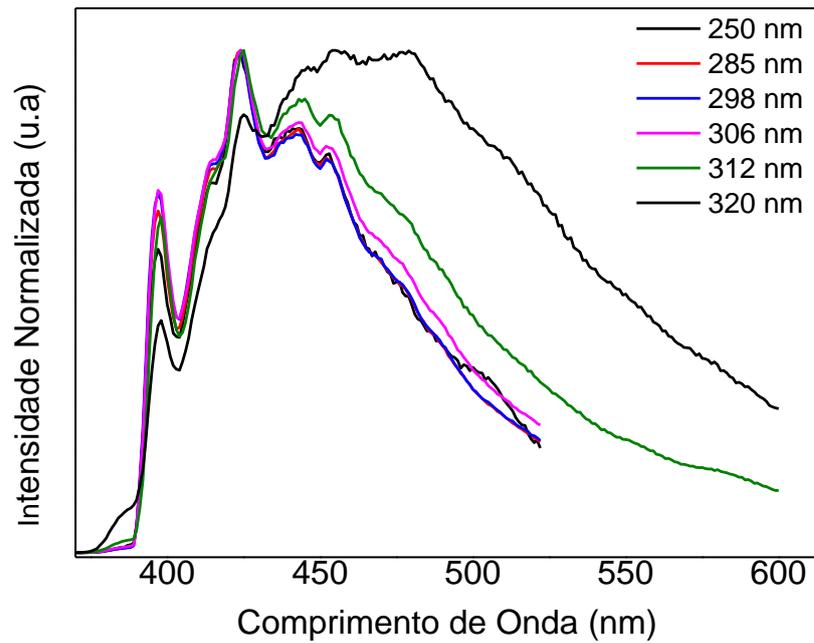


Figura 5.17. Espectros de Emissão (12 K) do $[\text{Pb}(\text{BDC})_n]$ para diferentes comprimentos de onda de excitação 250 – 320 nm.

A curva de decaimento de emissão do polímero de coordenação $[\text{Pb}(\text{BDC})_n]$ apresentou um perfil não-exponencial, figura 5.18.

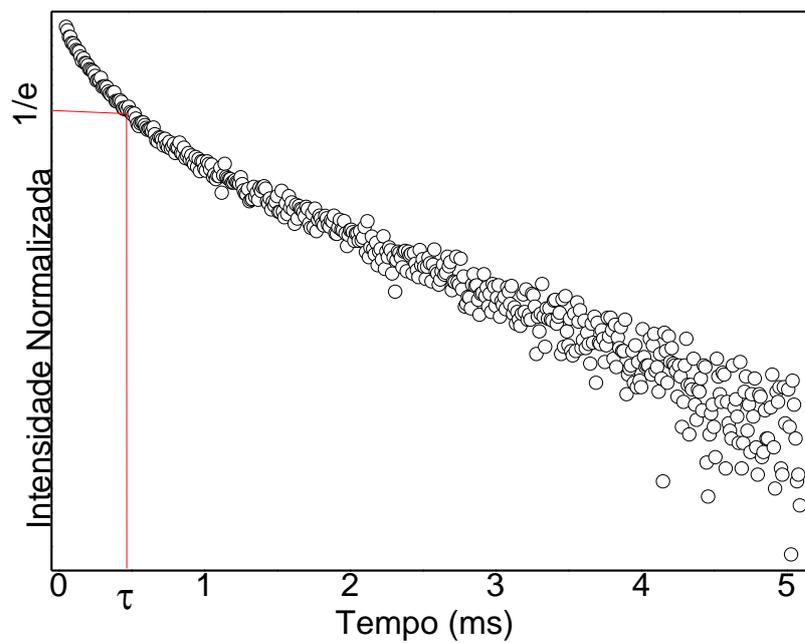


Figura 5.18. Curva de decaimento de emissão do $[\text{Pb}(\text{BDC})_n]$ excitado em 328 nm, monitorando a emissão em 512 nm (300 K).

O tempo de vida médio (τ_{av}), o qual pode ser definido como o intervalo de tempo necessário para que a intensidade do máximo de emissão seja reduzida em $\frac{1}{e}$ da intensidade máxima, exibiu um valor de $455 \pm 0,25 \times 10^{-3}$ s. Este por sua vez é compatível com o tempo de decaimento típico associado com estados tripleto do ligante, os quais normalmente estão na ordem dos milissegundos e segundos, maiores do que aqueles encontrados para emissões via estados singletos. Isto porque, o elétron que se encontra no estado tripleto excitado possui a mesma orientação do elétron no estado fundamental.

A figura 5.19 exhibe os espectros de emissão para o polímero de coordenação $[\text{Pb}(\text{BDC})]_n$ no estado estacionário e com atraso temporal. Todos os espectros foram adquiridos a temperatura ambiente ($\lambda_{exc}=315$ nm) com atraso inicial (SD) de 0,05 (para evitar detecção do pulso de excitação) e um valor máximo de 3,0 ms. Para ambos os valores de SD, os espectros exibem a mesma banda centrada em 500 nm, o que sugere mecanismos de emissão de mesma origem e escala temporal. O desaparecimento das bandas de menor intensidade em 396 e 420 nm (SD= 0,05 e 3,0 ms), é atribuído a uma transição associado a um estado eletrônico excitado de baixo tempo de vida (Fluorescência).

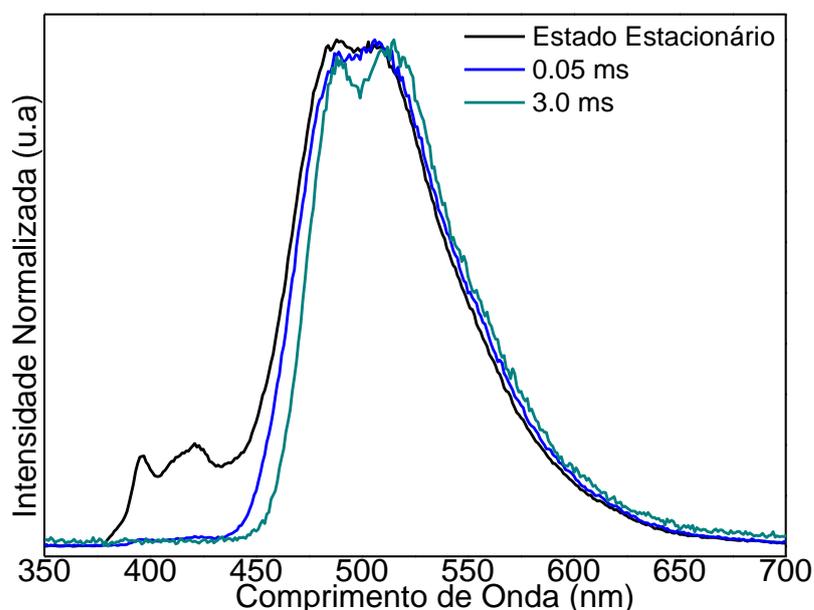


Figura 5.19. Espectros de emissão resolvido no tempo (300 k) sob excitação em 315 nm com SD=0,05 e 3,0 ms.

O rendimento quântico da emissão (q) o qual estabelece uma razão entre o número de fótons emitidos e absorvidos, foi determinado para o polímero de coordenação $[\text{Pb}(\text{BDC})]_n$. O rendimento quântico encontrado foi de 42% ($\lambda_{\text{exc}}=328$ nm). Este valor é relativamente elevado quando comparados ao encontrados para outros polímeros de coordenação a base de chumbo (20 %).⁹³

Características como raio atômico elevado, número de coordenação flexível com ligantes orgânicos (2-10), a presença de um par de elétrons livres (ns^2np^0) permite o desenvolvimento de uma gama de materiais com propriedades diversas. Além disso, a possibilidade de transferência de energia do ligante para metal, e transições centradas no chumbo envolvendo os orbitais s e p desses íons, associadas às emissões características dos íons lantanídeos forneceram propriedades luminescentes únicas que permitiram estudar detalhadamente excitação seletiva, bem como desenvolver materiais com rendimentos quânticos expressivos. Nesse sentido, o chumbo mostrou-se como um bom candidato na síntese de sistemas heterometálicos contendo íons lantanídeos.

Adicionalmente, o estudo desses sistemas na área de espectroscopia é raro, e até o momento apenas um trabalho foi realizado especificamente nesse sentido. O diferencial da pesquisa relatada por Pan e colaboradores ao desenvolvido nesta tese é que aqui foi realizado um estudo espectroscópico detalhado de polímeros de coordenação baseados em íons de chumbo e európio.⁹ Além disso, a utilização de um ligante com um único átomo doador e diferentes proporções molares dos centros metálicos faz deste um trabalho singular em relação ao descrito na literatura.

As características fotofísicas desses materiais como excitação/emissão, tempo de vida, rendimento quântico, medidas resolvida no tempo, excitação seletiva e por fim um estudo do efeito da temperatura nas propriedades luminescentes para o polímero de coordenação $\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ foi explorado. A dependência das propriedades luminescentes frente às diferentes proporções molares dos íons Pb^{2+} e Eu^{3+} foram investigadas. A figura 5.20 exibe o espectro de excitação dos compostos $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{BDC})_n$ ($x= 0,05, 0,10, 0,25, 0,50$ e $1,00$), a temperatura ambiente, adquiridos em um intervalo de 250-500 nm, monitorando a emissão na transição do $\text{Eu}^{3+} {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ em 615 nm.

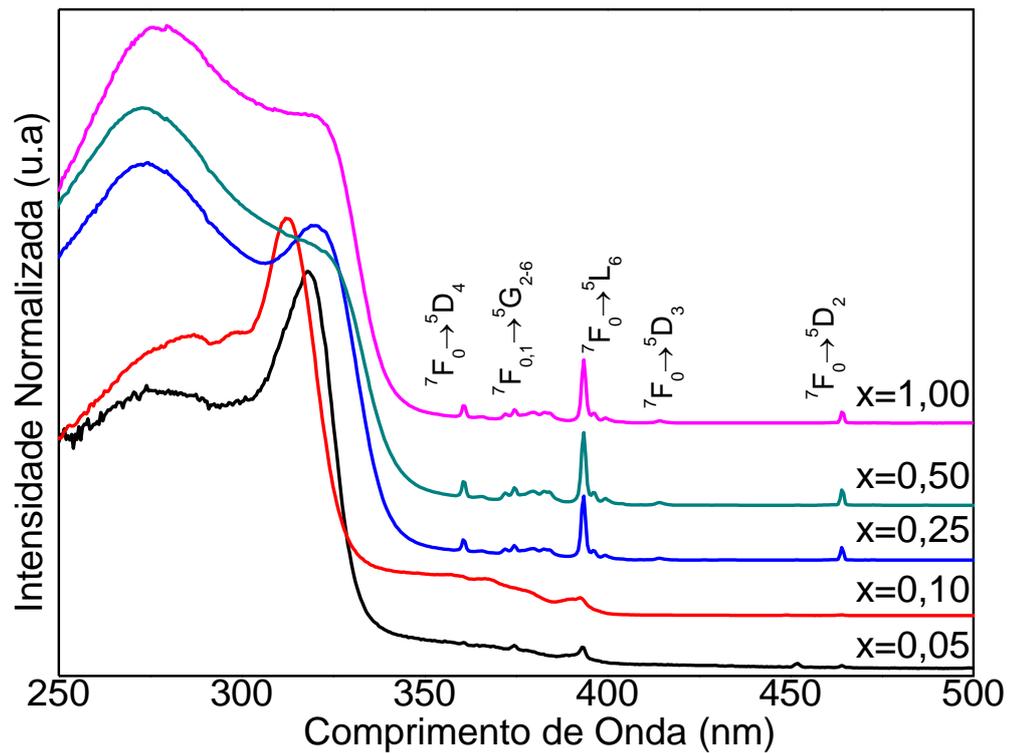


Figura 5.20. Espectro de excitação (300 K) dos compostos $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{BDC})_n$ ($x = 0,05, 0,10, 0,25, 0,50$ e $1,00$) monitorando a emissão em 615 nm.

Além das mudanças nas intensidades relativas, os espectros se assemelham ao do $\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ ($x=1,00$), exibindo uma banda larga de absorção características dos estados excitados do ligante, e uma série de transições intraconfiguracionais $4f^6$ típicas do Eu^{3+} entre os estados $F_{0,1}$ e os níveis excitados $^5D_{4-1}$, $^5G_{2-6}$ e 5L_6 . A banda larga é formada por duas componentes centradas em 280 nm, e outra cuja posição depende da quantidade de Eu^{3+} , podendo ser visualizada em 312 nm para $0,05 \leq x \leq 0,25$ e 322 nm para $0,25 \leq x \leq 1,00$.

Para $x = 0,25$ os espectros de excitação dependem do comprimento de onda de monitorização, sendo observado um desvio para o vermelho de 312 nm para 322 nm, quando a emissão é monitorada na transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ em 578 nm e 579 nm, respectivamente, figura 5.21. Tal observação indica que os íons Eu^{3+} ocupam neste material dois ambientes químicos.

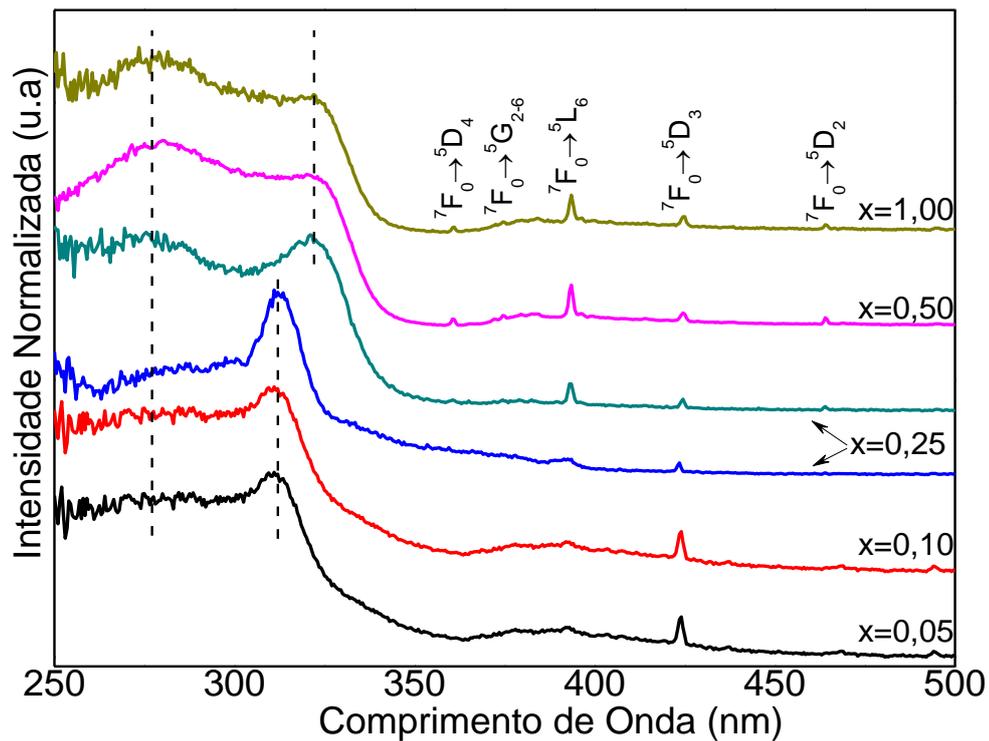


Figura 5.21. Espectro de excitação (300 K) dos compostos $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{BDC})_n$ ($x = 0,05, 0,10, 0,25, 0,50$ e $1,00$) monitorando a emissão em 578 nm ($x = 0,05, 0,10, 0,25$ (azul)) e 579 nm ($x = 0,25$ (verde), $0,50, 1,00$). As linhas verticais indicam as componentes centradas em 280 nm , 312 nm e 322 nm .

Independentemente da quantidade Eu^{3+} , a intensidade relativa da emissão relacionada ao ligante é mais intensa tornando o processo de sensibilização através do ligante mais eficiente do que a excitação direta nos íons Eu^{3+} .²³ No entanto, observa-se um aumento na intensidade das transições intraconfiguracionais $4f^6$ típicas do Eu^{3+} para as amostras mais concentradas ($x \geq 0,25$). Apesar das semelhanças entre os espectros de excitação dos compostos, as emissões apresentam forte dependência com a concentração de íons Eu^{3+} na estrutura, refletindo na energia e perfil espectral das transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0-4}$, figura 5.22 (A e B).

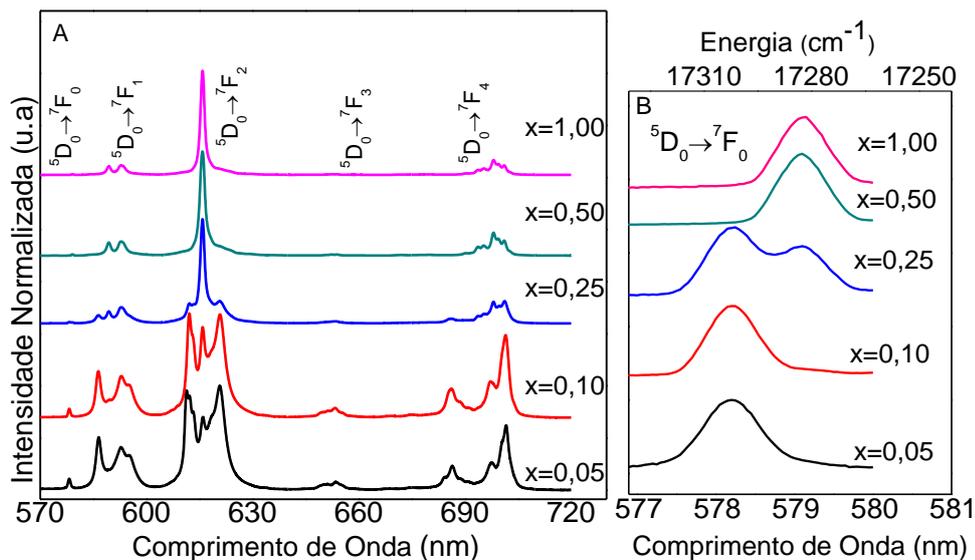


Figura 5.22. (A) Espectro de emissão (300 K) dos compostos $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{BDC})_n$ ($x = 0,05, 0,10, 0,25, 0,50$ e $1,00$) com excitação em 315 nm. (B) Ampliação da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ ($\times 10$).

O espectro de emissão dos polímeros de coordenação com concentrações baixas de íons európio $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x - \text{BDC}$ ($x = 0,05$ e $0,10$) exibem uma única componente para a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ ($17301,04 \text{ cm}^{-1}$) (denominado de sítio 1). Já para as transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{1,2}$ encontram-se três e cinco componentes Starks quando $x=0,05$, e três para ambas transições quando $x=0,10$, respectivamente, estando em boa concordância com a presença de um único ambiente químico. Uma observação a ser feita ainda sobre estes materiais ($x=0,05$ e $x=0,10$) está relacionada à alta intensidade para a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$, em que alguns casos relatados na literatura relacionaram esse comportamento ao sugerindo uma simetria ligeiramente distorcida.^{94,95}

O aumento da concentração de európio como já mencionado acima através da análise de DRX, provoca o aparecimento de outra fase ($\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4$). Esta por sua vez, é identificada através da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, figura 5.22 (B), e é exibida a partir do composto $\text{Pb}_{0,75}\text{Eu}_{0,25} - \text{BDC}$ ($x = 0,25$), em que nota-se a mesma energia encontrada para o sítio 1 ($17301,04 \text{ cm}^{-1}$) e outra com valor mais baixo de energia ($17271,16 \text{ cm}^{-1}$) denominada de sítio 2. Para $x = 0,25$ é possível afirmar uma mistura de fases relacionadas às estruturas cristalinas $[\text{Pb}(\text{BDC})]_n$ e $\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4$.

Para $x = 0,50$, o espectro de emissão revela uma única componente para a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ relativa à presença de um único ambiente químico para os íons európio característico do sítio 2 referente à fase $\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ ($x=1,00$). Outro aspecto relevante na identificação

dos ambinetes químicos do európio para os compostos $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{BDC})_n$ ($x= 0,05, 0,10, 0,25, 0,50$ e $1,00$) está relacionado aos tempos de vidas. Estes por sua vez foram determinados excitando em 315 nm, e monitorando a emissão na transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ em 578,0 nm (sítio 1) e 579,0 nm (sítio 2), tabela 5.1.

Tabela 5. 1. Tempos de vida em ms (300 K) dos compostos $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{BDC})_n$ ($x= 0,05, 0,10, 0,25, 0,50$ e $1,00$) monitorando a emissão na transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ excitando em 315 nm.

	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$	
	Sítio 1	Sítio 2
	$\lambda_{\text{em}} = 578 \text{ nm}$	$\lambda_{\text{em}} = 579 \text{ nm}$
X = 0,05	$1,213 \pm 0,069$	-
X = 0,10	$1,026 \pm 0,098$	-
X = 0,25	$0,905 \pm 0,032$	$0,396 \pm 0,012$
X = 0,50	-	$0,421 \pm 0,004$
X = 1,00	-	$0,442 \pm 0,001$

Todas as curvas de decaimento (figuras 5.23 - 5.28) são ajustadas para uma função monoexponencial, e foram traçadas usando a equação (eq.1) exibida abaixo:

$$I(t) = I(0) \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right), \quad (1)$$

onde $I(t)$ é a intensidade no tempo t , $I(0)$ é a intensidade para $t = 0.05$ ms, e τ é o tempo de vida. Para um decaimento monoexponencial, o tempo τ pode ser obtido plotando um gráfico de $\ln I(t)$ versus t .⁹⁶

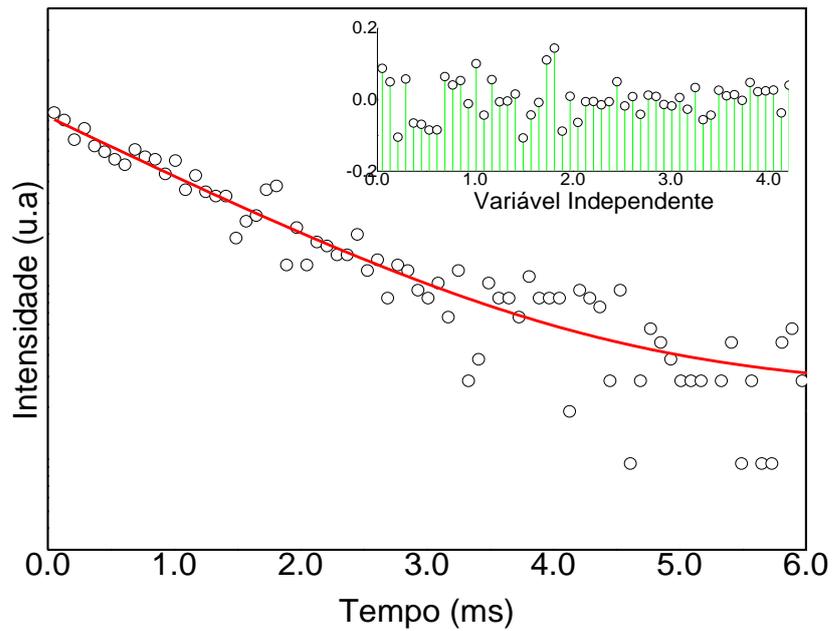


Figura 5.23. Curva de decaimento de emissão do $\text{Pb}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}$ – BDC excitado em 315 nm, monitorando a emissão na transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ em 578 nm (300 K). A linha contínua representa o melhor ajuste dos dados ($\chi^2_{\text{red}} = 2.2 \times 10^{-3}$) usando uma função monoexponencial. A inserção mostra o gráfico de ajuste residual.

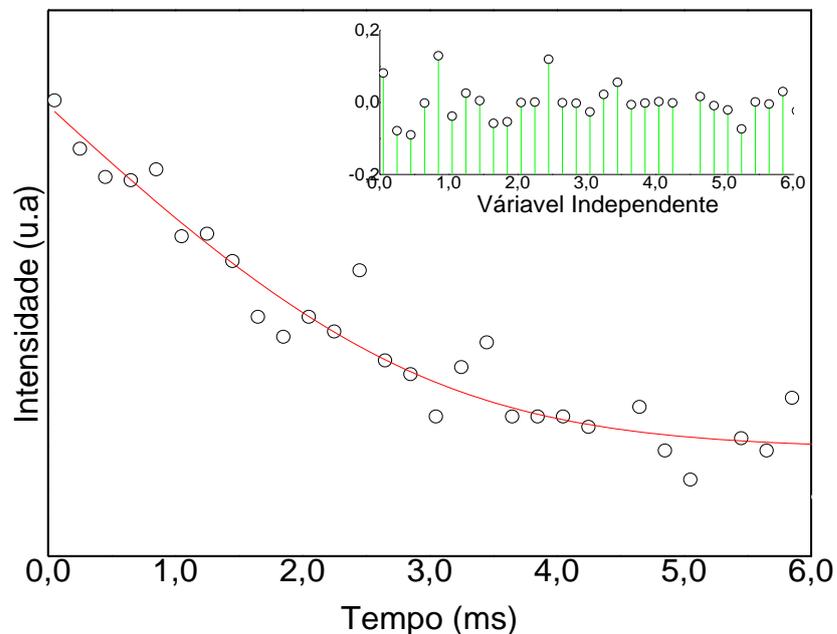


Figura 5.24. Curva de decaimento de emissão do $\text{Pb}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}$ – BDC excitado em 315 nm, monitorando a emissão na transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ em 578 nm (300 K). A linha contínua representa o melhor ajuste dos dados ($\chi^2_{\text{red}} = 4.6 \times 10^{-3}$) usando uma função monoexponencial. A inserção mostra o gráfico de ajuste residual.

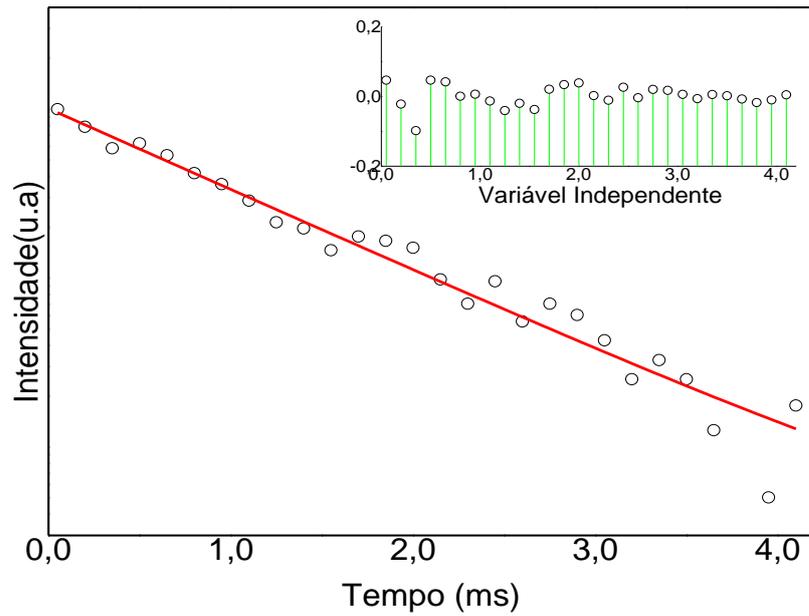


Figura 5.25. Curva de decaimento de emissão do $\text{Pb}_{0,75}\text{Eu}_{0,25}$ - BDC excitado em 315 nm, monitorando a emissão na transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ em 578 nm (300 K). A linha contínua representa o melhor ajuste dos dados ($\chi^2_{\text{red}} = 9.7 \times 10^{-4}$) usando uma função monoexponencial. A inserção mostra o gráfico de ajuste residual.

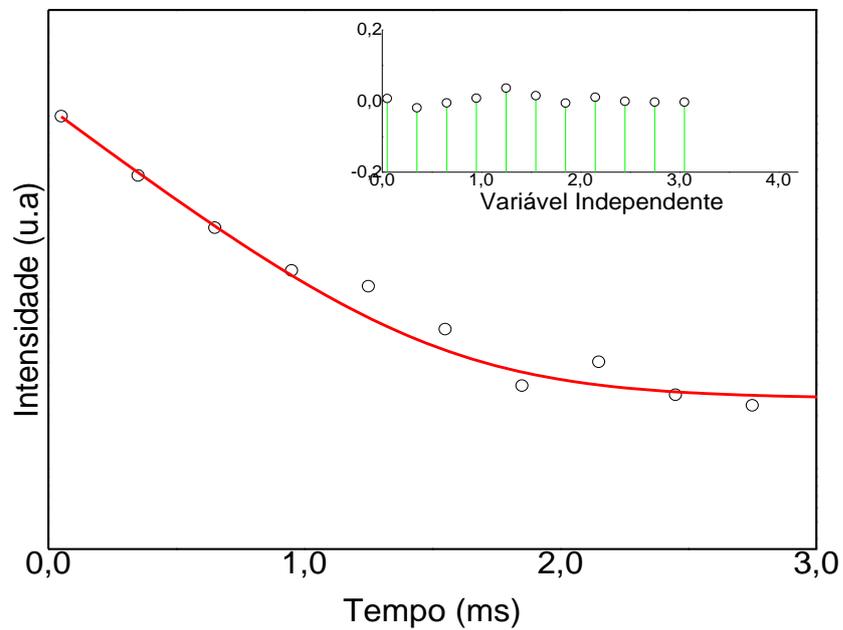


Figura 5.26. Curva de decaimento de emissão do $\text{Pb}_{0,75}\text{Eu}_{0,25}$ - BDC excitado em 315 nm, monitorando a emissão na transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ em 579 nm (300 K). A linha contínua representa o melhor ajuste dos dados ($\chi^2_{\text{red}} = 3.1 \times 10^{-4}$) usando uma função monoexponencial. A inserção mostra o gráfico de ajuste residual.

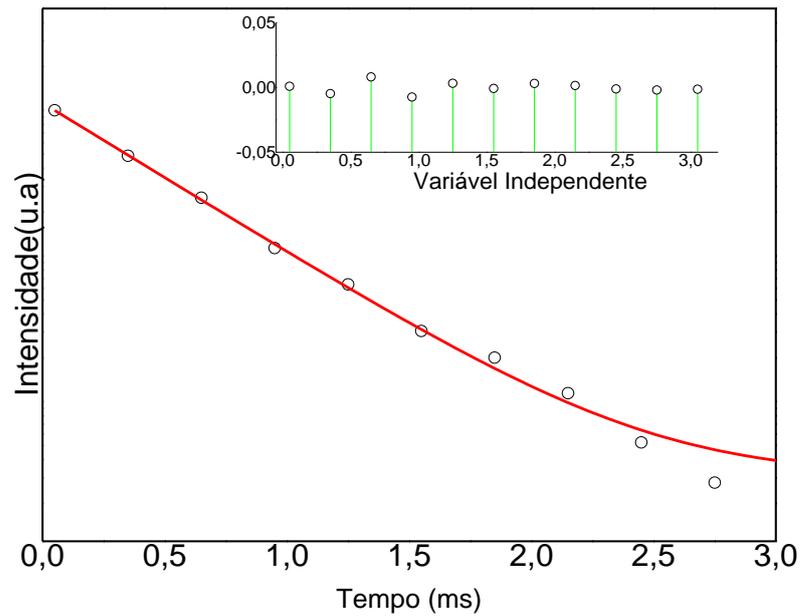


Figura 5.27. Curva de decaimento de emissão do $\text{Pb}_{0.50}\text{Eu}_{0.50}\text{-BDC}$ excitado em 315 nm, monitorando a emissão na transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ em 579 nm (300 K). A linha contínua representa o melhor ajuste dos dados ($\chi^2_{\text{red}} = 2.1 \times 10^{-5}$) usando uma função monoexponencial. A inserção mostra o gráfico de ajuste residual.

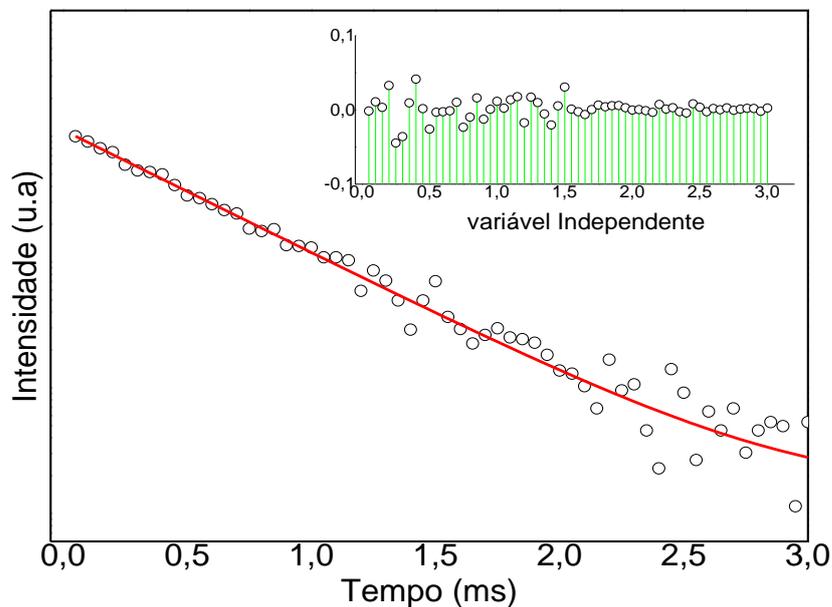


Figura 5.28. Emission decay curve (300 K) of $\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ excited at 315 nm and monitored at the ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ transition (579 nm). A linha contínua representa o melhor ajuste dos dados ($\chi^2_{\text{red}} = 1.9 \times 10^{-4}$) usando uma função monoexponencial. A inserção mostra o gráfico de ajuste residual.

O tempo de vida é afetado pela concentração de íons európio nesses materiais, devido ao surgimento de outra fase cristalina ($\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4$). O tempo de vida associado ao sítio 2 é mais curto, sugerindo um efeito dos osciladores OH na desativação do nível $^5\text{D}_0$, uma vez que a nova estrutura apresenta duas moléculas de água na primeira esfera de coordenação dos íons Eu^{3+} .^{97,98} Outra justificativa poderia estar relacionada ao efeito de concentração, o qual provoca um aumento da transferência de energia entre os íons Eu^{3+} , diminuindo assim os tempos de vida.⁹⁹

Os rendimentos quânticos (q) também foram medidos para os compostos e os valores estão apresentados na figura 5.29. Existe uma correlação entre o q e a presença de dois ambientes químicos para os íons európio. Assim, é possível sugerir que a presença das diferentes fases nesses materiais é responsável pelo elevado rendimento quântico quando $x = 0,10$ e $x = 0,25$. O estudo de sistemas heterometálicos levaram à descoberta de materiais com rendimentos quânticos relativamente altos atingindo um valor máximo de 69 % para o composto $\text{Pb}_{0,75}\text{Eu}_{0,25} - \text{BDC}$ ($\lambda_{\text{exc}} = 315 \text{ nm}$). As investigações a cerca do q serão detalhadas com novos testes para que dessa forma consiga-se elucidar melhor esses resultados.

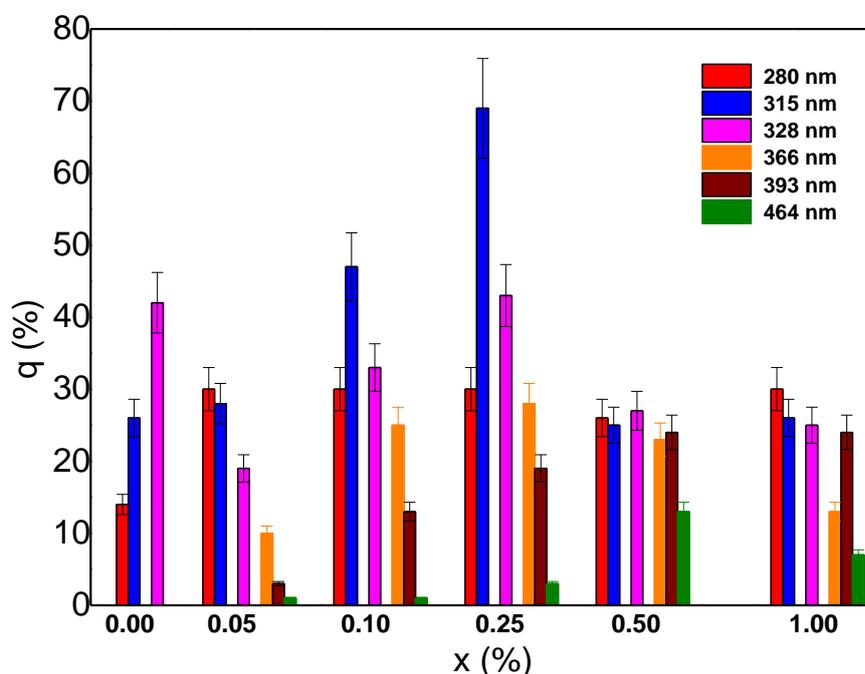


Figura 5.29. Dependência do comprimento de onda de excitação nos valores de rendimento quântico absoluto (q) adquiridos a temperatura ambiente para os compostos $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x - \text{BDC}$ ($x = 0,05, 0,10, 0,25, 0,50$ e $1,00$).

Para definir a natureza dos sítios, foram realizadas medidas de espectroscopia de luminescência resolvida no tempo e excitação seletiva para o polímero de coordenação $\text{Pb}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}$ – BDC. A transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ é utilizada para determinação do número de ambientes químicos ao redor dos íons európio, e geralmente a excitação seletiva é feita através de fonte de laser sintonizável com excitação direta nesta transição.⁹⁵

Através dos espectros de excitação monitorando a emissão na transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ foi possível identificar os ambientes químicos distintos para os íons európio no polímero de coordenação heterometálico $\text{Pb}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}$ – BDC. Talvez, seja esse um experimento único na literatura, em que observando e excitando regiões preferenciais para cada sítio nos espectros de excitação do $\text{Pb}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}$ – BDC, emissões relativas a cada ambiente químico do Eu^{3+} desse composto são obtidas. Esta estratégia possivelmente só foi possível devido às propriedades estruturais e espectroscópicas únicas deste material, como tempo de vida e ambiente coordenação em torno dos íons Eu^{3+} .

Alguns trabalhos como os desenvolvido por Oliveira e colaboradores, revelaram que apesar dos complexos dinucleares de íons de Eu^{3+} apresentarem diferentes ambientes químicos, simetrias e tempos de vida, a identificação desses sítios distintos por excitação seletiva não foi possível.¹⁰⁰

Em outro estudo, Rodrigues e colaboradores descreveram uma investigação experimental e teórica de quatro Ln-MOFs isoestruturais e relataram que os sítios dos íons európio nesses compostos não puderam ser separados de forma independente devido à curta distância intermetálica $\text{Eu}^{3+} - \text{Eu}^{3+}$, fazendo com que o dímero se comportasse como uma única entidade.¹⁰¹

A figura 5.30 exibe os espectros de excitação do $\text{Pb}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}$ – BDC e revelam duas bandas situadas em 320 nm ($31250,00 \text{ cm}^{-1}$) e 350 nm ($28571,43 \text{ cm}^{-1}$) que fornecem características majoritárias de cada ambiente químico dos íons európio.

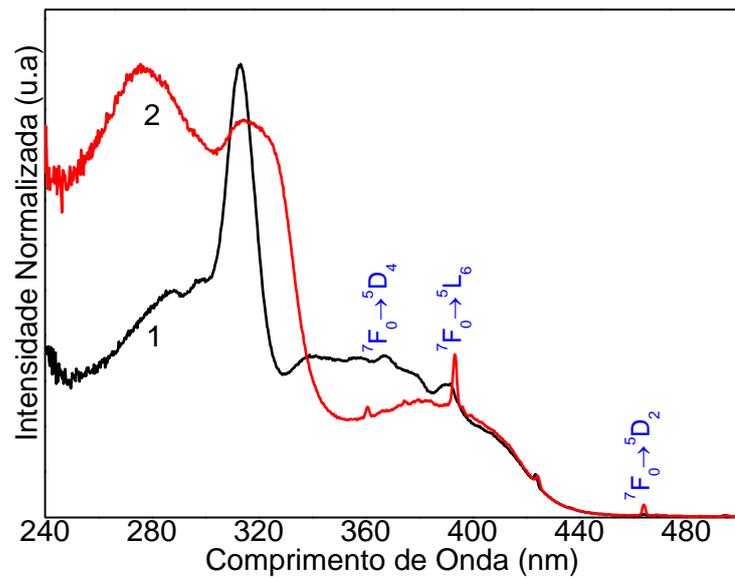


Figura 5.30. Espectro de excitação (300 K) do $\text{Pb}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}\text{-BDC}$ monitorando a emissão na transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ em 578.2 nm (1) e 579.3 nm (2).

Os espectros de emissão exibem perfis espectrais relativos a cada estrutura cristalina quando se excita o polímero de coordenação em 320 nm e 350 nm, figuras 5.31 (A) e (B).

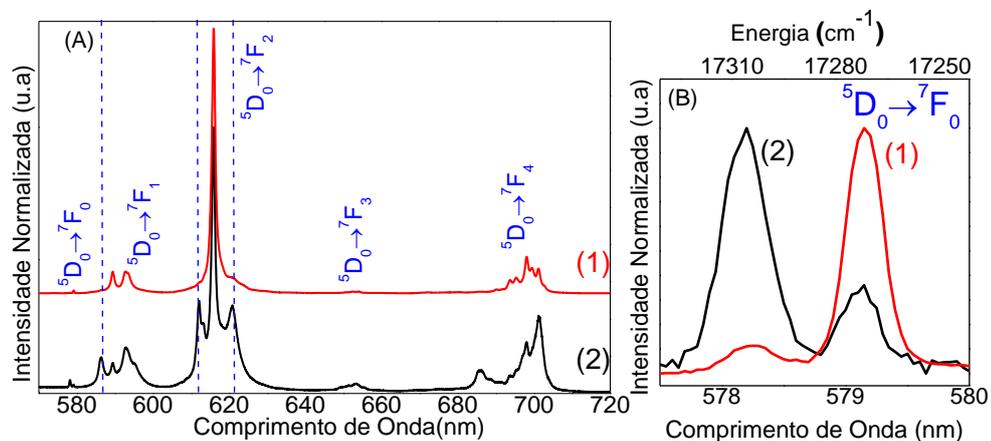


Figura 5.31. (A) Espectro de emissão (300 K) do $\text{Pb}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}\text{-BDC}$ excitado em 320 nm (1) e 350 nm (2). (B) Ampliação da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ (x20).

Novas componentes na transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ em 586,7 nm ($17.044,49 \text{ cm}^{-1}$), ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ em 612,0 nm ($16.339,87 \text{ cm}^{-1}$) e 621,0 nm ($16.103,06 \text{ cm}^{-1}$) podem ser identificadas nos espectros (linhas azuis tracejadas). Tais picos podem ser um bom argumento para relacionar a um ambiente químico em específico (sítio 1). A transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ é relativamente mais

intensa quando a amostra é excitada em 350 nm, o que mais uma vez corrobora para uma emissão seletiva relativa ao sítio 1. Como os tempos de vida de cada ambiente químico para o európio são distintos, foi possível realizar ensaios de emissão resolvidos no tempo para o composto $\text{Pb}_{0.75}\text{Eu}_{0.25} - \text{BDC}$, e identificar as componentes Stark do íon európio relativas a cada sítio presente neste material, figura 5.32 (A) e (B).

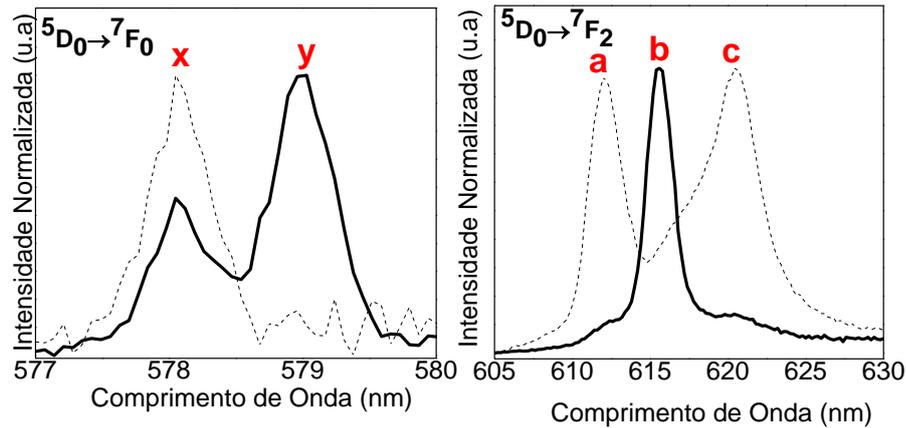


Figura 5.32. Espectro de do $\text{Pb}_{0.75}\text{Eu}_{0.25} - \text{BDC}$ excitado em 315 nm com diferentes atrasos 0,05 ms (preto) e 2,30 ms (preto pontilhado) monitorando a emissão na transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ (A) e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (B).

Os espectros de emissão da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ revelam que com atrasos mais longos (2,5 ms) a intensidade da linha relacionada ao sítio 2 (componente Y) em 579,00 nm ($17271,16 \text{ cm}^{-1}$) diminui praticamente a zero, evidenciando que este ambiente químico tem tempo de vida mais curto do que o sítio 1 (componente x) em 578,05 nm ($17.239,89 \text{ cm}^{-1}$), corroborando com os valores de tempos de vida já apresentados acima (tabela 1).

Por outro lado, observando a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ com um atraso de 0,05 ms, não foi possível extinguir o sinal relativo ao sítio 1, embora a intensidade da componente y (sítio 2) seja mais intensa. Este perfil espectral é idêntico ao obtido no estado estacionário (ver figura 5.22 (B)), ou seja, os dois ambientes químicos (1 e 2) podem ser vistos e identificados. As componentes a e c para transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ aparecem com um atraso de 2,3 ms e estão relacionadas ao sítio 1, evidenciando mais uma vez que este ambiente químico tem um tempo de vida mais longo do que o sítio 2. Por outro lado, quando o atraso é de 0,05 ms a intensidade da componente b é maior em relação as outras duas (a e c), exibindo um perfil espectral característico do sítio 2.

Medidas a baixa temperatura dos materiais sintetizados também foram realizadas. A figura 5.33 (A-D) exibe os espectros de emissão dos compostos a 12 K, adquiridos em um intervalo de 570-720 nm, com excitação em 315 nm. De modo geral os espectros de emissão dos polímeros de coordenação à baixa temperatura revelam um perfil espectral com picos finos e bem definidos, isso é o resultado do desdobramento dos níveis de energia da configuração $4f^n$ por ação do campo eletrostático gerado pela rede cristalina em questão. Espectros obtidos a baixa temperatura induzem a uma melhor interpretação da luminescência do material, devido à redução das vibrações térmicas e diminuição da contribuição do acoplamento vibrônico. Todavia, quando baixa-se a temperatura pode haver alterações no espectro de luminescência advindas de estados excitados de mais alta energia.⁹⁶

Um aumento das componentes Stark para as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{1,2}$ é observado, e o mesmo diminui com o aumento da concentração de európio nas redes cristalinas, sugerindo que a simetria do grupo pontual é menor, o que está de acordo com os dados estruturais relatados anteriormente. Os espectros a baixa temperatura também propiciam a identificação dos diferentes ambientes químicos (sítios 1 e 2) do európio presentes na rede cristalina dos materiais. Para $x \leq 0,25$ e observando a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ nota-se que a componente relativa ao sítio 2 em 579 nm é sensível à temperatura, sendo possível observar sinuosa uma banda relativa a este sítio para amostra $x = 0,10$ (seta em verde), figura 5.33(B).

Já para amostra com concentração mais baixa estudada ($x = 0,05$) a banda referente aos dois sítios é exibida com um único pico largo abrangendo possivelmente a região dos mesmos. Ainda analisando a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ tem-se que para $x > 0,25$ apenas o pico relativo ao sítio 2 é exibido. Nesse estudo, a baixa temperatura ainda foi possível identificar, através dos desdobramentos das transições, quais componentes eram relacionadas a cada sítio presente nos materiais.

Como o polímero de coordenação $Pb_{0,75}Eu_{0,25} - BDC$ ($x = 0,25$) é caracterizado por apresentar os dois ambientes químicos do európio, os picos relativos a cada um deles foram identificados (sítios 1 e 2). Para $x = 1,00$ a emissão da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ exibe um pico sinuoso por volta de 610 nm, que pode estar relacionado à medida em alto vácuo, o que será detalhado na próxima seção.

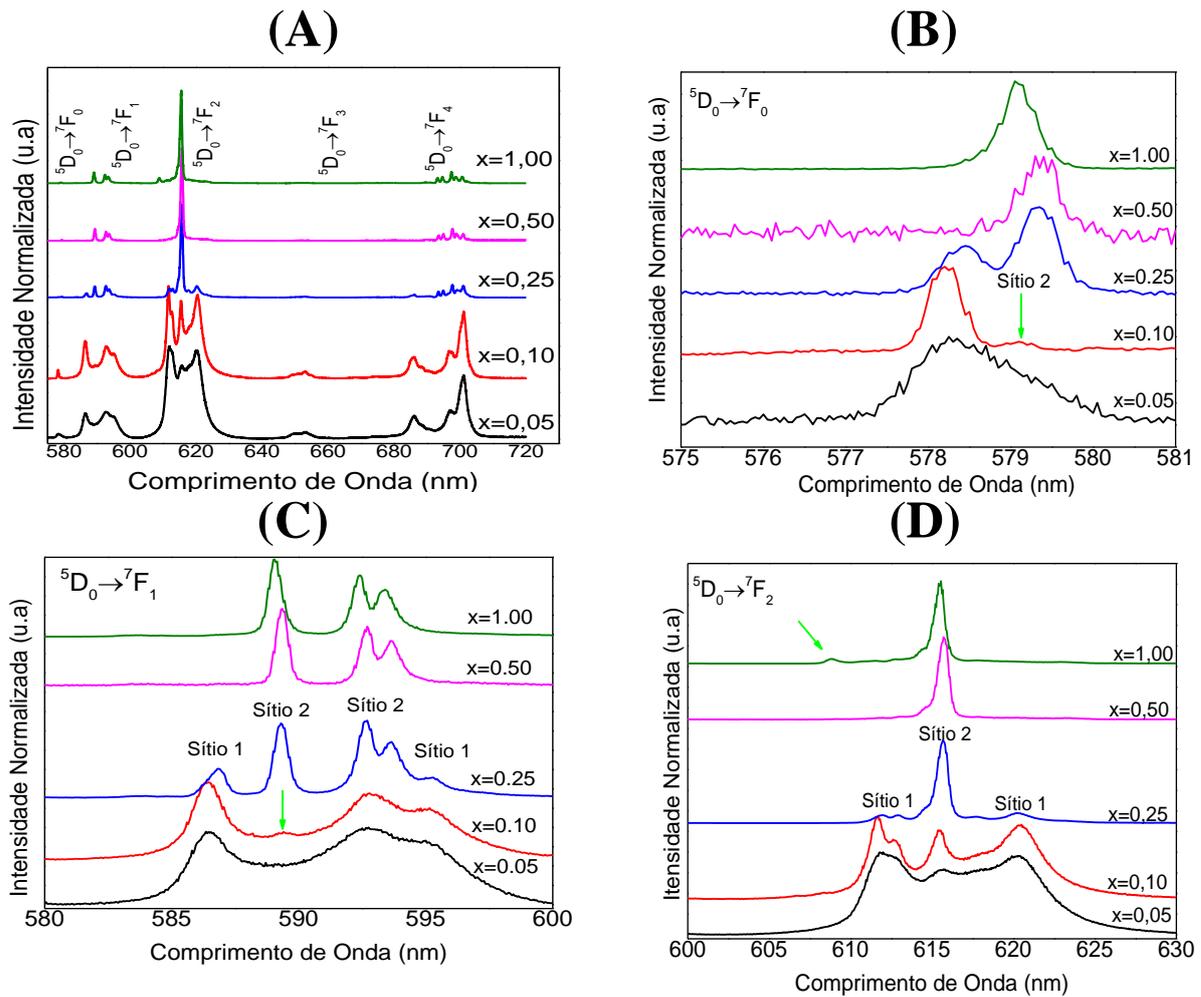


Figura 5.33. (A) Espectro de emissão (12 K) dos compostos $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{BDC})_n$ ($x = 0,05, 0,10, 0,25, 0,50$ e $1,00$) com excitação em 315 nm. (B) ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ (C) ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ e (D) ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (ampliação das transições ($x \times 10$)).

5.2. EFEITO DA TEMPERATURA NAS PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS DO POLÍMERO DE COORDENAÇÃO $\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})$

Sensores de temperatura baseado nas propriedades óticas como luminescência vem sendo foco no meio científico, devido dentre outras fatores, rapidez na resposta, sensibilidade, medição intracelulares e etc. Existe uma diversidade de termômetros luminescentes desenvolvidos nos últimos anos, a exemplo destes, têm-se os corantes orgânicos, quantum dots, complexos e polímeros de coordenação. As variáveis luminescentes estudadas dependentes da temperatura estão geralmente relacionadas com as mudanças nas posições das componentes e perfis espectrais, intensidade luminescente ou tempos de vidas.^{102,103}

Com base nestas variáveis e levando em consideração o potencial do polímero de coordenação $\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ sintetizado neste trabalho como sensor térmico é que foi iniciado um estudo de dependência da luminescência frente à temperatura para este material. Por se tratar de um estudo inicial, ainda serão explorados futuramente ensaios mais detalhados como ciclos térmicos de reprodutibilidade e estabilidade.

Embora boa parte d caracterização desse polímero de coordenação se encontre descrita na literatura, o presente estudo busca detalhar de forma criteriosa o efeito da temperatura nas propriedades luminescentes do $\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4$. Os resultados preliminares encontrados para o este composto evidenciaram não só alteração da intensidade de emissão, mas também do perfil espectral e deslocamento de transições devido à variação de temperatura.

A figura 5.34 exhibe os espectros de emissão do $\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ monitorando a excitação em 275 nm, variando a temperatura de 12-300 K. Os espectros evidenciam a presença das transições características dos íons európio ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0-4}$, bem como de desdobramentos das transições quando as temperaturas são menores. As componentes indicadas com a seta em verde relativas à transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, podem estar associadas ao vácuo aplicado na amostra durante as medidas a baixa temperatura utilizando um criostato ($\approx 6,0 \times 10^{-4}$ Torr). Contudo numa etapa subsequente esse efeito (vácuo) será mais bem detalhado.

O tempo de vida a 12 K é de $0,467 \pm 0,0009$, o qual é praticamente igual ao relatado para a temperatura de 300 K evidenciando que o tempo de vida é independente da temperatura num intervalo de 12 a 300 K. A transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ é sutilmente deslocada pela variação térmica. Quando a temperatura diminui até 12 K, notam-se pequenas variações nos valores de FWHM para esta transição, figura 5.35.

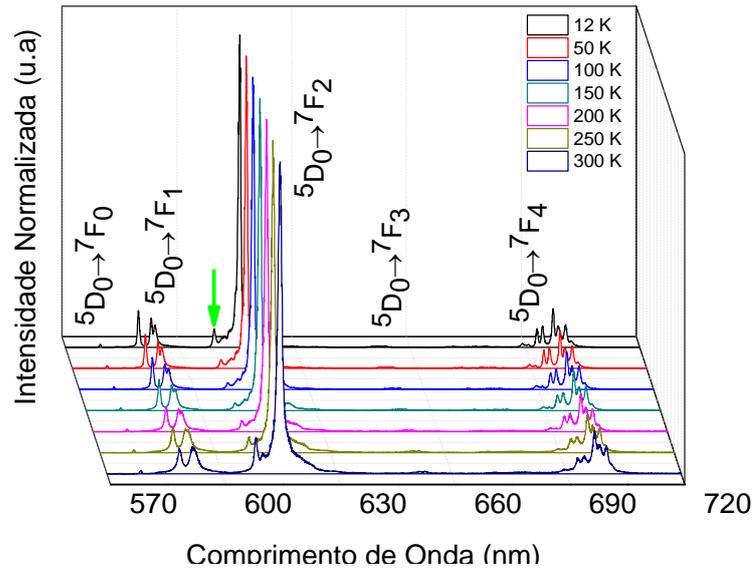


Figura 5.34. Espectros de emissão do polímero de coordenação $\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ variando a temperatura num intervalo de 12 a 300 K. O comprimento de onda de excitação foi de 275 nm

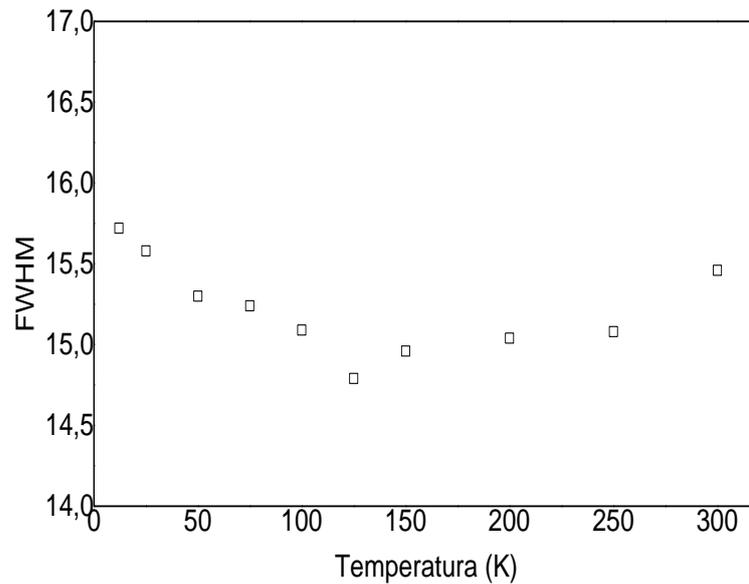


Figura 5.35. Dependência térmica dos valores de FWHM para $\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4$.

A figura 5.36 destaca a influência térmica para a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$. Fica evidente que diminuindo a temperatura até 12 K, um desvio sutil para o azul do espectro de emissão é observado, com um máximo de deslocamento de energia de $\Delta E_0 = E_0(300 \text{ K}) - E_0(12 \text{ K})$ $8,95 \text{ cm}^{-1}$. Este comportamento relacionado ao desvio para menores energias é relatado em alguns trabalhos contendo íons Eu^{3+} .¹⁰⁴ Um gráfico de ΔE_0 (cm^{-1}) versus temperatura exhibe duas

regiões distintas, figura 5.37. Uma área que abrange as temperaturas num intervalo de 12 a 100 K, e que revela um comportamento constante frente à variação térmica. E outra acima de 100 K que apresenta dependência linear do valor de ΔE_0 (cm^{-1}) com a temperatura.

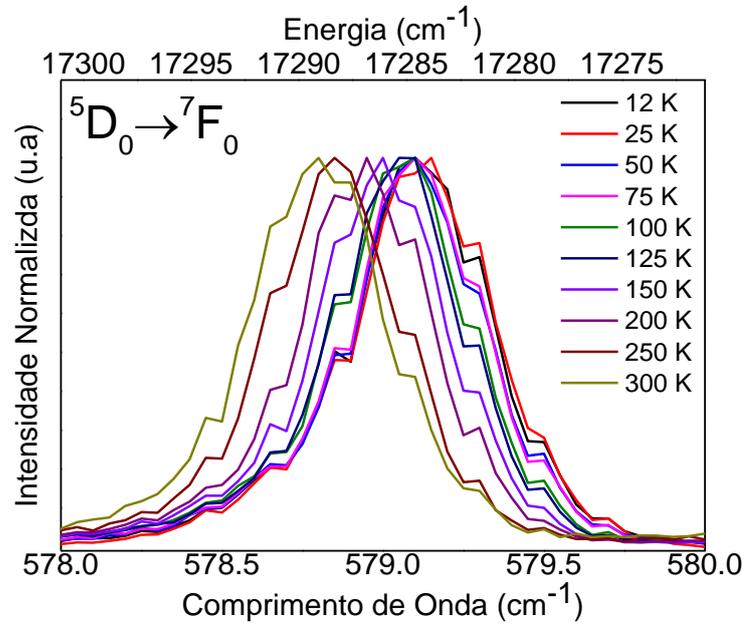


Figura 5.36. Dependência da emissão da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ frente à variação térmica (12-300 K) para o $\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ com excitação em 275 nm.

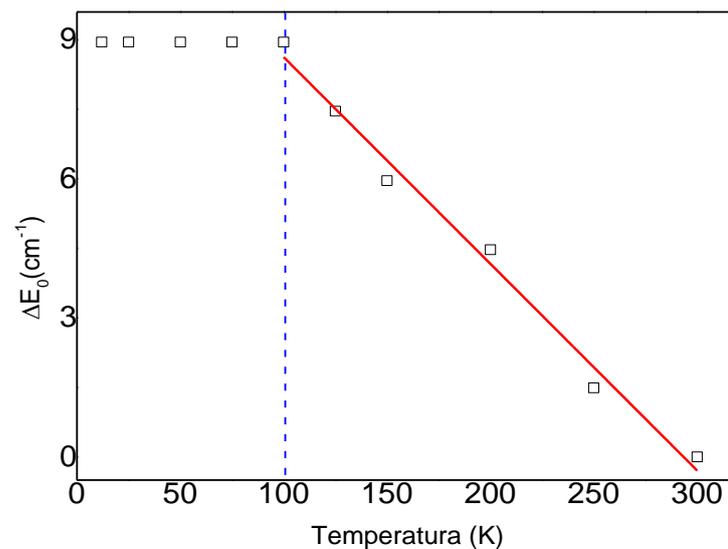


Figura 5.37. Dependência dos valores de ΔE_0 (cm^{-1}) com a variação de temperatura (12-300 K) para o polímero de coordenação $\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})$.

O efeito do aumento da temperatura (300 a 413 K) para o polímero de coordenação $\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ também foi investigado, figuras 5.38 e 5.39. Para este estudo as mudanças no perfil espectral de emissão da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ foi o foco de estudo. Todavia, antes de apresentar os dados adquiridos e tratados nessa tese é importante levantar algumas observações referentes ao trabalho desenvolvido por Daiguebonne e colaboradores. Neste estudo, o polímero de coordenação $\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ foi calcinado a 300 °C resultando na amostra $\text{Eu}_2(\text{BDC})_3$. Esse mesmo experimento foi realizado e o perfil espectral está indicado na figura 5.38.

Embora sejam similares os espectros desses polímeros de coordenação ($\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ e $\text{Eu}_2(\text{BDC})_3$), a fase desidratada exibe uma nova componente em aproximadamente 610 nm, bem como tempo de vida mais longo que a rede hidratada.³⁰

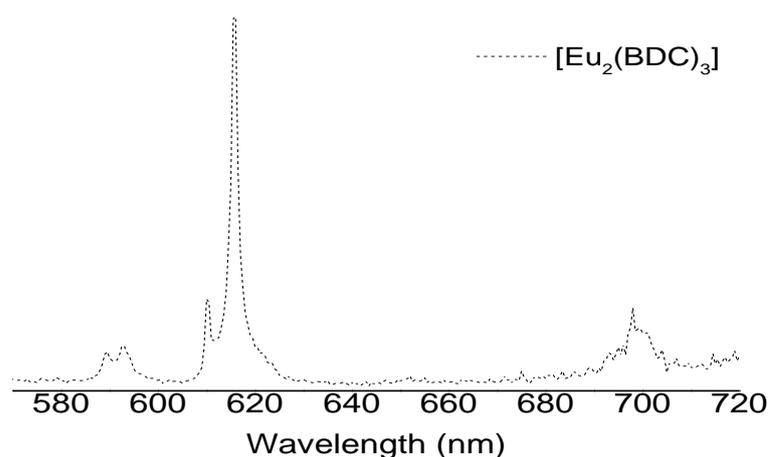


Figura 5.38. Espectros de emissão (300 K) do polímero de coordenação $\text{Eu}_2(\text{BDC})_3$ com excitação em 312 nm.

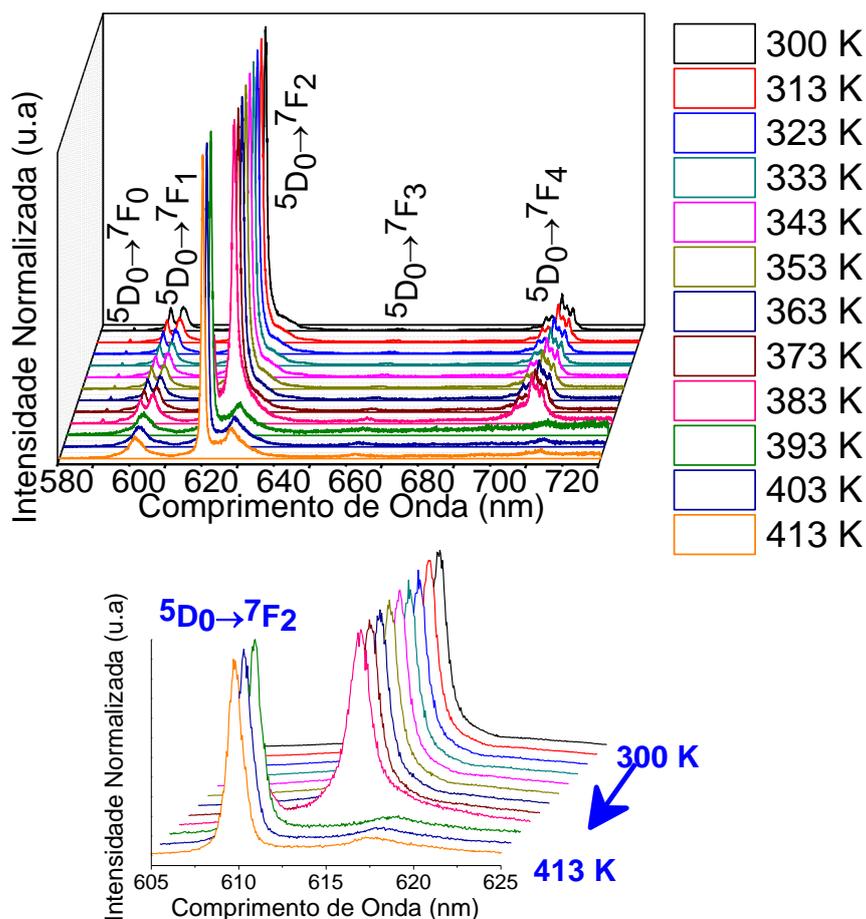


Figura 5.39. Espectros de emissão do polímero de coordenação $\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ variando a temperatura num intervalo de 300 a 413 K. O comprimento de onda de excitação foi de 275 nm.

Os espectros de emissões do polímero de coordenação $\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ em sua maioria apresentaram as linhas características do Eu^{3+} associadas às transições do $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=0, 1, 2, 3$ e 4) quando a temperatura variou de 300 a 413 K. Na figura 5.39 observa-se que para temperaturas acima de 383 K, a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ não mais é exibida, bem como para a $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ uma banda larga com valor máximo em 591 nm é observada. Além disso, nota-se que a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ apresenta consideráveis mudanças no perfil espectral. Essas alterações estão relacionadas ao aparecimento de uma componente majoritária em aproximadamente 610 nm, e outra de menor intensidade em 618 nm. A componente em 616 nm que aparece até 383 K, e apresentava-se com maior intensidade, não é exibida para as temperaturas 393, 403 e 413 K. O perfil espectral para temperatura de 383 K pode ser associado à perda de água da rede cristalina, uma vez que a emissão do polímero de coordenação $\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ é semelhante à fase desidratada $\text{Eu}_2(\text{BDC})$, figura 5.38. Esses dados relacionam-se com a análise térmica exibida anteriormente.

Devido à ausência da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ a partir de 383 K, bem como da diminuição da relação entre as áreas relativas das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (R_{21}) sugere-se o aumento da simetria ao redor do íon európio, tabela 5.2. Para que o valor de R_{21} diminua a intensidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ deve ser menor, e tal fato acontece se a simetria ao redor do íon európio aumentar.

Tabela 5. 2. Valores de R_{21} versus temperatura.

Temperatura (K)	R_{21}
300	4,97
313	4,90
323	5,00
333	5,10
343	4,91
353	5,10
363	5,04
373	5,14
383	5,48
393	4,72
403	4,78
413	4,76

A tabela 5.3 exibe a variação do tempo de vida (τ), no intervalo de temperaturas entre 300 e 413 K, para o polímero de coordenação $\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4$.

Tabela 5. 3. Variação do tempo de vida em função da temperatura monitorada na transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$.

Temperatura (K)	Tempo de Vida (ms)	
	$\lambda_{em} = 609 \text{ nm}$	$\lambda_{em} = 615 \text{ nm}$
300	-	$0,382 \pm 0,002$
313	$0,394 \pm 0,001$	$0,392 \pm 0,002$
333	$0,378 \pm 0,001$	$0,430 \pm 0,007$
353	$0,387 \pm 0,002$	$0,420 \pm 0,006$
373	$0,384 \pm 0,001$	$0,407 \pm 0,007$
393	$0,379 \pm 0,002$	$0,489 \pm 0,026$
403	$0,370 \pm 0,007$	$0,380 \pm 0,007$
	$1,100 \pm 0,020$	$1,140 \pm 0,020$
	$0,370 \pm 0,007$	$0,380 \pm 0,007$
413	$0,370 \pm 0,007$	$0,380 \pm 0,007$
	$1,040 \pm 0,010$	$1,060 \pm 0,020$

O tempo de vida permanece praticamente constante até 393 K sugerindo que os fenômenos vibracionais não são dominantes no processo de desexcitação não-radioativo. Para temperaturas superiores a 393 K as curvas de decaimento são ajustadas para uma função diexponencial, exibindo um tempo de aproximadamente $0,370 \pm 0,007$ (403 e 413 K, $\lambda = 609$ nm) e $0,380 \pm 0,007$ ms (403 e 413 K, $\lambda = 615$ nm) relativo a fase hidratada, e um outro maior na ordem de 1,00 ms possivelmente associado a uma estrutura desidratada. Esses valores estão de acordo com o relatado por Daiguebonne e colaboradores para o polímero de coordenação $\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ após calcinação a $300 \text{ }^\circ\text{C}$, onde foram retiradas as moléculas de água dessa rede cristalina resultando no composto $\text{Eu}_2(\text{BDC})$.

Para a fase desidratada pode-se associar um acréscimo no tempo devido a não desativação dos osciladores OH. Horrocks e Sudnick na década de 70 verificaram que os osciladores OH de moléculas de água coordenada exibem uma via não-radiativa eficiente em detrimento dos estados emissivos de determinados íons lantanídeos.¹⁰⁵⁻¹⁰⁷ Além de investigar o efeito da temperatura para o polímero de coordenação $\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4$, nesse trabalho também buscou a correlação do vácuo nas propriedades fotofísicas e estruturais, figuras 5.40 – 5.42. Os espectros de excitação e emissão são similares aos realizados sem o vácuo. Todavia, para a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ novas componentes são exibidas em aproximadamente 610 e 612 nm. É interessante notar que o espectro de emissão é similar ao observado para o composto $\text{Eu}_2(\text{BDC})$. Nesse sentido, pode-se sugerir que o vácuo elimina as moléculas de

água. Para avaliar esse comportamento com mais detalhes foi realizado um estudo do efeito do vácuo ($\approx 6,0 \times 10^{-4}$ Torr) coletando espectros de emissão da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ durante 4 h, figura 5.41. Ao desligar o vácuo foram obtidos espectros no mesmo intervalo de tempo (4 h) monitorando o perfil espectral da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Adicionalmente, percebe-se que ao desligar o vácuo e acompanhando os espectros de emissão por 4 h, nota-se que o perfil espectral tende a voltar ao estado inicial, ou seja, sugerindo que a absorção de água acontece progressivamente, figura 5.42.

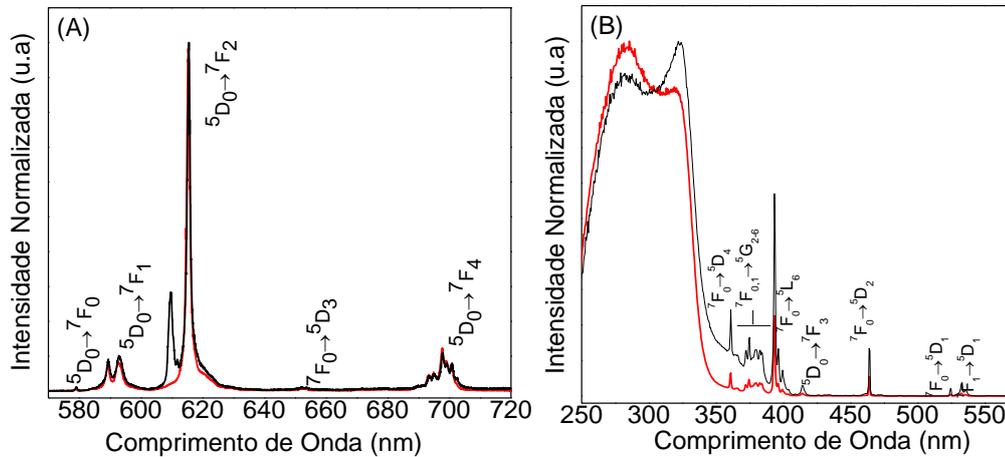


Figura 5.40. (A) Espectro de emissão e (B) Excitação (300 K) do $\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ (excitado em 275 nm) monitorado a emissão em 615 nm, respectivamente.

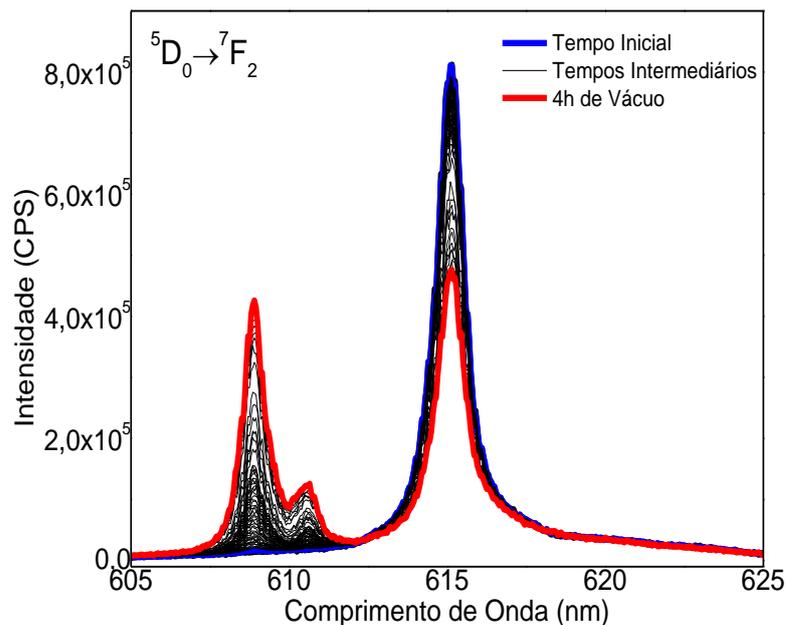


Figura 5.41. Espectro de emissão monitorado na transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, a temperatura ambiente com excitação em 275 nm com o aumento do tempo de vácuo.

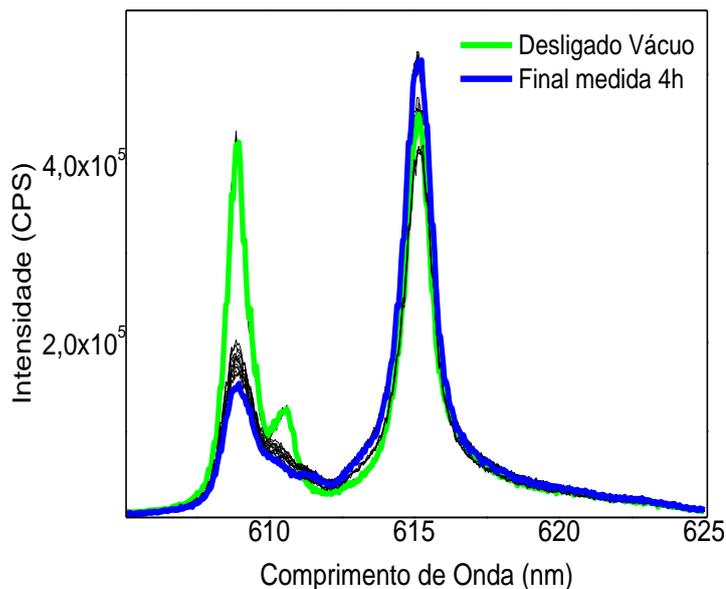


Figura 5.42. Espectro de emissão monitorado na transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, a temperatura ambiente com excitação em 275 nm com o aumento do tempo de vácuo.

Medidas realizadas dois dias após o final da medida experimental acima, evidenciaram que o polímero de coordenação $\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ exibiu um perfil espectral da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ igual ao inicial, ou seja, antes de ser submetido ao vácuo. Além disso, a estrutura do polímero de coordenação $\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ frente ao vácuo não é alterada, apenas um pico sinuoso em $9,04^\circ$ surge quando o tempo de exposição da amostra ao vácuo aumenta, figura 5.43.

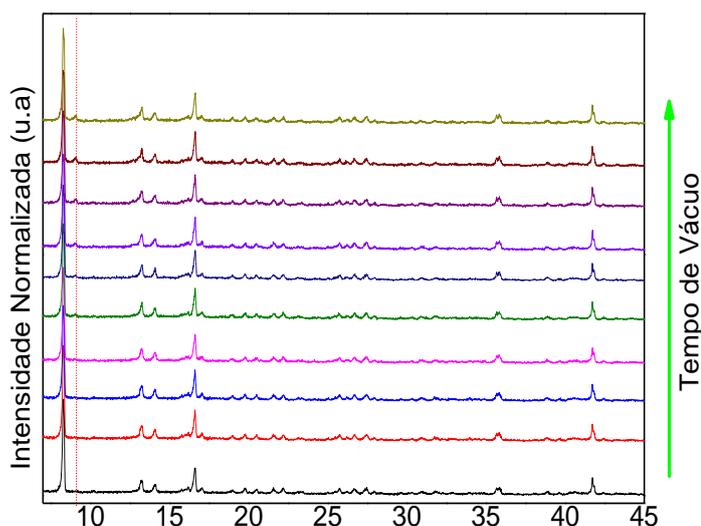


Figura 5.43. Difração de raios – X do polímero de coordenação $\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ frente ao vácuo.

6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Uma investigação estrutural e espectroscópica dos polímeros de coordenação (PCs) $[\text{Pb}(\text{BDC})]_n$ e $\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4$, bem como de uma nova série de PCs heterometálicos (HPCs) contendo os íons Pb^{2+} e Eu^{3+} e o ligante disódio benzeno- 1,4-dicarboxilato (Na_2BDC) ($\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{BDC})_n$ ($x = 0,05, 0,10, 0,25, 0,50$) foram discutidas em detalhes nesta tese. Estes materiais exibiram mudança estrutural frente a mudanças da razão molar entre o chumbo e íons európio, tal aspecto correlacionaram-se com as propriedades morfológicas, térmicas e fotofísicas. Os polímeros de coordenação $\text{Pb}_{0,95}\text{Eu}_{0,05} - \text{BDC}$ e $\text{Pb}_{0,90}\text{Eu}_{0,10} - \text{BDC}$ apresentou estrutura cristalina isoestrutural ao PC $[\text{Pb}(\text{BDC})]_n$, já o PC $\text{Pb}_{0,50}\text{Eu}_{0,50} - \text{BDC}$ exibia a mesma fase do PC $\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4$. O HPC $\text{Pb}_{0,75}\text{Eu}_{0,25} - \text{BDC}$ é composto por essas duas redes cristalinas. Em relação aos aspectos morfológicos, observou-se que os cristais apresentam forma hexagonal para $x \leq 0,10$. Quando a razão de európio aumenta na estrutura ($x \geq 0,25$), nota-se a presença de cristais esfoliados relativos à fase $\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4$. De forma geral, os materiais apresentaram boa estabilidade térmica, embora fosse diminuindo à medida que a quantidade de íons európio aumentava na rede. Das propriedades fotofísicas, pode-se observar que para o PC $[\text{Pb}(\text{BDC})]_n$ uma fosforescência a temperatura ambiente foi observada, e o tempo de vida associado a esse fenômeno foi de $455 \pm 0,25 \times 10^{-3}$ s. Ainda para este polímero de coordenação duas emissões com tempos de vida curtos associados a transições $s \rightarrow p$ do chumbo foram exibidas. Os rendimentos quânticos dos materiais foram relativamente elevados atingindo um valor máximo de 69 % para o composto $\text{Pb}_{0,75}\text{Eu}_{0,25} - \text{BDC}$ ($\lambda_{\text{exc}} = 315$ nm). O tempo de vida (τ) é afetado pela concentração de íons európio, devido ao surgimento de outra fase cristalina ($\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4$). Assim, para $x \leq 0,10$ os valores de τ eram $\approx 1,00$ ms (0,905 – 1,213 ms), por outro lado quando $x \geq 0,25$ os tempos de vida foram de aproximadamente 0,40 ms (0,396 - 0,442 ms). Medidas de espectroscopia de luminescência resolvida no tempo e excitação seletiva para o polímero de coordenação $\text{Pb}_{0,75}\text{Eu}_{0,25} - \text{BDC}$ foram realizadas, e os diferentes ambientes químicos para os íons európio puderam ser identificados. Um deslocamento de energia foi observado para transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ quando a temperatura variou de 12 a 300 K, e os dados mostraram que para um intervalo de 100 a 300 K havia dependência linear do valor de ΔE_0 (cm^{-1}) com a temperatura. Para um intervalo de 300 a 420 K foi observada mudança no perfil espectral da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, bem como uma diminuição da relação entre as áreas relativas das transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ (R_{21}), indicando o aumento da simetria ao redor

do íon európio. A emissão do polímero de coordenação $\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ também foi alterada frente ao vácuo.

Diante desses resultados podem-se propor os seguintes trabalhos futuros:

1. Estabelecer um estudo teórico e/ou utilizar outras ferramentas de caracterização para elucidação dos mecanismos de emissão do polímero de coordenação $[\text{Pb}(\text{BDC})]_n$;
2. Utilizar o PC $[\text{Pb}(\text{BDC})]_n$ como precursor de nanopartículas de PbO.
3. Calcular os parâmetros de intensidade de emissão Ω_λ ($\lambda = 2$ e 4), taxas de decaimento (radiativo (A_{rad}) e não-radiativo (A_{nrad})) e eficiência quântica de emissão (η) para o polímero de coordenação $\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4$;
4. Obter dados mais conclusivos relativos ao uso do polímero de coordenação $\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ como sensor de temperatura;
5. Aprofundar o estudo em vácuo do polímero de coordenação $\text{Eu}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ realizando medidas de luminescência frente à variação da pressão.

REFERÊNCIAS

1. Folkerts, H. F., Zuidema, J. & Blasse, G. The luminescence of Pb²⁺ in lead compounds with one-dimensional chains. *Solid State Commun.* **99**, 655–658 (1996).
2. Nikol, H. & Vogler, A. Photoluminescence of antimony(III) and bismuth(III) chloride complexes in solution. *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 8988–8990 (1991).
3. Hu, R., Cai, H. & Luo, J. Synthesis, structure and luminescent property of a pillared-layer coordination polymer [Pb(BPDC)] (BPDC = 4,4'-biphenyldicarboxylate). *Inorg. Chem. Commun.* **14**, 433–436 (2011).
4. Becht, A. & Vogler, A. Photophysics and photochemistry of main group metals with an s² electron configuration. Luminescence quenching and photoreduction of trihydroxoplumbate (II) by hydroxide. *Proc. Indian Acad. Sci. - Chem. Sci.* **106**, 639 (1994).
5. Paukner, A., Kunkely, H. & Vogler, A. in *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds* (eds. Yersin, H. & Vogler, A.) 205–209 (Springer Berlin Heidelberg, 1987). doi:10.1007/978-3-642-72666-8_36
6. Vogler, a. & Nikol, H. Photochemistry and photophysics of coordination compounds of the main group metals. *Pure Appl. Chem.* **64**, 1311–1317 (1992).
7. Fan, L.-Q., Wu, L.-M. & Chen, L. Syntheses, Crystal Structures, and Properties of Heterometallic Iodoplumbates: Bicubane, Ribbon, and Chain Configurations. *Inorg. Chem.* **45**, 3149–3151 (2006).
8. Lin, J.-D., Wu, S.-T., Li, Z.-H. & Du, S.-W. A series of novel Pb(ii) or Pb(ii)/M(ii) (M = Ca and Sr) hybrid inorganic-organic frameworks based on polycarboxylic acids with diverse Pb-O-M (M = Pb, Ca and Sr) inorganic connectivities. *CrystEngComm* **12**, 4252–4262 (2010).
9. Pan, M. *et al.* Photoluminescence and white-light emission in two series of heteronuclear Pb(ii)-Ln(iii) complexes. *New J. Chem.* **39**, 3770–3776 (2015).

10. Lee, J., Emge, T. J. & Brennan, J. G. Heterometallic Lanthanide–Group 14 Metal Chalcogenolates. *Inorg. Chem.* **36**, 5064–5068 (1997).
11. Heine, J. & Muller-Buschbaum, K. Engineering metal-based luminescence in coordination polymers and metal-organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **42**, 9232–9242 (2013).
12. Batten, S.R.; Champness, N.R.; Chen, X.M.; Garcia-Martinez, J.; Kitagawa, S.; Öhrström, L.; O’Keeffe, M.; Suh, M.P.; Reedijk, J. Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013). *Pure and Applied Chemistry* **85**, 1715–1724 (2013).
13. Mahmoudi, G. & Morsali, A. Novel rare case of 2D + 1D = 2D polycatenation Hg(ii) coordination polymer. *CrystEngComm* **11**, 50–51 (2009).
14. Yaghi, O. M. *et al.* Reticular synthesis and the design of new materials. *Nature* **423**, 705–714 (2003).
15. Cook, T. R., Zheng, Y.-R. & Stang, P. J. Metal–Organic Frameworks and Self-Assembled Supramolecular Coordination Complexes: Comparing and Contrasting the Design, Synthesis, and Functionality of Metal–Organic Materials. *Chem. Rev.* **113**, 734–777 (2013).
16. Yi, X.-C., Huang, M.-X., Qi, Y. & Gao, E.-Q. Synthesis, structure, luminescence and catalytic properties of cadmium(ii) coordination polymers with 9H-carbazole-2,7-dicarboxylic acid. *Dalt. Trans.* **43**, 3691–3697 (2014).
17. Ming, C.-L., Hao, Z.-C., Yu, B.-Y., Van Hecke, K. & Cui, G.-H. Synthesis, Structures, and Catalytic Properties of Three New Metal–Organic Coordination Polymers Constructed from Flexible Benzimidazole-Based and cis-1,2-Cyclohexanedicarboxylate Synthons. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **25**, 559–568 (2015).
18. Duan, J., Li, Q. & Lu, Z. A new mesoporous coordination polymer: synthesis, structure and gas adsorption studies. *CrystEngComm* **17**, 2087–2090 (2015).
19. Hijikata, Y. *et al.* Pore Design of Two-Dimensional Coordination Polymers toward Selective Adsorption. *Inorg. Chem.* **52**, 3634–3642 (2013).

20. Jiang, G.-Q., Li, S.-J., Zhang, Y.-Q. & Zhang, Q.-J. Structure and magnetic properties of A Cu(II) coordination polymer supported by a tetrapodal Schiff base ligand. *Inorg. Chem. Commun.* **40**, 172–175 (2014).
21. Wang, H.-Y., Wu, Y., Leong, C. F., D'Alessandro, D. M. & Zuo, J.-L. Crystal Structures, Magnetic Properties, and Electrochemical Properties of Coordination Polymers Based on the Tetra(4-pyridyl)-tetrathiafulvalene Ligand. *Inorg. Chem.* **54**, 10766–10775 (2015).
22. Rocha, J., Carlos, L. D., Paz, F. A. A. & Ananias, D. Luminescent multifunctional lanthanides-based metal-organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **40**, 926–940 (2011).
23. Lima, P. P. *et al.* Synthesis, Characterization, and Luminescence Properties of Eu³⁺ 3-Phenyl-4-(4-toluoyl)-5-isoxazolonate Based Organic-Inorganic Hybrids. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 3923–3929 (2006).
24. Cui, Y. *et al.* A ratiometric and colorimetric luminescent thermometer over a wide temperature range based on a lanthanide coordination polymer. *Chem. Commun.* **50**, 719–721 (2014).
25. Strasser, A. & Vogler, A. Optical properties of thallium(I), lead(II) and bismuth(III) hexafluoroacetylacetonates. Intraligand phosphorescence under ambient conditions. *Inorg. Chem. Commun.* **7**, 528–530 (2004).
26. Li, H.-N. *et al.* Syntheses, Structures, and Photoluminescent Properties of Lanthanide Coordination Polymers Based on a Zwitterionic Aromatic Polycarboxylate Ligand. *Cryst. Growth Des.* **15**, 4331–4340 (2015).
27. Chen, X.-L. *et al.* Synthesis and structures of three d10 metal coordination polymers constructed from flexible polycarboxylate and 1,10-phenanthroline ligands. *Inorganica Chim. Acta* **363**, 360–367 (2010).
28. Haquin, V. *et al.* Color and Brightness Tuning in Heteronuclear Lanthanide Terephthalate Coordination Polymers. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 3464–3476 (2013).

29. Reineke, T. M., Eddaoudi, M., Fehr, M., Kelley, D. & Yaghi, O. M. From Condensed Lanthanide Coordination Solids to Microporous Frameworks Having Accessible Metal Sites. *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 1651–1657 (1999).
30. Daiguebonne, C. *et al.* Structural and Luminescent Properties of Micro- and Nanosized Particles of Lanthanide Terephthalate Coordination Polymers. *Inorg. Chem.* **47**, 3700–3708 (2008).
31. Zhu, L.-N. *et al.* [Zn(BDC)(H₂O)₂]_n: a novel blue luminescent coordination polymer constructed from BDC-bridged 1-D chains via interchain hydrogen bonds (BDC = 1,4-benzenedicarboxylate). *Inorg. Chem. Commun.* **5**, 1017–1021 (2002).
32. Phan, N. T. S., Nguyen, T. T., Nguyen, K. D. & Vo, A. X. T. An open metal site metal–organic framework Cu(BDC) as a promising heterogeneous catalyst for the modified Friedländer reaction. *Appl. Catal. A Gen.* **464–465**, 128–135 (2013).
33. Miles, D. O., Jiang, D., Burrows, A. D., Halls, J. E. & Marken, F. Conformal transformation of [Co(bdc)(DMF)] (Co-MOF-71, bdc = 1,4-benzenedicarboxylate, DMF = N,N-dimethylformamide) into porous electrochemically active cobalt hydroxide. *Electrochem. commun.* **27**, 9–13 (2013).
34. Li, Z.-P. *et al.* A New Coordination Polymer [Pb(1,4-BDC)]_n Containing a Unique μ_6 -Bridging Coordination Mode. *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **635**, 1650–1653 (2009).
35. Thirumurugan, A. & Cheetham, A. K. Anionic Metal–Organic Frameworks of Bismuth Benzenedicarboxylates: Synthesis, Structure and Ligand-Sensitized Photoluminescence. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 3823–3828 (2010).
36. Dey, C., Kundu, T., Biswal, B. P., Mallick, A. & Banerjee, R. Crystalline metal-organic frameworks (MOFs): synthesis, structure and function. *Acta Crystallogr. Sect. B* **70**, 3–10 (2014).
37. Stock, N. & Biswas, S. Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites. *Chem. Rev.* **112**, 933–969 (2012).

38. Harbuzaru, B. V *et al.* A Miniaturized Linear pH Sensor Based on a Highly Photoluminescent Self-Assembled Europium(III) Metal–Organic Framework. *Angew. Chemie Int. Ed.* **48**, 6476–6479 (2009).
39. Kuppler, R. J. *et al.* Potential applications of metal-organic frameworks. *Coord. Chem. Rev.* **253**, 3042–3066 (2009).
40. Liu, D., Lu, K., Poon, C. & Lin, W. Metal–Organic Frameworks as Sensory Materials and Imaging Agents. *Inorg. Chem.* **53**, 1916–1924 (2014).
41. Suh, M. P., Cheon, Y. E. & Lee, E. Y. Syntheses and functions of porous metallosupramolecular networks. *Coord. Chem. Rev.* **252**, 1007–1026 (2008).
42. Yu, Y. *et al.* Copper(I) Metal–Organic Framework: Visual Sensor for Detecting Small Polar Aliphatic Volatile Organic Compounds. *Inorg. Chem.* **54**, 11590–11592 (2015).
43. Kumar, P., Deep, A. & Kim, K.-H. Metal organic frameworks for sensing applications. *TrAC Trends Anal. Chem.* **73**, 39–53 (2015).
44. Xiao, Y. *et al.* A microporous luminescent metal-organic framework for highly selective and sensitive sensing of Cu²⁺ in aqueous solution. *Chem. Commun.* **46**, 5503–5505 (2010).
45. Cui, Y. *et al.* A Luminescent Mixed-Lanthanide Metal–Organic Framework Thermometer. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 3979–3982 (2012).
46. Bunzli, J.-C. G. & Piguet, C. Taking advantage of luminescent lanthanide ions. *Chem. Soc. Rev.* **34**, 1048–1077 (2005).
47. Braslavsky, S. E. Glossary of terms used in photochemistry, 3rd edition (IUPAC Recommendations 2006). *Pure Appl. Chem.* **79**, 293–465 (2007).
48. Smet, P. F., Moreels, I., Hens, Z. & Poelman, D. Luminescence in Sulfides: A Rich History and a Bright Future. *Materials (Basel)*. **3**, 2834 (2010).
49. Binnemans, K. Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Materials. *Chem. Rev.* **109**, 4283–4374 (2009).
50. Malta, O. L. & Carlos, L. D. Intensities of 4f-4f transitions in glass materials. *Quart. mica Nov.* **26**, 889–895 (2003).

51. Moore, E. G., Samuel, A. P. S. & Raymond, K. N. From Antenna to Assay: Lessons Learned in Lanthanide Luminescence. *Acc. Chem. Res.* **42**, 542–552 (2009).
52. Eliseeva, S. V & Bunzli, J.-C. G. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences. *Chem. Soc. Rev.* **39**, 189–227 (2010).
53. Bünzli, J.-C. G. Lanthanide Luminescence for Biomedical Analyses and Imaging. *Chem. Rev.* **110**, 2729–2755 (2010).
54. Fu, Y., Zhang, Y. & Xu, Z. Synthesis and structural characterization of four new organically-directed bismuth sulfates. *Dalt. Trans.* 4792–4798 (2008). doi:10.1039/B803454K
55. Bhagat, S. P., Gawande, A. B. & Omanwar, S. K. Photoluminescence study of a novel UV emitting phosphor $\text{Sr}_2\text{Mg}(\text{BO}_3)_2:\text{Pb}^{2+}, \text{Gd}^{3+}$. *Opt. Mater. (Amst)*. **40**, 36–40 (2015).
56. Yang, J., Ma, J.-F., Liu, Y.-Y., Ma, J.-C. & Batten, S. R. Organic-Acid Effect on the Structures of a Series of Lead(II) Complexes. *Inorg. Chem.* **46**, 6542–6555 (2007).
57. Fan, S.-R. & Zhu, L.-G. Influence of the Reaction Conditions on the Self-assembly of Lead(II) 5-Sulfosalicylate Coordination Polymers with Chelating Amine Ligands. *Inorg. Chem.* **45**, 7935–7942 (2006).
58. He, J., Zeller, M., Hunter, A. D. & Xu, Z. White Light Emission and Second Harmonic Generation from Secondary Group Participation (SGP) in a Coordination Network. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 1553–1559 (2012).
59. Yang, E.-C. *et al.* An eight-connected 3D lead(ii) metal-organic framework with octanuclear lead(ii) as a secondary building unit: synthesis{,} characterization and luminescent property. *CrystEngComm* **10**, 158–161 (2008).
60. Chen, J., Wang, S., Du, Y. & Chen, L. Study on the spectroscopic properties of Pb^{2+} doped SrI_2 single crystals. *J. Alloys Compd.* **597**, 249–257 (2014).
61. Zhu, X. *et al.* Two luminescent frameworks constructed from lead(II) salts with carboxylate ligands containing dinuclear lead(II) units. *J. Solid State Chem.* **180**, 2386–2392 (2007).

62. Babin, V. *et al.* Luminescence characteristics of Pb²⁺ centres in undoped and Ce³⁺-doped Lu₃Al₅O₁₂ single-crystalline films and Pb²⁺→Ce³⁺ energy transfer processes. *J. Lumin.* **127**, 384–390 (2007).
63. Strasser, A. & Vogler, A. Intraligand phosphorescence of lead(II) β-diketonates under ambient conditions. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **165**, 115–118 (2004).
64. Goodman, L. & Laurenzi, B. J. in (ed. Chemistry, P.-O. L. B. T.-A. in Q.) **Volume 4**, 153–169 (Academic Press, 1968).
65. Roberts, S. T. Energy transport: Singlet to triplet and back again. *Nat Chem* **7**, 764–765 (2015).
66. Masetti, F., Mazzucato, U. & Galiazzo, G. Heavy atom effect on the luminescence of phenanthrene. *J. Lumin.* **4**, 8–12 (1971).
67. Köhler, A. & Bäessler, H. Triplet states in organic semiconductors. *Mater. Sci. Eng. R Reports* **66**, 71–109 (2009).
68. Zhang, Y.-Y., Liu, S.-X., Du, K.-K. & Xue, M.-X. A 3D-diamond-like coordination network of lead(II) complex: Synthesis, structure and luminescent property. *Inorg. Chem. Commun.* **13**, 641–644 (2010).
69. Zhao, J. *et al.* Unusual 3D pillared-layer Pb(II) complex supported by mercapto-triazole ligand: Synthesis, structure and luminescent property. *Inorg. Chem. Commun.* **20**, 205–208 (2012).
70. Burrows, A. D. Mixed-component metal-organic frameworks (MC-MOFs): enhancing functionality through solid solution formation and surface modifications. *CrystEngComm* **13**, 3623–3642 (2011).
71. Singh, V., Kumar, A., Yadav, M. K., Prasad, L. B. & Singh, N. Conducting properties of new heterometallic one-dimensional coordination polymers derived from 1-nitroethylene-2,2-dithiolate (NED₂⁻) ligand and their I₂-doped products. *Synth. Met.* **176**, 65–69 (2013).
72. Gao, H.-L. *et al.* Structures and Magnetic Properties of Ferromagnetic Coupling 2D Ln–M Heterometallic Coordination Polymers (Ln = Ho, Er; M = Mn, Zn). *Inorg. Chem.* **47**, 11057–11061 (2008).

73. Kleist, W., Maciejewski, M. & Baiker, A. MOF-5 based mixed-linker metal–organic frameworks: Synthesis, thermal stability and catalytic application. *Thermochim. Acta* **499**, 71–78 (2010).
74. Férey, G. *et al.* Mixed-Valence Li/Fe-Based Metal–Organic Frameworks with Both Reversible Redox and Sorption Properties. *Angew. Chemie Int. Ed.* **46**, 3259–3263 (2007).
75. Gul-E-Noor, F. *et al.* Adsorption of Small Molecules on Cu₃(btc)₂ and Cu_{3–x}Zn_x(btc)₂ Metal–Organic Frameworks (MOF) As Studied by Solid-State NMR. *J. Phys. Chem. C* **117**, 7703–7712 (2013).
76. Marinescu, G., Madalan, A. M., Tiseanu, C. & Andruh, M. New d10 heterometallic coordination polymers based on compartmental Schiff-base ligands. Synthesis, structure and luminescence. *Polyhedron* **30**, 1070–1075 (2011).
77. Zhou, Y., Hong, M. & Wu, X. Lanthanide-transition metal coordination polymers based on multiple N- and O-donor ligands. *Chem. Commun.* 135–143 (2006). doi:10.1039/B509458P
78. 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. *Dalt. Trans.* **43**, 10940–10946 (2014).
79. Feng, C. *et al.* Color-tunable and white-light emission of one-dimensional 1-di-2-thenoyltartaric acid mixed-lanthanide coordination polymers. *Dalt. Trans.* **44**, 4640–4647 (2015).
80. Huang, Y.-G. *et al.* Cobalt–Lanthanide Coordination Polymers Constructed with Metalloligands: A Ferromagnetic Coupled Quasi-1D Dy³⁺ Chain Showing Slow Relaxation. *Chem. – A Eur. J.* **14**, 10340–10347 (2008).
81. Xia, Z.-Q. *et al.* Copper(II)–lanthanide(III) coordination polymers constructed from pyridine-2,5-dicarboxylic acid: Preparation, crystal structure and photoluminescence. *J. Solid State Chem.* **197**, 489–498 (2013).

82. Sun, Y. *et al.* Three 3d–4f heterometallic coordination polymers based on polydentate ligand and sulfate: Synthesis, crystal structure and photoluminescent properties. *Inorg. Chem. Commun.* **28**, 1–6 (2013).
83. Zhao, J. *et al.* Syntheses, structures and properties of three new two-dimensional CuI–LnIII heterometallic coordination polymers based on 2,2'-dipyridyl-5,5'-dicarboxylate ligands. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **116**, 348–354 (2013).
84. Rana, A. *et al.* Two new metal-organic coordination polymers of lead with O-, N-donor ligands: Synthesis, characterization, luminescence and thermal behavior. *J. Solid State Chem.* **197**, 46–52 (2013).
85. Wiesbrock, F. & Schmidbaur, H. Complexity of Coordinative Bonding in Thallium(I) Anthranilates and Salicylates. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 3622–3630 (2003).
86. Chen, S.-C. *et al.* Alkali-Metal-Templated Assemblies of New 3D Lead(II) Tetrachloroterephthalate Coordination Frameworks. *Cryst. Growth Des.* **11**, 4190–4197 (2011).
87. Lestari, W. W. *et al.* Syntheses{,} structures and luminescence properties of novel metal-organic frameworks based on zinc(ii){,} cadmium(ii) or lead(ii) and a 2{,}2[prime or minute]-dimethoxy-functionalised biphenyl linker. *CrystEngComm* **15**, 3874–3884 (2013).
88. Tan, Y.-X., Meng, F.-Y., Wu, M.-C. & Zeng, M.-H. Two Pb(II) dicarboxylates constructed by rigid terephthalate or flexible d(+)-camphorate with different 3D motif based on cooperative effect of steric hindrance of ligand and lone pair electrons. *J. Mol. Struct.* **928**, 176–181 (2009).
89. Rosi, N. L. *et al.* Rod Packings and Metal–Organic Frameworks Constructed from Rod-Shaped Secondary Building Units. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 1504–1518 (2005).
90. Shi, Q. *et al.* A new polynuclear Fe(III) cluster based on inorganic O-donor polyoxometalate and organic N-donor ligands. *Inorg. Chem. Commun.* **12**, 293–295 (2009).

91. Téllez S, C. A., Hollauer, E., Mondragon, M. A. & Castaño, V. M. Fourier transform infrared and Raman spectra, vibrational assignment and ab initio calculations of terephthalic acid and related compounds. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **57**, 993–1007 (2001).
92. Binh, N. T. *et al.* Study on preparation and characterization of MOF based lanthanide doped luminescent coordination polymers. *Mater. Chem. Phys.* **143**, 946–951 (2014).
93. Lestari, W. W. *et al.* Synthesis, Structure and Luminescence Properties of a Three-Dimensional Heterobimetallic Chiral Metal–Organic Framework Based on Sodium(I), Lead(II) and (S)-5,5'-Bis(4-carboxyphenyl)-2,2'-bis(diphenylphosphinoyl)-1,1'-binaphthyl as Linker. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 1775–1782 (2014).
94. Chan, W.-L., Liu, Z., Lu, S., Tanner, P. A. & Wong, K.-L. The reported anomalous emission intensity of the 5D0 [rightward arrow] 7F4 transition of Eu³⁺ in a molybdate double perovskite. *J. Mater. Chem. C* **3**, 960–963 (2015).
95. Sá Ferreira, R. A. *et al.* A theoretical interpretation of the abnormal 5D0→7F4 intensity based on the Eu³⁺ local coordination in the Na₉[EuW₁₀O₃₆]·14H₂O polyoxometalate. *J. Lumin.* **121**, 561–567 (2006).
96. Binnemans, K. Interpretation of europium(III) spectra. *Coord. Chem. Rev.* **295**, 1–45 (2015).
97. Zaitoun, M. A. & Al-Tarawneh, S. Effect of varying lanthanide local coordination sphere on luminescence properties illustrated by selected inorganic and organic rare earth complexes synthesized in sol–gel host glasses. *J. Lumin.* **131**, 1795–1801 (2011).
98. Latva, M. *et al.* Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield. *J. Lumin.* **75**, 149–169 (1997).
99. Gupta, S. K. *et al.* Bluish white emitting Sr₂CeO₄ and red emitting Sr₂CeO₄:Eu³⁺ nanoparticles: optimization of synthesis parameters{,} characterization{,} energy transfer and photoluminescence. *J. Mater. Chem. C* **1**, 7054–7063 (2013).

100. Oliveira, C. K. *et al.* Synthesis, crystal structure and luminescent properties of lanthanide extended structure with asymmetrical dinuclear units based on 2-(methylthio)benzoic acid. *J. Lumin.* **170, Part**, 528–537 (2016).
101. Rodrigues, C. V *et al.* Unusual photoluminescence properties of the 3D mixed-lanthanide-organic frameworks induced by dimeric structures: a theoretical and experimental approach. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 14858–14866 (2014).
102. Basu, B. B. J. & Vasantharajan, N. Temperature dependence of the luminescence lifetime of a europium complex immobilized in different polymer matrices. *J. Lumin.* **128**, 1701–1708 (2008).
103. Lojpur, V., Antic, Z. & Dramicanin, M. D. Temperature sensing from the emission rise times of Eu³⁺ in SrY₂O₄. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 25636–25641 (2014).
104. Lahoud, M. G. *et al.* Synthesis, crystal structure and photoluminescence of a binuclear complex of europium(III) containing 3,5-dicarboxypyrazolate and succinate. *Polyhedron* **54**, 1–7 (2013).
105. Wang, Y. & Horrocks Jr., W. D. Characterization of lanthanide ion binding to macrocyclic tricarboxylate ligands containing 12-, 15- and 18-membered rings by europium(III) luminescence spectroscopy. *Inorganica Chim. Acta* **263**, 309–314 (1997).
106. Kłonkowski, A. M., Szałkowska, I., Lis, S. & Hnatejko, Z. Luminescence properties of materials consisting of Eu(III) or Tb(III) complexes with 2,2'-bipyridine N,N'-dioxide and coligands entrapped in xerogels. *Opt. Mater. (Amst)*. **30**, 1225–1232 (2008).
107. Lee, S. & Jang, D.-J. Cation-Binding Sites of Subtilisin Carlsberg Probed with Eu(III) Luminescence. *Biophys. J.* **79**, 2171–2177 (2000).