



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

VIVIANE PEREIRA DE SOUZA

**NOVOS MATERIAIS COM ÍONS LANTANÍDEOS E ÁCIDOS BENZOICOS
SUBSTITUÍDOS**

RECIFE

2017

VIVIANE PEREIRA DE SOUZA

**NOVOS MATERIAIS COM ÍONS LANTANÍDEOS E ÁCIDOS BENZOICOS
SUBSTITUÍDOS**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciência de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Luiz Longo

Co-orientador: Prof. Dr. Severino Alves Júnior

Orientador Externo: Prof^a. Dr^a. Ivani Malvestiti

RECIFE

2017

Catálogo na fonte
Bibliotecária Leonice Cavalcante CRB4-1714

S719n Souza, Viviane Pereira de.
Novos materiais com íons lantanídeos e ácidos benzoicos substituídos /
Viviane Pereira de Souza. – 2017.
93 f. : fig.

Orientador : Ricardo Luiz Longo.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN.
Ciência de Materiais. Recife, 2017.
Inclui referências.

1. Luminescência. 2. Sínteses. 3. Mecanoquímica. I. Longo, Ricardo
Luiz. (Orientador). II. Título.

546 CDD (22. ed.) UFPE-FQ 2018-46

VIVIANE PEREIRA DE SOUZA

**NOVOS MATERIAIS COM ÍONS LANTANÍDEOS E ÁCIDOS BENZOICOS
SUBSTITUÍDOS**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciência de Materiais.

Aprovada em 02/08/2017.

BANCA EXAMINADORA

Prof^o. Dr. Ricardo Luiz Longo (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Dr^a. Beate Saegesser Santos (Examinadora Interna)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Dr^a. Ana Cláudia Vaz de Araújo (Examinadora Externa)
Universidade Federal Rural de Pernambuco

*À minha querida avó, Anália Pereira das Neves (in memoriam), exemplo de força e
determinação.*

Dedico

Agradecimentos

A conclusão de um trabalho acadêmico nos permite reconhecer e agradecer o valor que nossos familiares, amigos, professores e colaboradores tiveram para que o nosso objetivo fosse alcançado.

Deste modo, gostaria de agradecer primeiramente ao Prof. Ricardo Longo, ao Prof. Severino Alves Jr e à Profª. Ivani Malvestiti pela orientação e por toda contribuição na minha formação acadêmica, profissional e pessoal.

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

Agradeço aos técnicos da Central Analítica do DQF/UFPE pelas análises realizadas, ao Prof. Celso Pinto de Melo (UFPE) e sua aluna Gabriela Ratkovski pelas análises de FTIR e ao Prof. Robert Burrow (UFSM) pelas caracterizações por raios-X de monocristal.

Agradeço à Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco (FACEPE) pela bolsa concedida, à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo suporte financeiro.

Agradeço aos amigos do laboratório e do departamento (Rodrigo Silva, Thiago Muniz, Rodolfo Nunes, Cristiane Kelly, Dayane Caroline, Crislaine Marcovicz, Suelle Gisian, Leonis Lourenço e Thiago Silva) pelas discussões científicas e por tornarem a jornada de pesquisa e estudo em algo leve e descontraído.

E os agradecimentos mais afetuosos aos *amigos bons*, Túlio Oliveira, Deborah Almeida, Ighara Oliveira, Alessandro Lima e Sabrina Vieira, pela amizade e motivação. Em especial à Juraci Souza e Jurandy Neves por todo suporte e por sempre terem acreditado em mim, até quando eu mesma não acreditei.

À todos esses: gratidão!

Resumo

Compostos de coordenação com ácidos benzoicos substituídos – 2-(metiltio)-benzoico (**S**) e 4-(metilsulfinil)-benzoico (**SO**) – e íons lantanídeos trivalentes (Ln^{3+}) foram sintetizados. Três métodos sintéticos foram abordados para complexação de **S** com Ln^{3+} ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Tm}$ e Yb): (1) método alcalino aberto, (2) método hidrotérmico e (3) método mecanoquímico por moagem assistida por água, utilizando a mesma razão molar 1:3:3 para $\text{Ln}:\text{S}:\text{NaOH}$. Polímeros de coordenação isomórficos unidimensionais (1D) **SEu1**, **SGd1** e **STb1**, com fórmula $[\text{Ln}_2\text{S}_6(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ e dois sítios Ln distintos, foram sintetizados e caracterizados anteriormente com o método 1. Os dados de difratometria de raios-X (DRX) de pó dos demais compostos da série 1 sugerem a formação de duas novas estruturas: (i) para **SLa1** e **SCe1** e (ii) para **STm1** e **SYb1**. Dados preliminares de DRX de monocristal fornecem estrutura rede 1D para **SLa1** com fórmula $[\text{LaS}_3]$. Na série 2 foi observado a formação de dois novos grupos de compostos com **SLa2** e **SYb2**, e outro com **SCe2**, **SEu2** e **SGd2**. Os compostos da série 3 **SLa3**, **SCe3**, **STm3** e **SYb3** apresentam padrões de difração similares aos seus correspondentes hidrotermais. Enquanto os compostos **SEu3**, **SGd3** e **STb3** apresentam picos similares ao padrão do composto **STb1**, mas com misturas estruturais. Os espectros de emissão de **SEu1** e **SEu2** são bastante distintos e indicam que **SEu2** tem maior simetria local que **SEu1**. Os espectros de excitação de **SGd1** (máximo em 489 nm) e **SGd2** (máximo em 439 nm) também são diferentes e indicam que as rotas sintéticas produzem complexos estruturalmente distintos. Em **SYb1** e **SYb2** foi observada a transição ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$, no entanto, os espectros de excitação são bastante diferentes, sendo mais estruturado e com máximo em 360 nm para **SYb1**, enquanto **SYb2** não apresenta nenhuma estrutura e tem máximo em 370 nm. Todos esses dados espectroscópicos e luminescentes, bem como os padrões de DRX indicam que os compostos sintetizados através do método aberto e do método hidrotermal têm estruturas diferentes. No entanto, eles podem ser usados para converter radiação UV em visível ou infravermelho próximo através do efeito da antena. Compostos de coordenação com **SO** e íons lantanídeos trivalentes (Eu, Gd e Tb) foram obtidos via hidrotermal e são isomórficos. O estudo das propriedades fotofísicas foi iniciado para o composto com íons Eu^{3+} , em que a espectroscopia de emissão indica um ambiente de coordenação de baixa simetria.

Palavras-chave: Luminescência. MOFs. Sínteses. Lantanídeos. Mecanoquímica.

Abstract

Coordination compounds with substituted benzoic acids – 2-(methylthio)-benzoic (**S**) and 4-(methylsulfinyl)-benzoic (**SO**) – and trivalent lanthanide ion (Ln^{3+}) were synthesized. Three synthetic methods were employed for complexation of **S** with Ln^{3+} ($\text{Ln} = \text{La, Ce, Eu, Gd, Tb, Tm e Yb}$): (1) alkaline-open (series 1), (2) hydrothermal (series 2) and (3) mechanochemistry with liquid-assisted grinding (series 3) using the same molar ratio 1:3:3 for $\text{Ln}:\text{S}:\text{NaOH}$. Coordination one-dimensional (1D) isomorphous polymers **SEu1**, **SGd1** e **STb1**, with formula $[\text{Ln}_2\text{S}_6(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ and two different sites Ln were synthesized and characterized previously with method 1. The powder diffraction X-ray data (PDRX) of other compounds of series 1 suggest the formation of two new structures one for **SLa1** and **SCe1** and another for **STm1** and **SYb1**. Preliminary DRX data of monocrystal provide network 1D structure for **SLa1** with formula $[\text{LaS}_3]$. It was observed in series 2 the formation of two new compounds groups with **SLa2** and **SYb2**, and another with **SCe2**, **SEu2** and **SGd2**. Compounds of series 3 **SLa3**, **SCe3**, **STm3** and **SYb3** presented diffraction patterns similar to their corresponding hydrothermal. While compounds **SEu3**, **SGd3** and **STb3** presented similar peaks to the patterns of compound **STb1**, but with structural mixtures. The emission spectra of **SEu1** and **SEu2** are quite different and indicate that **SEu2** has higher local symmetry than **SEu1**. The excitation spectra of **SGd1** (maximum at 489 nm) and **SGd2** (maximum at 439 nm) compounds are also different and indicate that the synthetic routes produce structurally distinct complexes. The ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ transition was observed in **SYb1** and **SYb2**, however, their excitation spectra are quite different, because **SYb1** is more structured and a maximum at 360 nm, whereas **SYb2** does not present any structure and a maximum at 370 nm. All these spectroscopic and luminescent data as well as the X-ray diffraction patterns indicate that the compounds synthesized via open reflux and hydrothermal procedures have different structures; however, they can be used to convert UV radiation into visible or near infrared via the antenna effect. Coordination compounds with **SO** and trivalent lanthanide ion (Eu, Gd and Tb) were obtained by hydrothermal method and they are isomorphous. The photophysical study was started for the compound with Eu^{3+} , for which the emission spectrum indicates a low symmetry coordination environment.

Key words: Luminescence. MOFs. Synthesis. Lanthanides. Mechanochemistry.

Lista de Figuras

| | | |
|-------------|--|----|
| Figura 1 – | Estruturas (a) 1D, (b) 2D e (c) 3D da MOF-5, composta por ácido 1,4- benzenodicarboxílico e íons zinco bivalentes. Fonte: <i>Int. J. Quantum Chem.</i> , 2012 , 112, 3346–3355 | 16 |
| Figura 2 – | Série lantanídica, presente no 6º período da tabela periódica | 18 |
| Figura 3 – | Modos de coordenação dos ácidos caboxílicos: (a) η^1 , (b) η^2 , (c) $\mu_2:\eta^1-\eta^1$ Z-Z (O,O'), (d) $\mu_2:\eta^1-\eta^1$ (O,O), (e) $\mu_2:\eta^1-\eta^1$ Z-E, (f) $\mu_2:\eta^1-\eta^1$ E-E, e (g) $\mu_2:\eta^2-\eta^1$, adaptado de [19] | 19 |
| Figura 4 – | Cronograma dos métodos sintéticos mais comuns para a síntese de MOFs, adaptado de [29] | 21 |
| Figura 5 – | Compostos de coordenação com H ₆ bmt obtidos via hidrotermal e assistida por micro-ondas, adaptado de [35] | 22 |
| Figura 6 – | Esquema de síntese de uma série de complexos pentafluorobenzoatos de lantanídeos, adaptado de [36] | 23 |
| Figura 7 – | Esquema de síntese da MOF MIL-101(Cr) pelo método mecanoquímico de moagem livre de solvente e pelo método tradicional, adaptado de [39] | 24 |
| Figura 8 – | Síntese de duas séries de MOFs isoestruturais com ácido benzeno-1,3,5-tricarboxílico e carbonatos de lantanídeos na presença de DMF ou H ₂ O pelo método LAG, adaptado de [43] | 26 |
| Figura 9 – | Esquema ilustrativo dos vários processos fotofísicos, adaptado de [47] | 27 |
| Figura 10 – | Estrutura da rede unidimensional 1D [La(2-MeSBz) ₃] (SLa1) | 31 |
| Figura 11 – | Difratogramas de raios-X de pó de SLa1 , SCe1 , STm1 e SYb1 | 36 |
| Figura 12 – | Difratogramas de raios-X de pó de SLa1 , SYb1 , e simulados de STb1 e S | 37 |
| Figura 13 – | Estrutura da rede unidimensional 1D [La(2-MeSBz) ₃] (SLa1) | 38 |
| Figura 14 – | Difratogramas de raios-X de pó do composto bruto SLa1 e do simulado monocristal | 38 |
| Figura 15 – | Difratogramas de raios-X de pó de SLa2 , SYb2 e STm2 | 40 |
| Figura 16 – | Difratogramas de raios-X de pó de SCe2 , SEu2 e SGd2 | 40 |

| | | |
|-------------|---|----|
| Figura 17 – | Difratogramas de raios-X de pó de SLa2 , SEu2 , STb2 e simulado de STb1 | 42 |
| Figura 18 – | Difratogramas de raios-X de pó dos Ensaio 1, 2, 3 e 4 | 42 |
| Figura 19 – | Esquema da reação do ácido fumárico com óxido de zinco pelo método mecanoquímico/LAG, adaptado de [61] | 43 |
| Figura 20 – | Esquema da reação da cianoguanidina (cnge) com cloreto de cádmio livre de solvente, adaptado de [62] | 43 |
| Figura 21 – | Difratogramas de raios-X de pó do Ensaio 2 e 4, de SEu2 e simulado de STb1 | 44 |
| Figura 22 – | Difratogramas de raios-X de pó de SEu3 , SGd3 e STb3 | 45 |
| Figura 23 – | Difratogramas de raios-X de pó de SLa3 , SCe3 , STm3 e SYb3 | 45 |
| Figura 24 – | Espectros vibracionais na região do Infravermelho de SLa1 , SCe1 , STm1 e SYb1 | 46 |
| Figura 25 – | Espectros vibracionais na região do infravermelho de SLa2 , SCe2 , SEu2 , SGd2 , STb2 , STm2 e SYb2 | 49 |
| Figura 26 – | Espectros vibracionais na região do Infravermelho de SLa3 , SCe3 , SEu3 , SGd3 , STb3 , STm3 e SYb3 | 51 |
| Figura 27 – | Espectro de excitação (250–550 nm) monitorado em 611 nm e espectro de emissão (550–720 nm) com excitação em 337 nm de SEu2 a temperatura ambiente | 53 |
| Figura 28 – | Diagrama de nível de energia parcial dos íons lantanídeos trivalentes de acordo com Dieke. Fonte: <i>Coord. Chem. Rev.</i> , 2012 , 256, 1645 | 54 |
| Figura 29 – | Curva de decaimento da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ monitorada em 611 nm com excitação em 337 nm de SEu2 a temperatura ambiente | 55 |
| Figura 30 – | Espectro de excitação (250–430 nm) monitorado em 445 nm e espectro de emissão (450–720 nm) com excitação em 405 nm de SGd2 a temperatura ambiente | 57 |
| Figura 31 – | Espectro de excitação (240–900 nm) monitorado em 975, 1000 e 1047 nm (esquerda) e espectro de emissão (900–1700 nm) com excitações em 290 e 360 nm (direita) de SYb1 , a temperatura ambiente. Os asteriscos denotam a difração de enésima ordem do comprimento de onda de excitação | 58 |

| | | |
|-------------|--|----|
| Figura 32 – | Espectro de excitação (240–960 nm) monitorado em 975 nm e espectro de emissão (900–1600 nm) com excitação em 360 nm de SYb2a temperatura ambiente | 58 |
| Figura 33 – | Esquema de síntese do ácido 4-(metilsulfinil)-benzoico | 59 |
| Figura 34 – | Difratogramas de raios-X de pó do ligante SO e de SOEu1 e SOEu2 obtidos na síntese hidrotermal | 61 |
| Figura 35 – | Difratogramas de raios-X de pó de SOEu2 , SOGd2 e SOTb2 obtidos da solução sobrenadante da síntese hidrotermal | 61 |
| Figura 36 – | Espectro de excitação (250-550 nm) monitorado em 612 nm e espectro de emissão (550-720 nm) com excitação em 395 nm de SOEu1 a temperatura ambiente | 63 |
| Figura 37 – | Espectro de excitação (250-550 nm) monitorado em 616 nm e espectro de emissão (550-720 nm) com excitação em 395 nm de SOEu2 a temperatura ambiente | 63 |
| Figura 38 – | Decaimento da luminescência de SOEu1 monitorada em 612 nm, com excitação em 395 nm | 64 |
| Figura 39 – | Decaimento da luminescência de SOEu2 monitorada em 616 nm, com excitação em 395 nm | 65 |
| Figura 40 – | Esquema ilustrativo da síntese das Séries 1, 2 e 3. Representação do (a) agitador magnético; (b) do reator de teflon com corpo externo de aço inoxidável e forno programável; e (c) jarros de teflon de 5 mL e polipropileno inerte de 2 mL e esferas de aço inoxidável de 10 e 1 mm e moinho RETSCH MM200 utilizados nas sínteses via mecanoquímica/LAG | 68 |
| Figura 41 – | Esquema ilustrativo da síntese dos compostos de coordenação com o ácido 4-(metilsulfinil)-benzoico (SO) | 72 |
| Figura 42 – | Esquema da reação de oxidação do ácido 4-(metiltio)-benzoico ao ácido 4-(metilsulfinil)-benzoico | 72 |

Lista de Tabelas

| | | |
|------------|--|----|
| Tabela 1 – | Volume de solvente e do tipo do jarro na reação de complexação de S com íons európio | 34 |
| Tabela 2 – | Rendimento ^a da reação de complexação de S com íons lantanídeos | 35 |
| Tabela 3 – | Dados das principais bandas no espectro de infravermelho com intensidades elevadas ^{a)} e análise elementar (AE) para a série 1 (síntese aberta) | 47 |
| Tabela 4 – | Dados das principais bandas no espectro de infravermelho com intensidades elevadas ^{a)} e análise elementar (AE) para a série 2 (hidrotermal) | 50 |
| Tabela 5 – | Dados das principais bandas no espectro de infravermelho com intensidades elevadas ^{a)} para a série 3 (mecanoquímica/LAG) | 51 |
| Tabela 6 – | Valores de tempo de vida (τ), taxa radiativa (A_{rad}), taxa não-radiativa (A_{nrad}), eficiência quântica (η) e a razão $r = I(^7F_2)/I(^7F_1) = I_{02}/I_{01}$ entre as intensidades das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ para SEu1 e SEu2 | 55 |
| Tabela 7 – | Parâmetros de intensidade e razão entre as áreas das transições de SOEu1 e SOEu2 | 64 |
| Tabela 8 – | Valores de tempo de vida (τ), taxa total (A_{total}), taxa radiativa (A_{rad}), taxa não-radiativa (A_{nrad}) e eficiência quântica (η) de SOEu1 e SOEu2 | 64 |

Lista de Siglas, Símbolos e Abreviaturas

| | |
|---------------------|---|
| MOF | <i>Metal-organic framework</i> |
| LMCT | <i>Ligand-to-metal charge transfer</i> |
| SFG | <i>Solvent-free grinding</i> |
| LAG | <i>Liquid-assisted grinding.</i> |
| ILAG | <i>Ion-and-liquid assisted grinding</i> |
| 0D, 1D, 2D e 3D | Zero, uma, duas e três dimensões, respectivamente |
| DMCL | Dispositivos moleculares conversores de luz |
| IV | Infravermelho |
| VIS | Visível |
| UV | Ultravioleta |
| S | Ácido 2-(metiltio)-benzoico |
| SO | Ácido 4-(metilsulfinil)-benzoico |
| DMSO-d ₆ | Dimetilsulfóxido deuterado. |
| DMF | Dimetilformamida |
| Pdc | Ácido 3,5-pirazoledicarboxílico |
| Bdc | Ácido 1,2-benzenodicarboxilato |
| Bmt | Ácido [benzeno-1,3,5-triiltris(metileno)]trifosfórico |
| Pfb | Ácido perfluorobenzoico |
| Nda | Ácido 2,6-naftalenodicarboxílico. |
| Ant | Ácido 9-antracencarboxílico. |
| Pvdc | 4,4'-(1E,1'E)-2,2'-(2,5-dimetoxi-1,4-fenileno)bis(eteno-2,1-diil)dibenzoico |
| Bffmp | 2,6-bis[2-formilfenoximetil]piridina |
| Btc | Ácido benzeno-1,3,5-tricarboxílico |
| Fum | Ácido fumárico |
| Cnge | Cianoguanidina |
| A _{rad} | Taxa radiativa |
| A _{nrad} | Taxa não-radiativa |
| <i>n</i> | Índice de refração do meio |
| ν_{0J} | Média da frequência da emissão ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ |
| I_{0J} | Área da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ |

| | |
|----------------|--|
| τ | Tempo de vida |
| η | Eficiência quântica |
| ν_a | Estiramento antissimétrico |
| ν_s | Estiramento simétrico |
| ν_{C-S} | Estiramento da ligação carbono-enxofre |
| Δ | Diferença entre os estiramentos antissimétrico e simétrico |
| Δ_{sal} | Delta do 2-(metiltio)-benzoato de sódio |
| μL | Microlitro |
| mL | Mililitro |
| Mmol | Milimol |
| mg | Miligrama |
| Mm | Milímetro |
| Ms | Milissegundo |
| MHz | Megahertz |

Sumário

| | | |
|------------|---|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 16 |
| 1.1 | Design Estrutural e Síntese de Materiais Metal-Orgânicos | 18 |
| 1.1.1 | <i>Unidades Básicas de Construção: Centros Metálicos e Ligantes</i> | 18 |
| 1.1.2 | <i>Métodos de Síntese de Materiais Metal-Orgânicos</i> | 20 |
| 1.2 | Luminescência de Materiais Metal-Orgânicos | 26 |
| 1.3 | Objetivos | 31 |
| 2 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 33 |
| 2.1 | Síntese com Ácido 2-(metiltio)-benzoico | 33 |
| 2.1.1 | <i>Difratometria de Raios-X de Pó.....</i> | 35 |
| 2.1.2 | <i>Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho</i> | 46 |
| 2.1.3 | <i>Propriedades Luminescentes.....</i> | 52 |
| 2.2 | Sínteses com Ácido 4-(metilsulfinil)-benzoico | 59 |
| 2.2.1 | <i>Difratometria de Raios-X de Pó</i> | 60 |
| 2.2.2 | <i>Propriedades Luminescentes</i> | 62 |
| 3 | CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS | 66 |
| 4 | METODOLOGIA | 68 |
| 4.1 | Reagentes | 68 |
| 4.2 | Protocolo de Síntese dos Compostos de Coordenação com o Ácido 2-(metiltio)-benzoico | 68 |
| 4.2.1 | <i>Síntese $LnCl_3 \cdot xH_2O$</i> | 69 |
| 4.2.2 | <i>Síntese da Série 1</i> | 69 |
| 4.2.3 | <i>Síntese da Série 2</i> | 70 |
| 4.2.4 | <i>Testes Metodológicos via Mecanoquímica</i> | 71 |
| 4.2.5 | <i>Síntese da Série 3</i> | 71 |
| 4.3 | Protocolo de Síntese dos Compostos de Coordenação com o Ácido 4-(metilsulfinil)-benzoico | 72 |
| 4.3.1 | <i>Síntese do Ácido 4-(metilsulfinil)-benzoico</i> | 72 |
| 4.3.2 | <i>Síntese dos Compostos de Coordenação com Ácido 4-(metilsulfinil)-benzoico</i> | 73 |
| 4.4 | Caracterização | 73 |

| | | |
|-------|---|-----------|
| 4.4.1 | <i>Análise Elementar</i> | 73 |
| 4.4.2 | <i>Difratometria de Raios-X</i> | 73 |
| 4.4.3 | <i>Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho</i> | 74 |
| 4.4.4 | <i>Espectroscopia de Luminescência</i> | 75 |
| 4.4.5 | <i>Espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear</i> | 75 |
| | REFERÊNCIAS | 76 |
| | APÊNDICE A – Cálculo da Taxa Radiativa e Tabela de Caracterização das Séries 1, 2 e 3 | 86 |
| | APÊNDICE B – Difratogramas de Raios-X, Espectros de Emissão e Espectros de Ressonância Magnética Nuclear | 89 |

1 INTRODUÇÃO

Redes metal-orgânicas (ou, em inglês, *Metal-Organic Framework* – MOF) ou polímeros de coordenação¹ são materiais sólidos compostos por espécies orgânicas (ligantes) e inorgânicas (centros metálicos), coordenadas entre si, formando uma rede uni-, bi- ou tridimensional (1D, 2D ou 3D, respectivamente), como mostra o exemplo da **Figura 1**. Estes materiais apresentam características interessantes, tais como cristalinidade, porosidade e elevada estabilidade química e térmica. A alta porosidade fez destes materiais ótimos candidatos para aplicações diversas, tais como catálise [1–3] e no armazenamento e separação de gases. [4, 5]

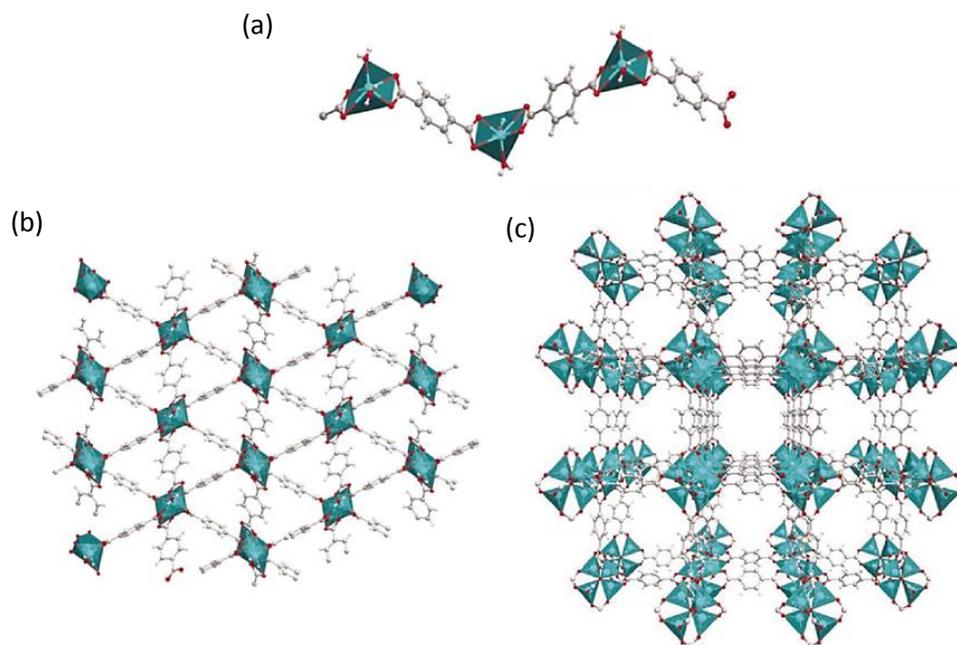


Figura 1 – Estruturas (a) 1D, (b) 2D e (c) 3D da MOF-5, composta por ácido 1,4-benzenodicarboxílico e íons zinco divalentes. Fonte: *Int. J. Quantum Chem.*, **2012**, 112, 3346–3355.

A partir de 2005, a descoberta de novas propriedades físicas desses materiais, como magnetismo, condução eletrônica e protônica, propriedades ópticas, dentre outras, levou à utilização destes como materiais luminosos e fotônicos com aplicações na detecção e

¹ A IUPAC publicou o artigo “*Coordination Polymers, Metal-Organic Frameworks and the Need for Terminology Guidelines*” detalhando a necessidade de diretrizes de terminologia e recomendações provisórias, que incluem as seguintes definições: (1) polímero de coordenação como um composto de coordenação que se prolonga continuamente em 1, 2 ou 3 dimensões através de ligações de coordenação; (2) rede de coordenação como um composto de coordenação que se estende, através de ligações de coordenação, numa dimensão 1, mas com ligações cruzadas entre duas ou mais cadeias individuais, laços ou ligações espiro, ou um composto de coordenação que se estende através de ligações de coordenação em 2 ou 3 dimensões; e (3) redes metal-orgânica como um polímero de coordenação (ou, alternativamente, rede de coordenação) com uma estrutura aberta contendo vazios potenciais. Fonte: Batten et. al., *Cryst. Eng. Comm.*, **2012**, 14, 3001–3004.

monitoramento, em dispositivos e sensores eletrônicos e em fotocatalise. Além disto, a facilidade de funcionalização e o papel dos poros para a polimerização orientada *in situ* abriram novas frentes de aplicações na biomedicina, na separação como adsorventes porosos, em meio ambiente (adsorventes para a remoção de produtos químicos industriais tóxicos) e aplicações relacionadas à saúde (aplicação *ex vivo* de enzimas). [6]

Ainda em aplicações em saúde, as MOFs surgiram como uma alternativa interessante para o desenvolvimento de metodologias catalíticas eficientes e na síntese de sistemas de carregamento de fármacos (*drug delivery*), dois grandes interesses da área da medicina e/ou farmacêutica. Em catálise heterogênea, a possibilidade de funcionalização dos ligantes para preparação de MOFs quirais permite desenhar novos catalisadores para aplicação em catálise enantiosseletiva.[3, 7] No carregamento de fármacos, dentre diversos sistemas estudados, as MOFs têm atraído atenção devido às propriedades ajustáveis que proporcionam biocompatibilidade, facilidade de funcionalização, afinidade química com a droga e a sua liberação controlada, permitindo uma maior eficácia terapêutica e redução significativa da toxicidade.[8–10]

Embora vários íons metálicos possam ser utilizados na obtenção de MOFs, as redes com íons lantanídeos têm recebido considerável atenção nas últimas décadas, não só devido à grande variedade de arquiteturas, topologias e morfologias, mas principalmente pelas suas propriedades fotofísicas. Tais características conferem a estes materiais potenciais aplicações em diversas áreas como dispositivos foto- e eletro-luminescentes, em imagem por ressonância magnética nuclear, como marcadores em ensaios fluoroimunológicos, dentre outras. [8–10] Em sistemas de carregamento de fármacos, as MOFs com íons lantanídeos luminescentes são interessantes, pois permitem que esses materiais atuem no monitoramento da absorção/dessorção da droga.

Para que as MOFs atendam as mais variadas aplicações, faz-se necessário o planejamento de sua estrutura, atribuindo propriedades distintas de porosidade, estabilidade química e térmica, dentre outras. Essas propriedades podem ter origem nos centros metálicos, nos ligantes ou resultarem da interação entre ambos.

Nesta perspectiva, muitos grupos de pesquisa têm se esforçado no desenvolvimento de metodologias sintéticas, visando, principalmente, controlar e entender as propriedades estruturais e fotofísicas dos materiais produzidos a partir de seus precursores. Logo, no estudo metodológico, a escolha do(s) íon(s) metálico(s), do(s) ligante(s) e da metodologia de síntese adequada é de extrema importância.

1.1 Planejamento Estrutural e Síntese de Materiais Metal-Orgânicos

As propriedades químicas estruturais dos compostos de coordenação estão diretamente ligadas à organização espacial e da natureza das ligações entre seus constituintes. Com isto, a escolha dos centros metálicos e dos ligantes orgânicos deve ser avaliada de forma criteriosa. Além disto, variando as condições reacionais, diferentes compostos de coordenação do mesmo metal:ligante podem gerar desde discretos complexos moleculares zero-dimensional (0D) até infinitas redes com uma, duas ou três dimensões.

1.1.1 Unidades Básicas de Construção: Centros Metálicos e Ligantes

Os lantanídeos são um grupo de elementos químicos que compõem o 6° período da tabela periódica (do lantânio ao lutécio, **Figura 2**).

| | | | | | | | | | | | | | | |
|-----------|-----------|-------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 57 | 58 | 59 | 60 | 61 | 62 | 63 | 64 | 65 | 66 | 67 | 68 | 69 | 70 | 71 |
| La | Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu |
| Lantânio | Cério | Praseodímio | Neodímio | Promécio | Samário | Europio | Gadólmio | Térbio | Disprósio | Hólmio | Érbio | Túlio | Ítrbio | Lutécio |

Figura 2 – Série lantanídica, presente no 6° período da tabela periódica.

A configuração eletrônica destes elementos deriva da configuração do gás nobre xenônio e apresentam o estado de oxidação 3+ (alguns também 2+ e 4+) com configuração eletrônica [Xe] 4fⁿ (n = 0-14). O raio atômico e iônico diminui com o aumento do número atômico. Este fato decorre do efeito da contração lantanídica, em que os elétrons 4f são mais internos e sofrem um efeito de blindagem, ou seja, com o aumento do número atômico, aumenta-se a carga nuclear efetiva e os elétrons passam a ser mais fortemente atraídos pelo núcleo, ocorrendo assim a diminuição do raio do átomo ou do íon ao longo da série.[11]

Os lantanídeos são classificados como ácidos duros, por isso, coordenam-se preferencialmente com bases duras. A alta afinidade destes íons por átomos doadores duros como o oxigênio e nitrogênio, por exemplo, fez com que uma grande variedade de ligantes contendo átomos de oxigênio, tais como: criptandos,[12] macrocíclicos,[13] β-dicetonas,[9,14] derivados de ácidos carboxílicos,[15] dentre outros, tenham sido usados na síntese de compostos de coordenação.

Em complexos com ácidos carboxílicos, encontram-se reportados na literatura diversos trabalhos relatando variações na estrutura dos compostos de coordenação ao longo da série lantanídica.[16–18] Pan e colaboradores[17] descreveram uma série de polímeros de coordenação com o ácido 3,5-pirazoledicarboxílico (H₃pdca) e íons lantanídeos, em que os compostos obtidos cristalizam em três tipos estruturais e o número de coordenação do metal

diminui ao longo da série lantanídica. As sínteses envolvendo os íons lantânio, cério e európio produziram estrutura do tipo $[Ln_2(Hpdc)_3(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ (**1**), enquanto os íons érbio e lutécio produziram uma estrutura do tipo $[Ln(Hpdc)(H_2pdc)(H_2O)_2]$ (**2**).

Em outro exemplo, Wan e colaboradores [18] relataram o efeito da contração lantanídica para polímeros de coordenação com o ácido 1,2-benzenodicarboxílico (bdc). Os compostos apresentam estruturas do tipo $[Ln_2(bdc)_3(H_2O)]_n$ ($Ln = La, Eu$ ou Tb , **3**, **4** e **5**, respectivamente) e $[Yb_4(bdc)_6(H_2O)_2]_n$ (**6**). Apesar dos quatro compostos apresentarem estrutura 2D, **3** é formado por uma rede em que os íons lantânio são coplanares com número de coordenação oito e nove, enquanto **4** e **5** são isomórficos com rede em forma de onda, também com número de coordenação oito e nove. Diferentemente destes, em **6** os íons itérbio apresentam quatro números de coordenação diferentes (6, 7, 8 e 9) com estrutura 2D em planos semelhantes a uma onda.

Essa diversidade estrutural também ocorre em decorrência dos diferentes modos de coordenação possíveis dos íons carboxilatos com os íons metálicos, como mostra a **Figura 3**. Os modos de coordenação mais comuns em dímeros de carboxilatos de lantanídeos são as que atuam como ponte entre os íons metálicos, sendo elas: bidentadaquelato (η^2), bidentada ponte ($\mu_2:\eta^1-\eta^1 Z-Z (O,O')$), monodentada ponte ($\mu_2:\eta^1-\eta^1(O,O)$) e tridentada ponte ($\mu_2:\eta^2-\eta^1$).[19]

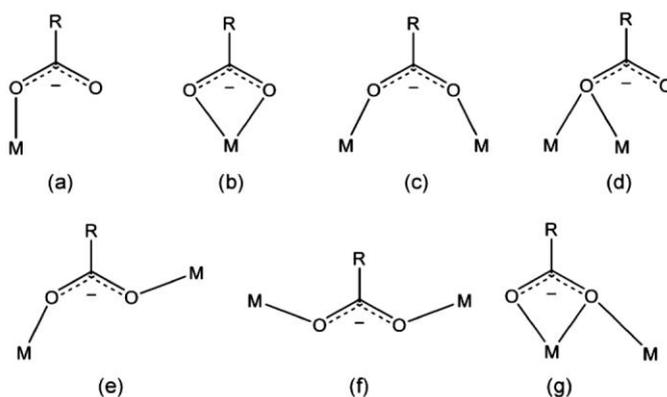


Figura 3 – Modos de coordenação dos ácidos carboxílicos: (a) η^1 , (b) η^2 , (c) $\mu_2:\eta^1-\eta^1 Z-Z (O,O')$, (d) $\mu_2:\eta^1-\eta^1(O,O)$, (e) $\mu_2:\eta^1-\eta^1 Z-E$, (f) $\mu_2:\eta^1-\eta^1 E-E$, e (g) $\mu_2:\eta^2-\eta^1$, adaptado de [19].

Ainda assim, a literatura tem mostrado que mudanças relativamente pequenas na estrutura dos ligantes podem gerar variações significativas nas propriedades estruturais e luminescentes dos correspondentes compostos e materiais com íons lantanídeos.[20] É descrito que os ácidos benzoicos monossustituídos podem levar à formação de estruturas diméricas e poliméricas.[21,22] Em trabalho de Bettencourt-Dias e Viswanathan [22] a

mudança na posição do substituinte na reação de complexação do ácido nitro-benzoico com íons európio levou à formação de polímeros de coordenação e dímeros. Na complexação do 3- e 4-nitro-benzoico foram relatados polímeros de coordenação unidimensionais, de modo distinto, na complexação do ácido 2-nitro-benzoico foi relatado a obtenção de moléculas homobimetálicas.

Em resultados obtidos em nosso grupo, explorando a substituição com o grupo metiltio ($-SCH_3$), a complexação com ácido 4-(metiltio)-benzoico e ácido 2-(metiltio)-benzoico [23] levou à formação de um complexo binuclear e uma de rede unidimensional, respectivamente. A presença do grupo $-SCH_3$ é interessante, pois combina funções quimicamente suaves do grupo sulfeto com as funções quimicamente rígidas do grupo carboxila. [24] Na literatura poucos são os exemplos para complexação com íons lantanídeos com ligantes contendo grupos sulfeto, onde apenas trabalhos que fazem uso de ligantes benzoatos derivatizados com grupo tiofeno foram reportados.[25]

Ainda, outra vantagem do uso de ligante funcionalizados com grupos sulfeto é a possibilidade de oxidação ao sulfóxido (e/ou sulfona), sendo este segundo um ligante ambidentado, podendo se coordenar pelo átomo de enxofre ou pelo átomo de oxigênio. Entretanto, os sulfóxidos se ligam a íons lantanídeos de forma monodentada pelo oxigênio (base dura), visto que a ligação enxofre-oxigênio é polarizada.[26] Estes são uma classe de ligante bastante empregada na coordenação de lantanídeos, como é o caso dos dibenzilssulfóxidos, difenilssulfóxidos, dialquilssulfóxidos, sendo o dimetilssulfóxido o mais usado, geralmente como solvente complexante, como mostrado por uma busca bibliográfica usando a interface *Web of Knowledge*. Além destes, complexos de dissulfóxidos do tipo $R_1S(O)-(CH_2)_n-S(O)R_2$ também têm sido comumente reportados.[27]

1.1.2 Métodos de Síntese de Materiais Metal-Orgânicos

Logo, pequenas variações no ligante podem levar a diferentes estruturas, modificando assim as suas propriedades físicas (e químicas), tais como, a sua porosidade. Ainda, para determinadas aplicações, é necessário que esses materiais apresentem microporosidade permanente, ou seja, a estrutura porosa e as cavidades se mantêm na presença e na ausência do hospedeiro ou solvente. [28] Muitos esforços têm sido feitos para estabelecer estratégias de síntese desses materiais com redes inorgânicas, orgânicas e híbridas metal-orgânicas.

Além disto, para que esses materiais sejam obtidos em escala industrial, com baixo custo de capital, de operação e preocupações de segurança, pelo menos quatros aspectos

principais devem ser considerados: a versatilidade do método, a possibilidade de evitar condições de processamento severas, a possibilidade de processamento contínuo e um parâmetro de rendimento espaço-tempo elevado. [29]

O método hidro(solvo)termal, originalmente desenvolvido para a preparação de zeólitas, foi o primeiro método patenteado em 1995 e o mais utilizado desde então.[29,30] Ao longo das últimas duas décadas, novos métodos têm sido desenvolvidos, patenteados e aplicados na síntese desses materiais, [29], como, por exemplo, hidrotermal[31] e micro-ondas,[32], dentre outros mostrados na cronologia da **Figura 4**.



Figura 4 – Cronologia dos métodos sintéticos de MOFs, adaptado de [29].

O método solvotérmico consiste no aquecimento da mistura reacional num reator, comumente de aço e revestido internamente de teflon, até temperaturas superiores às do ponto de ebulição do solvente. As rampas de aquecimento e/ou arrefecimento são ajustáveis de modo a promover o crescimento dos cristais, e os tempos reacionais variarem de horas até dias. Este método tem sua importância devido à mimetização de processos geológicos de cristalização, permitindo suplantare as altas energias de ativação necessárias para iniciar o processo de nucleação de fase metaestável de complexos termodinamicamente raros, tornando possível seu isolamento e caracterização. Apesar disto, metodologias sintéticas brandas para síntese de MOFs são preferíveis, pois contribuem para que não ocorra degradação dos espaçadores nem outras mudanças ou alterações.

As sínteses que podem ser conduzidas por via hidrotermal são, particularmente, interessantes, pois diminuem o impacto ambiental pelo uso de água como solvente, sendo este um dos doze princípios da *Química Verde*.² Neste caso, em temperaturas acima de 100°C

² Os 12 Princípios da Química Verde são enunciados como uma lista que descreve uma concepção do que tornaria um produto químico, processo ou produto mais ecológico. Em seu 5º Princípio (solventes e auxiliares mais seguros), temos que o uso de substâncias auxiliares (solventes, agentes de separação, secantes, etc.) precisa, sempre que possível, tornar-se desnecessário e, quando utilizadas, estas substâncias devem ser inócuas. Fonte: *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press: Oxford, **1998**.

temos a redução da viscosidade da água, aumentando assim a mobilidade dos íons e moléculas dissolvidos, que por sua vez, favorecem a nucleação e o crescimento de cristais. Este método hidrotermal é bastante utilizado por proporcionar frequentemente cristais adequados para análise de difração de raios-X de monocristal, mas apresenta desvantagens como requerer muita energia para o aquecimento, além de ser inadequado para materiais de partida sensíveis à temperatura (termicamente instáveis), e por ser relativamente lento.

Como alternativa para redução do longo tempo reacional, o método assistido por micro-ondas tem sido utilizado, pois este é capaz de reduzir o tempo de preparação de materiais porosos. Embora, em geral, o método leve a formação de partículas com tamanhos da ordem de 10 a 15 nm[32] que na maioria das vezes, gera cristais que não permitem a determinação da estrutura por raios-X de monocristal.[34]

Outro ponto interessante é a possibilidade de formação de diferentes materiais a partir dos diferentes métodos sintéticos, como relatado por Vilela e colaboradores.[35] Em que a síntese hidrotérmica envolvendo o ácido [benzeno-1,3,5-triiltris(metileno)]trifosfórico (H_6bmt) gerou uma rede 3D zeolítica, e por aquecimento assistido por micro-ondas gerou um novo material 1D, como mostra a **Figura 5**, demonstrando que os diferentes métodos podem levar a diferentes materiais.

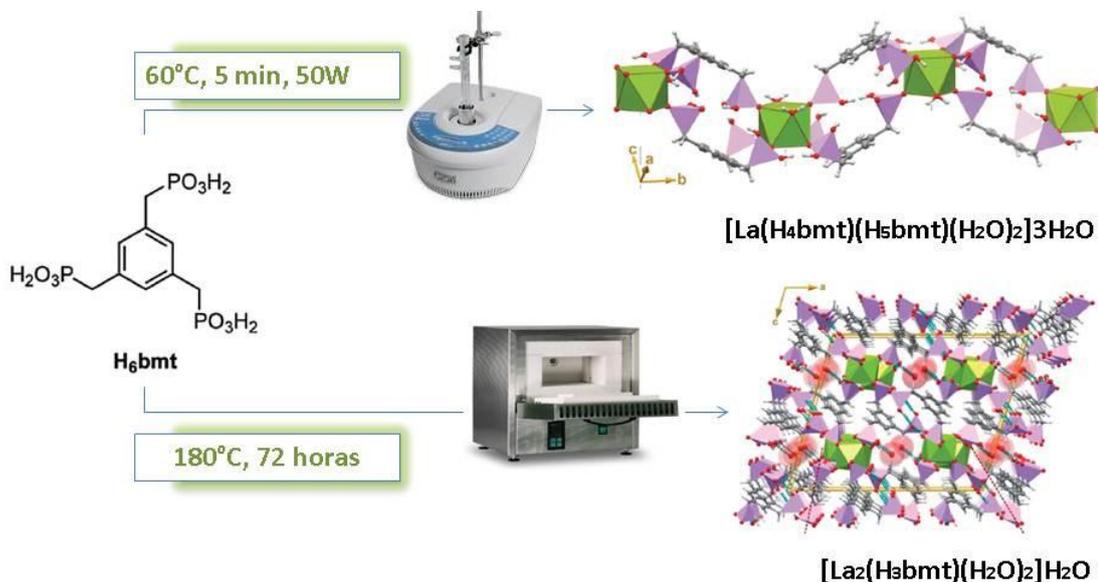


Figura 5 – Compostos de coordenação com H_6bmt obtidos via hidrotermal e assistida por micro-ondas, adaptado de [35].

Outro exemplo envolve o ácido perfluorobenzoico (pfb) e íons lantanídeos trivalentes,[36] em que diferentes caminhos sintéticos fornecem cinco tipos estruturais diferentes, incluindo mono-, di- e poliméricos, como mostra o esquema da **Figura 6**. Após

cristalizados em 80°C, os pentafluorobenzoatos de lantanídeos formam pós de polímeros de coordenação com estrutura $[\text{Ln}(\text{pfb})_3(\text{H}_2\text{O})_x]$, com $x \leq 2$. Enquanto que, a evaporação lenta de soluções aquosas de $[\text{Ln}(\text{pfb})_3]$ produziu cristais com quantidade de água sistematicamente mais elevada, $x \geq 4$.

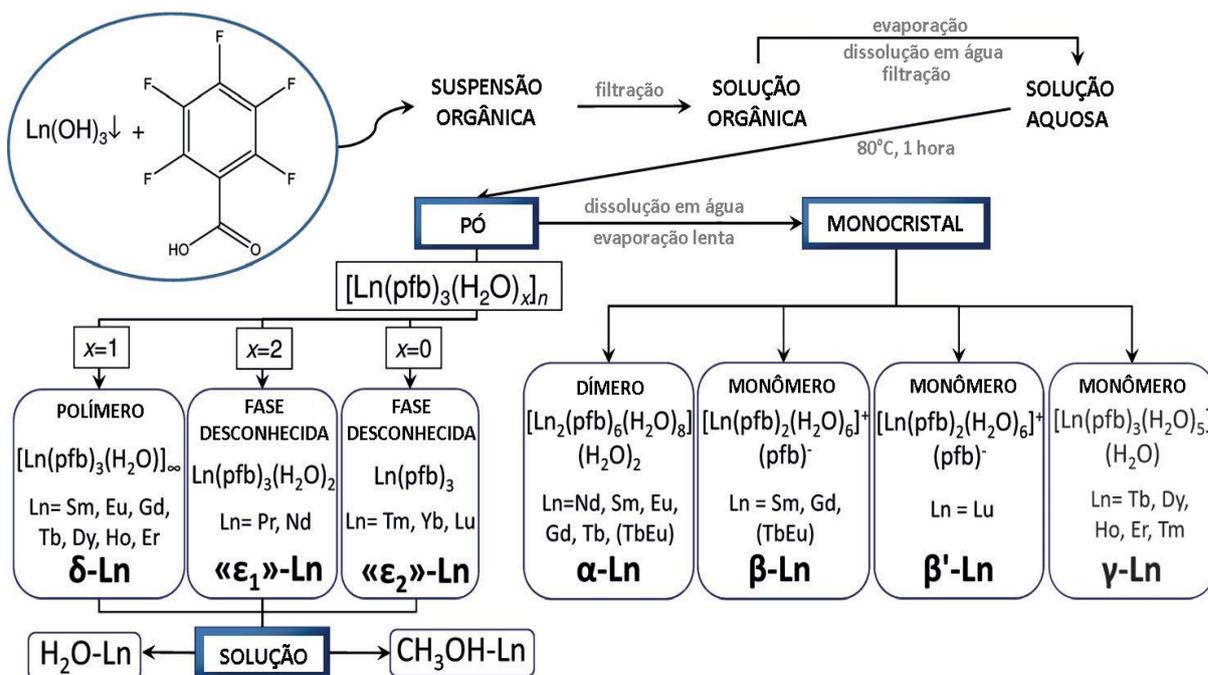


Figura 6 – Esquema de síntese de uma série de complexos pentafluorobenzoatos de lantanídeos, adaptado de [36].

O método mecanoquímico também tem desempenhando um papel importante na construção de alternativas sintéticas mais amigáveis, proporcionando sínteses sem solventes ou apenas assistidas por solvente, sem aquecimento ou pressão, e utilização de energia mecânica como modo de ativação. Um ponto importante a ser considerado é que diferentes modos de ativação dos reagentes podem levar a diferentes caminhos de reação e produtos.

Os métodos mecanoquímicos por moagem podem ser aplicados em técnicas manuais, como almofariz e pistilo (*grinding*) ou não manuais, como moagem com bolas (*ball milling*), extrusão (*extrusion*), entre outras.[38] A técnica de moagem com bolas desperta grande interesse sintético por propiciar métodos que utilizam reagentes sólidos e sínteses sem (ou livre de) solventes (*solvent-free grinding* ou SFG), assistidas por solvente (*liquid-assisted grinding* ou LAG) ou assistida por íon e líquido (*ion-and-liquid assisted grinding* ou ILAG),[29] demonstrando seu potencial em reações ecologicamente sustentáveis. O termo

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

Estudos descritos na literatura demonstraram como o uso do moinho de bolas, inicialmente utilizado para preparo/ativação de amostras, pode ser eficiente na indução de reações químicas complexas a partir das colisões das bolas com os reagentes e catalisadores. Visto isto, a moagem com bolas passou a ser aplicada em diversas áreas da química como: síntese de materiais, síntese de MOFs, síntese de organometálicos, química supramolecular, síntese orgânica, etc.[38]

Em revisão recente, Rubio-Martinez e colaboradores[29] apresentam o potencial da mecanoquímica como nova rota sintética para a produção de MOF em larga escala. As MOFs: MIL-78, ZIF-8, MIL-101(Cr), Zn-MOF-74, HKUST-1, dentre outras, foram obtidas em condições livres de solvente pelo método de moagem.[29,39,40] Como exemplo, em comparação com o método tradicional, a obtenção da MOF MIL-101(Cr) via mecanoquímica apresentou uma alternativa sintética não só livre de solvente, mas também livre da adição de ácido fluorídrico, e com tamanho de partícula reduzido, como mostra a **Figura 7**. [39]

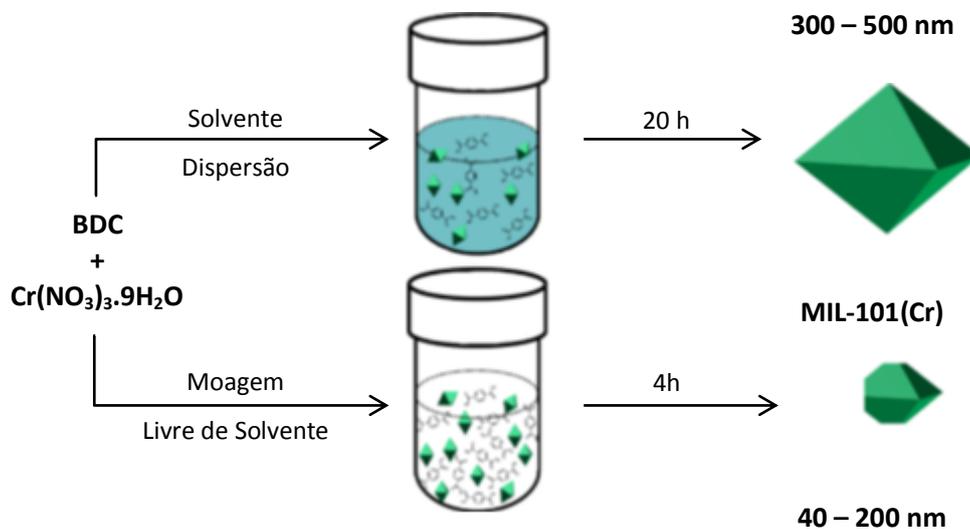


Figura 7 – Esquema de síntese da MOF MIL-101(Cr) pelo método mecanoquímico de moagem livre de solvente e pelo método tradicional, adaptado de [39]

Assim como o método livre de solvente, o método assistido por solvente apresenta as mesmas vantagens em termos energéticos, além de ter a vantagem adicional de ser geralmente muito mais rápido, resultando em tempos de reação reduzidos. Em um procedimento típico do método LAG uma mistura sólida de 200 mg dos reagentes são adicionados apenas 50 μL de um solvente adequado.[41]

Apesar dos vários trabalhos publicados sobre a síntese de MOFs com métodos mecanoquímicos, a síntese de compostos de coordenação com íons lantanídeos ainda é pouco estudada e poucos trabalhos se encontram descritos na literatura.[42–44] Em moagem livre de solvente, o complexo $[\text{Eu}(\text{bffmp})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_3]$ (bffmp = 2,6-bis[2-formilfenoximetil]piridina) apresentou menor tempo de reação (7 minutos) e melhor rendimento (94%) em comparação com o método tradicional realizado em acetonitrila (240 minutos, 58%).[42]

A síntese de uma série de β -dicetonatos de európio foi relatada por Kalinovskaya e colaboradores pelo método de moagem livre de solvente.[44] Os complexos foram obtidos após moagem dos precursores, por aproximadamente 2,5 minutos, na presença hidróxido de sódio e de um ligante neutro.³ O tempo do processo de moagem foi reduzido para 1 minuto com a adição de pequenas quantidades de solvente (200–500 μL de etanol, acetona ou água). Também foi relatada a influência do tipo do sal de európio no rendimento do complexo formado, em que o melhor rendimento⁴ ocorreu para o uso de nitrato de európio para a síntese dos complexos $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{fen})]$ e $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{dpd})]$.

Em outro exemplo, também com o método mecanoquímico/LAG, uma série de MOFs isoestruturais foram relatadas para reação entre carbonatos de lantanídeos e ácido benzeno-1,3,5-tricarboxílico (H_3btc) na presença de pequenas quantidades de DMF ou água, como mostra a **Figura 8**. [43]

Apesar de estudos mecanísticos e teóricos terem sido desenvolvidos, ainda não há uma compreensão definitiva de como ocorrem as reações mecanoquímicas. Com a utilização de LAG, os vários mecanismos apresentados propõem a formação de uma fase de massa intermediária (um vapor, um líquido ou um sólido amorfo). Embora a quantidade de solvente seja mínima, uma outra teoria para o mecanismo das reações LAG é baseada na hipótese de que o líquido adicionado atua como solvente para um ou mais dos sólidos reagentes, permitindo o transporte do(s) reagente(s) através de uma fase intermediária por convecção ou difusão.[41]

³ As β -dicetonas utilizadas foram: dibenzoilmetano (dbm), benzoilacetona (ba), tenoiltrifluoroacetona (tta) ou benzoiltrifluoroacetona (btfa). Sal de európio trivalente: cloreto, nitrato, acetato ou carbonato de európio. Ligante neutro: 1,10-fenantrolina (fen), 2,2-dipiridil (dpd) ou difenilguanidina (dfg). Fonte: *Russian J. Inorg. Chem.*, **2007**, 52, 4, 518.

⁴ Os rendimentos do complexo $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{fen})]$ foram: 68–70% com $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 75–77% $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 65–67% $\text{Eu}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e 60–62% $\text{Eu}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{dpd})]$: 67–69% $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 72–74% $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 63–65% $\text{Eu}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e 63–65% $\text{Eu}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Fonte: *Russian J. Inorg. Chem.*, **2007**, 52, 4, 518.

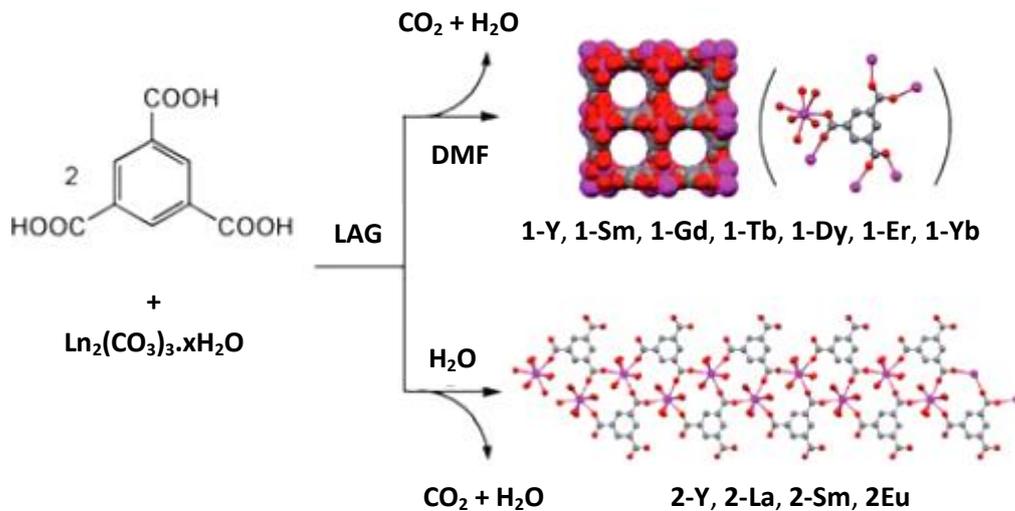


Figura 8 – Síntese de duas séries de MOFs isoestruturais com ácido benzeno-1,3,5-tricarboxílico e carbonatos de lantanídeos na presença de DMF ou H_2O pelo método LAG, adaptado de [43].

1.2 Luminescência de Materiais Lantanídicos

Os íons lantanídeos trivalentes apresentam inúmeras e bem definidas emissões no infravermelho próximo (NIR), visível (Vis) e ultravioleta (UV). Tomando como critério as suas respectivas faixas de emissão, os íons lantanídeos podem ser divididos em quatro grupos: (i) Sm^{3+} ($^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$, 643 nm), Eu^{3+} ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, 614 nm), Tb^{3+} ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$, 545 nm) e Dy^{3+} ($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$, 673 nm) são emissores fortes com luminescência na região do visível; (ii) Er^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+} que são emissores fracos na região do infravermelho próximo devido aos seus níveis eletrônicos muito próximos, favorecendo transições não radiativas; (iii) La^{3+} e Lu^{3+} que não exibem luminescência e (iv) Ce^{3+} e Gd^{3+} que podem apresentar emissões no ultravioleta em cristais óxidos, por exemplo. A ausência de elétrons na subcamada 4f no lantânio trivalente e a subcamada 4f totalmente preenchida no lutécio trivalente são responsáveis pela ausência de luminescência nestes íons. O íon gadolínio trivalente apresenta a subcamada 4f semipreenchida e com isso seu primeiro nível excitado ($> 32.000 \text{ cm}^{-1}$) está muito acima dos níveis tripletos dos ligantes usuais, o que permite usá-lo na investigação dos níveis de energia dos ligantes nos complexos.[45]

A luminescência por excitação direta do íon lantanídeo é pouco eficiente, devido às baixas absorvidades molares. Entretanto, quando coordenados a ligantes orgânicos contendo grupo cromóforo, a resposta luminescente é aumentada significativamente. Isto ocorre porque este ligante apresenta capacidade de absorver radiação na região do UV-Vis e transferir de forma não-radiativa para o íon metálico (efeito antena), que emite radiativamente nas regiões

do visível e infravermelho próximo.[46] Num ambiente químico não centrossimétrico, as interações metal-ligante permitem a mistura de estados eletrônicos de paridades opostas para as funções de onda 4f, fazendo com que as transições por dipolo elétrico (forçado) passem a ser parcialmente permitidas.

Nos processos fotofísicos, o caminho de relaxamento dos estados excitados que acompanham a emissão de fótons é classificado em dois tipos: fluorescência e fosforescência. Inicialmente ocorre a absorção de energia pela parte orgânica do complexo, causando a transição do estado singlete fundamental S_0 para estados singletos excitados (S_2 , etc.), que decaem rapidamente para o estado singlete excitado com menor energia (S_1) via processos de conversão interna, como mostra a **Figura 9**.

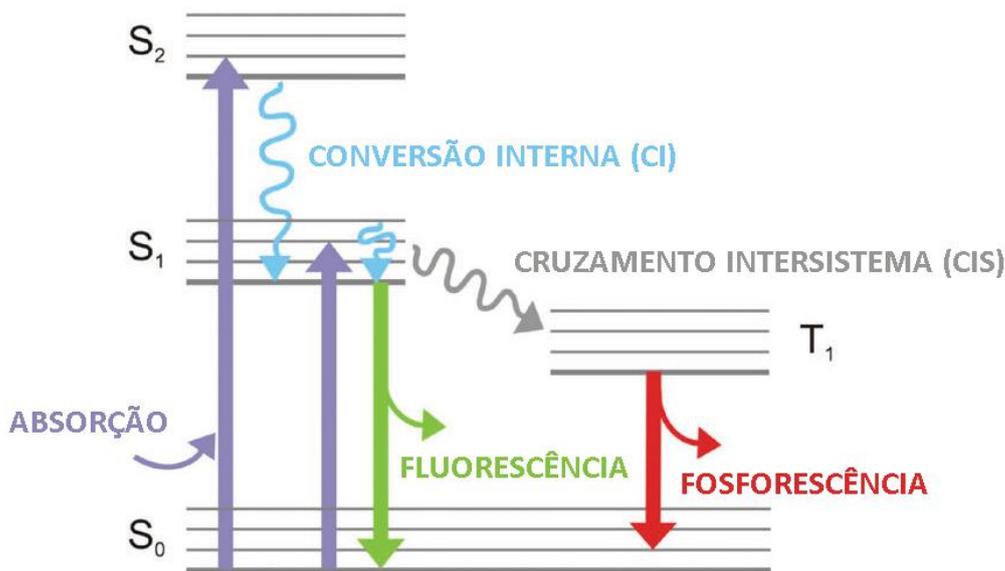


Figura 9 – Esquema simplificado ilustrativo dos vários processos fotofísicos, adaptado de [47].

A transição deste estado excitado singlete S_1 para o estado fundamental S_0 corresponde à fluorescência, pois os estados envolvidos apresentam a mesma multiplicidade. Ainda, deste estado excitado singlete S_1 pode haver uma transição não-radiativa para estados eletrônicos excitados tripletos via cruzamento intersistema que decaem rapidamente para o estado tripleto excitado com menor energia (T_1) por conversão interna. A transição deste estado excitado tripleto T_1 para o estado S_0 origina a fosforescência, pois os estados envolvidos apresentam multiplicidades diferentes.[47] Este processo é relevante em complexos com íon lantanídeo devido aos efeitos do átomo pesado, pois os íons lantanídeos

apresentam elevadas constantes de acoplamento spin-órbita que tornam estas transições parcialmente permitidas.

Ainda, a partir dos estados excitados singletos e tripletos podem ocorrer transições não-radiativas para os estados excitados do íon lantanídeo coordenado aos ligantes. Destes estados excitados ocorrem processos de conversão interna ou ainda transições radiativas para o estado fundamento do íon lantanídeo originando sua luminescência característica.

No estudo das propriedades luminescentes, as transições intraconfiguracionais $4f^n$, suas intensidades e desdobramento de linhas sofrem influência do ligante e passam informações do ambiente químico ao qual o íon metálico está inserido. Por exemplo, as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0$ a 4) observadas para o íon európio trivalente são importantes sondas estruturais, pois o estado excitado D_0 não apresenta degenerescência e, portanto, as multiplicidades destas transições são devidas ao estado final 7F_J que refletem a simetria local ao redor do íon. Além disso, a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ é praticamente independente do ambiente químico ao redor do íon európio trivalente e pode ser utilizada como referência interna para a obtenção dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 , utilizadas para descrever completamente suas propriedades de absorção e emissão, além de informações estruturais como simetria local do íon lantanídeo e rigidez do sistema, que são ferramentas de comparação das propriedades das intensidade f-f para diferentes sistemas.[45] Os valores de Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 são calculados com base nas áreas das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 2, 4$ e 6) relativas à área da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$. Além disso, para a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ é possível determinar a taxa de emissão espontânea A_{01} [48]:

$$A_{01} = 0,31 \times 10^{-11} n^3 \nu_{01}^3 \quad (\text{Eq. 1.1})$$

em que n o índice de refração do meio e ν_{01} é a média das frequências da emissão ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (baricentro).

A taxa radiativa (A_{rad}) do estado 5D_0 do íon Eu^{3+} pode ser calculada como o somatório de todas as taxas radiativas: $\sum A_{0J}$, $J = 0, 1, 2, 4, 6$, que podem ser obtidas das áreas das respectivas transições no espectro de emissão, a saber,

$$A_{0J} = A_{01} \frac{I_{0J} \nu_{01}}{I_{01} \nu_{0J}} \quad (\text{Eq. 1.2})$$

em que ν_{0J} frequência do baricentro da emissão ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ e I_{0J} é a área da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ no espectro de emissão. Geralmente, nesta determinação são considerados $J = 1, 2$ e 4 ,

pois as demais transições têm contribuições desprezíveis. Com a taxa radiativa é possível determinar a taxa não-radiativa (A_{nrad}) a partir da relação com o inverso do tempo de vida (τ):

$$A_{rad} + A_{nrad} = \frac{1}{\tau} \quad (\text{Eq.1.3})$$

A partir destas taxas pode-se então obter a eficiência quântica como

$$\eta = \frac{A_{rad}}{A_{rad} + A_{nrad}} \quad (\text{Eq.1.4})$$

A luminescência na região do infravermelho próximo dos compostos de coordenação ainda é pouco explorada devido à baixa energia e por serem facilmente suprimidas por decaimentos não-radiativos assistidos por osciladores de alta energia como O-H, N-H ou C-H.[49] Dentre os emissores na região do infravermelho próximo o íon itérbio trivalente é interessante, pois possui apenas dois níveis eletrônicos 4f: o nível luminescente $^2F_{5/2}$ em torno de 10.000 cm^{-1} acima do nível do fundamental $^2F_{7/2}$. Os compostos de coordenação com íons itérbio trivalentes são utilizados em materiais eletroluminescentes e em lasers. Ainda, devido a sua baixa toxicidade e transmissão eficiente da radiação NIR através tecidos biológicos estes compostos têm sido estudados para aplicação em biomedicina.[50]

Os complexos com íons gadolínio, que embora não apresentem luminescência, são estudados para a determinação das energias dos estados tripletos do ligante, normalmente em baixas temperaturas para minimizar efeitos vibracionais, pois o nível emissor deste íon é muito alto, sendo mais energético que os níveis tripletos dos ligantes.[51] Além disto, compostos de coordenação com íons gadolínio são usados como agentes de contraste para ressonância magnética e imagem óptica, devido ao fato do íon gadolínio ser paramagnético e possuir elevado momento magnético.[52]

Os compostos de coordenação com íons európio e térbio são os mais amplamente estudados por serem altamente luminescentes no vermelho e verde, respectivamente, apresentarem moderados a altos rendimentos quânticos e por seus espectros de emissão apresentarem, geralmente, bandas finas e bem definidas.[53] Compostos com estes íons estão sendo usados em iluminação, lasers, tubos de raios catódicos, mostradores ópticos, dentre outros. Estudos recentes apresentam materiais de európio e térbio promissores em aplicações como sensor de pH[54] e de temperatura[55] de interesse biológico.

Para que estes materiais sejam considerados promissores dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL) elevados rendimentos quânticos são necessários, ou seja, a transferência de energia pelo efeito antena deve ser eficiente e os decaimentos não-radiativos minimizados. Neste panorama, observa-se que ligante benzoatos substituídos influenciam consideravelmente nos níveis de energia dos ligantes e do complexo, sendo possível obter altos rendimentos quânticos para certos íons lantanídeos, sendo o maior rendimento quântico reportado para complexo entre 4-(dibenzilamino)-benzoato e íons térbio trivalentes com 82%. [56]

Estudos espectroscópicos dos compostos com ligantes benzoatos substituídos com grupo tiofeno mostraram que são melhores sensibilizadores para os íons térbio, sendo os rendimentos quânticos relatados entre 1 a 3% com íons európio e 5 a 10% para íons térbio. [25] Similarmente, os ácidos 2- e 4-(metiltio)-benzoico [23] são sensibilizadores mais eficientes para o íon térbio, com rendimento quântico de 1 a 9% para os compostos de európio, e 55 a 98% para os compostos de térbio.

Compostos de coordenação com o ácido 2-(metiltio)-benzoico (**S**) e íons trivalentes európio, gadolínio e térbio foram realizadas anteriormente em nosso grupo via reação entre os sais do ácido carboxílico e do lantanídeo, na temperatura ambiente. A caracterização dos compostos por difratometria de raios-X de monocristal, realizada após etapa de recristalização, mostrou que estes são isomórficos. [23] A **Figura 1.10** corresponde à estrutura do composto de coordenação contendo o íon térbio (**STb1**), que é representativa dos outros dois compostos.

A **Figura 10** mostra a estrutura do composto **STb1**, em que é observada a existência de dois íons térbio com número de coordenação oito. O íon **Tb1** está coordenado a quatro átomos de oxigênio de moléculas de água e a quatro átomos de oxigênio oriundos de quatro ligantes distintos coordenados na forma bidentada ponte, enquanto que o íon **Tb2** está coordenado a oito átomos de oxigênio de seis ligantes diferentes, em que quatro desses átomos estão coordenados de forma bidentada ponte e quatro estão coordenados na forma bidentadaquelato, gerando uma rede unidimensional (1D) através das ligações bidentadas tipo ponte.

No estudo espectroscópico, a energia do nível tripleto do ligante foi estimada em 24.600 cm^{-1} , posição que favorece a transferência de energia para o nível 5D_4 do íon térbio e o nível 5D_1 do íon európio. O estudo das propriedades fotofísica, **SEu1** apresentou baixo rendimento quântico (1%) para excitação nos estados do ligante e rendimento consideráveis (10–20%) para a excitação no metal. Diferentemente, **STb1** apresentou rendimento quântico elevados

(50–55%), independente da energia de excitação. Resultados bastante interessantes, pois fornecem evidências das interações entre os íons lantanídeos nos polímeros de coordenação e, pela primeira vez, foram obtidas relações quantitativas entre as taxas de transição entre esses centros e suas taxas de decaimento.

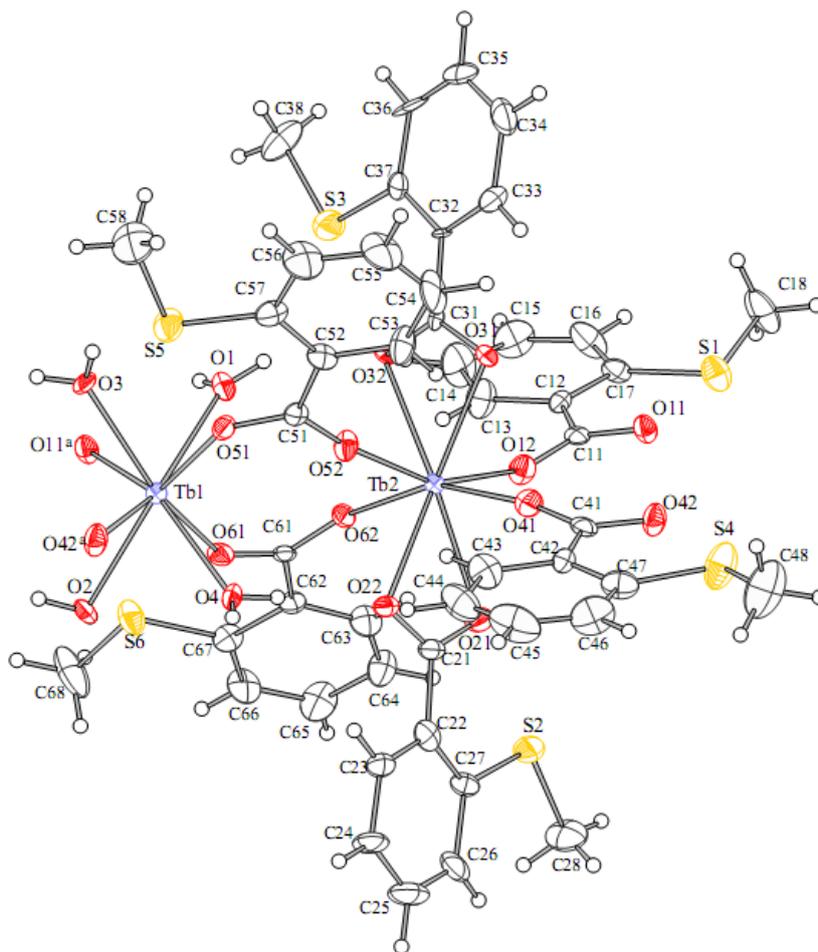


Figura 10 – Rede de coordenação unidimensional 1D $[\text{Tb}_2(2\text{-MeSBz})_6(\text{H}_2\text{O})_4]$ (STb1).

Esses resultados sugerem o potencial dos ácidos 2- e 4-(metiltio)-benzoico como antenas em materiais com íons lantanídeos, como também indicam que são necessárias modificações nos substituintes dos benzoatos para que estes sejam boas antenas para o íon európio.

1.3 Objetivos

Esta dissertação tem como objetivo geral o desenvolvimento e a exploração de metodologias sintéticas de compostos de coordenação com íons lantanídeos trivalentes (lantânio, cério, európio, gadolínio, térbio, túlio e itérbio) baseados em ligantes ácidos benzoicos funcionalizados com grupos sulfeto, ácido 2-(metiltio)-benzoico (S), e sulfóxido,

ácido 4-(metilsulfinil)-benzoico (**SO**), e o estudo das suas propriedades estruturais e fotofísicas. Este objetivo foi endereçado através dos objetivos específicos:

- i. investigação da reação de complexação dos ligantes **S** e **SO** com íons lantanídeos trivalentes pelos métodos aberto, hidrotermal e mecanoquímico,
- ii. estudos e caracterizações estruturais por difratometria de raio-X de pó e de monocristal e da análise vibracional na região do infravermelho, e
- iii. investigação das propriedades espectroscópicas dos compostos de coordenação com íons európio, gadolínio e itérbio.

2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Novos complexos de coordenação com ácido 2-(metiltio)-benzoico (**S**) e íons lantanídeos (lantânio, cério, európio, gadolínio, térbio, túlio e itérbio) trivalentes foram sintetizados e suas propriedades estruturais e luminescentes investigadas. Relevantes para aplicações em diversas áreas, as propriedades estruturais e fotofísicas foram estudadas para fornecer um modelo para o planejamento de complexos luminescentes baseados em íons lantanídeos.

Na avaliação da metodologia sintética aplicada, além do método de sistema aberto, foram utilizados o método mecanoquímico/LAG e o método hidrotermal. O método LAG tem sido utilizado com o objetivo de reduzir o volume de solvente na síntese de materiais porosos, embora essa metodologia leve à formação de pós, sendo necessária etapa de recristalização para a determinação estrutural por difração de raios-X de monocristal. Neste contexto, o método hidrotermal é interessante para obtenção de cristais com qualidade apropriada para a determinação estrutural por cristalografia de raios-X.

Além disto, visando observar os efeitos da presença de um grupo retirador de elétrons (grupo sulfóxido) na estrutura e no estado tripleto do ligante, compostos de coordenação com os íons európio, térbio e gadolínio com o ácido 4-(metilsulfínio)-benzoico (**SO**), obtido pela reação de oxidação do ácido 4-(metiltio)-benzoico, foram sintetizados e o estudo das propriedades estruturais e fotofísicas iniciado.

2.1 Sínteses com Ácido 2-(metiltio)-benzoico

Compostos de coordenação com 2-(metiltio)-benzoico e íons trivalentes lantânio, cério, túlio e itérbio foram sintetizados pelo método de sistema aberto, seguindo o protocolo sintético utilizado na síntese já descrita para as redes com o ligante **S** e íons trivalentes európio, gadolínio e térbio.[65]

Os primeiros compostos foram sintetizados a temperatura ambiente, gerando o carboxilato na presença de base, com o controle de pH, similarmente à metodologia utilizada com β -dicetonas.[9,14] A escolha da estequiometria metal:ligante:base (1:3:3), assim como a escolha do sistema de solvente (água), da base (hidróxido de sódio) e o mesmo sal de lantanídeo (cloreto de lantanídeo trivalente), foi baseada na síntese de **SEu1**, **SGd1** e **STb1**. Estes novos compostos compõem a série 1 (**SLa1**, **SCe1**, **STm1** e **SYb1**), obtidos na forma de um pó branco com excelentes rendimentos, a saber, 99% para **SLa1**, 99% **SCe1** e 92% **STm1**, exceto para o **SYb1** que apresentou rendimento de moderado (60%). Esses compostos,

assim como **SEu1**, **SGd1** e **STb1**, foram submetidos a etapa de recristalização em acetona:água levando a formação de pequenos cristais pela evaporação lenta da solução.

O método hidrotermal também foi utilizado na síntese de compostos de coordenação, mantendo a estequiometria, o uso de hidróxido de sódio como base e de água como solvente. Após 76 horas em 110 °C, os compostos da série 2 (**SLa2**, **SCe2**, **SEu2**, **SGd2**, **STb2**, **STm2** e **SYb2**) foram obtidos na forma de cristais incolores do tipo agulha com excelentes rendimentos, a saber, 98% para **SLa2**, 93% **SCe2**, 96% **SEu2**, 89% **SGd2**, 96% **STb2**, 99% **STm2** e 93% **SYb2**. Considerando os excelentes rendimentos, não foram realizados experimentos adicionais para otimização da síntese.

No estudo das condições reacionais para o método mecanoquímico com LAG, foram avaliados dois tipos de jarros (polipropileno inerte – eppendorf – ou teflon), esferas de aço inoxidável de diferentes diâmetros (3 ou 10 mm) e diferentes volumes de água (10, 20, 30 ou 72 µL), cujos resultados estão apresentados na **Tabela 1**.

Tabela 1 – Volume de solvente e do tipo do jarro na reação de complexação de **S** com íons európio.

| Ensaio ^a | Água (µL) | Jarro ^b |
|---------------------|-----------|------------------------|
| 1 | 10 | Eppendorf ^c |
| 2 | 20 | Eppendorf ^c |
| 3 | 30 | Teflon ^d |
| 4 | 72 | Teflon ^d |

^a25 Hz, 30 minutos; ^bEppendorf de 2 mL e jarros de Teflon de 10 mL;

^cMetal:ligante:NaOH (0,1:0,3:0,3 mmol), três esferas de aço inoxidável de 3 mm;

^dMetal:ligante:NaOH – 0,3:0,9:0,9 mmol, uma esfera de aço inoxidável de 10 mm.

A escolha dos volumes de água foi baseada no procedimento típico do método LAG (200 mg dos reagentes para 50 µL de solvente).[41]Os testes iniciais foram realizados para reação de complexação de **S** com íons európio, mantendo a estequiometria 1:3:3 (ácido:ligante:base) e hidróxido de sódio como base. As sínteses em jarro de teflon, devido ao volume jarro (10 mL) em comparação com o eppendorf (2mL), foram triplicadas as massas dos reagentes. A moagem foi realizada na frequência máxima do moinho de bolas (25 Hz) e o tempo reacional mantido em 30 minutos.

A partir dos resultados de difratometria de raios-X de pó destes ensaios, que serão apresentados e discutidos a seguir, o protocolo sintético do Ensaio 2 foi utilizado para a síntese dos demais compostos de coordenação, formando a série 3 (**SLa3**, **SCe3**, **SEu3**,

SGd3, **STb3**, **STm3** e **SYb3**) com rendimento variando entre 47 e 92%, a saber, 47% para **SLa3**, 75% **SCe3**, 92% **SEu3**, 48% **SGd3**, 77% **STb3**, 67% **STm3** e 81% **SYb3**, obtidos na forma de um pó branco.

Os compostos sintetizados com o ligante **S** e seus rendimentos estão listados na **Tabela 2**. A caracterização estrutural desses foi realizada pela difratometria de raios-X de pó e espectroscopia vibracional na região do infravermelho para as três séries, e análise elementar para as séries 1 e 2, ver **Tabela A** no Apêndice A. O estudo das propriedades fotofísicas foi realizado para os compostos de európio, gadolínio e itérbio.

Tabela 2 – Rendimento^a da reação de complexação de **S** com íons lantanídeos.

| Série 1^b | Rend. (%) | Série 2^c | Rend. (%) | Série 3^d | Rend. (%) |
|----------------------------|------------------|----------------------------|------------------|----------------------------|------------------|
| SLa1 | 99 | SLa2 | 98 | SLa3 | 47 |
| SCe1 | 99 | SCe2 | 93 | SCe3 | 75 |
| | | SEu2 | 96 | SEu3 | 92 |
| | | SGd2 | 89 | SGd3 | 48 |
| | | STb2 | 96 | STb3 | 77 |
| STm1 | 92 | STm2 | 99 | STm3 | 67 |
| SYb1 | 60 | SYb2 | 93 | SYb3 | 81 |

^a Rendimento calculado com base no consumo do íon lantanídeo; ^b Sistema aberto; ^c Método hidrotermal; ^d Método mecanoquímico/LAG.

2.1.2 Difratometria de Raios-X de Pó

Os difratogramas de raios-X de pó para o sistema aberto – série 1 – foram obtidos e as intensidades normalizadas, ilustrados na **Figura 11**, onde dois padrões de difração foram observados, o primeiro para **SLa1** e **SCe1** e um segundo para **STm1** e **SYb1**. Os compostos com íons túlio e itérbio apresentam picos de difração nas mesmas posições de 2θ ($8,0^\circ$, $12,7^\circ$, $13,8^\circ$, $16,0^\circ$, $17,0^\circ$, $21,3^\circ$, $24,3^\circ$, $25,7^\circ$, $26,2^\circ$, $29,2^\circ$ e $31,5^\circ$), indício de que estes são isomórficos. Os perfis destes são bastante similares, com exceção da presença de um ombro em $7,6^\circ$ e outro em $20,3^\circ$ em **STm1**. Os padrões de difração dos compostos com íons lantânio e cério são similares, indicando que estes também devem ser isomórficos. Além dos picos com valores de 2θ encontrados nos compostos com os íons túlio e itérbio, **SLa1** e **SCe2** apresentam picos de difração menos intensos no intervalo de 10° à 25° .

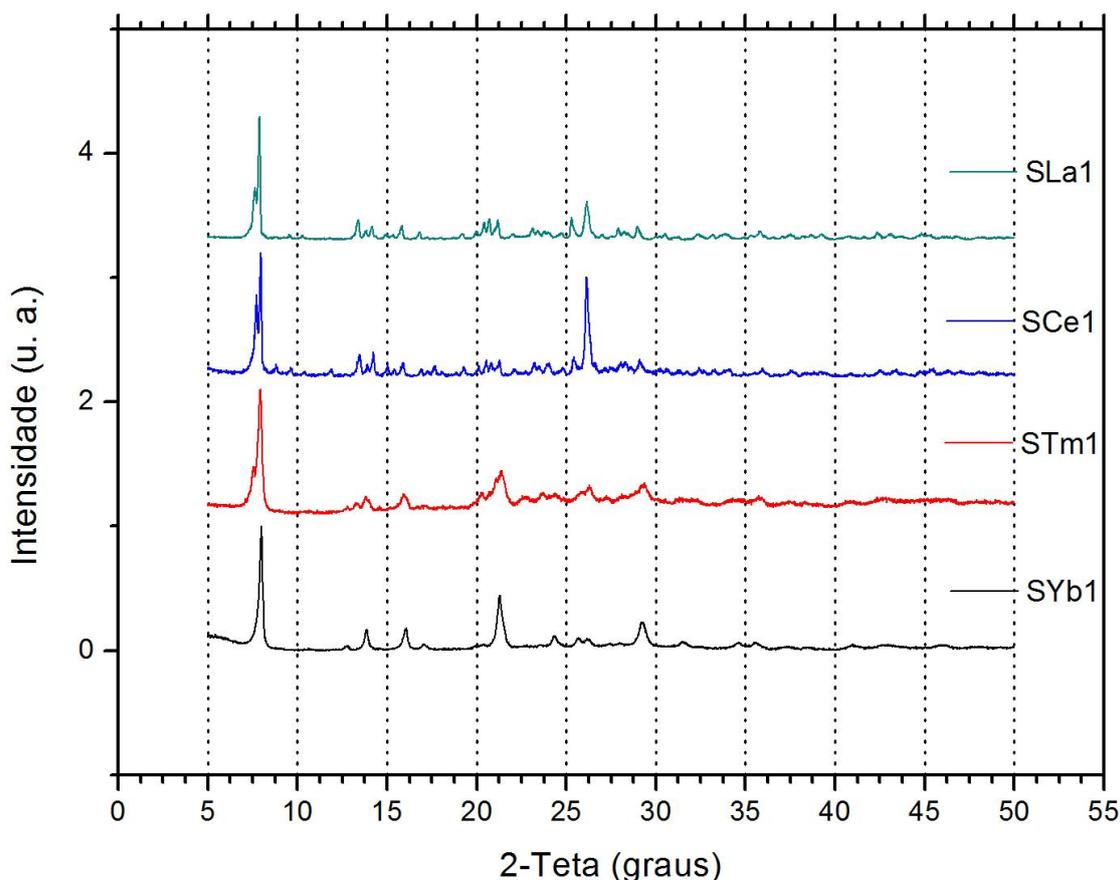


Figura 11 – Difratomogramas de raios-X de pó de **SLa1**, **SCe1**, **STm1** e **SYb1**.

Analisando os padrões de difração em comparação com o padrão simulado de **STb1**, apresentados na **Figura 12**, podemos observar que estes diferem, formando, aparentemente, um conjunto de três estruturas para os compostos de coordenação: a primeira formada por **SLa1** e **SCe1**, a segunda por **SEu1**, **SGd1** e **STb1**, e a terceira por **STm1** e **SYb1**. Outra possibilidade é que os compostos **SLa1**, **SCe1**, **STm1** e **SYb1** sejam isomórficos, e que os pequenos deslocamentos apresentados entre os compostos do início e do final da série sejam ocorrência da contração lantanídica, ocasionando uma mudança de orientação do cristal.[57] Mas, ainda assim, estes são bastante distintos da estrutura de **SEu1**, **SGd1** e **STb1**. Além disto, tanto na amostra **SCe1**, quanto em **SLa1**, podemos observar um aumento na intensidade do pico de difração em $26,2^\circ$ atribuído ao ligante. O difratograma de **S** está apresentando na **Figura A.1** (Apêndice B). A presença deste pico é decorrência da etapa de lavagem do sólido obtido, tendo os compostos sido lavados apenas com água, deixando cristais do ligante como contaminante na amostra. Visto isto, os compostos foram lavados com etanol, para remoção do ligante, e encaminhados para nova análise.

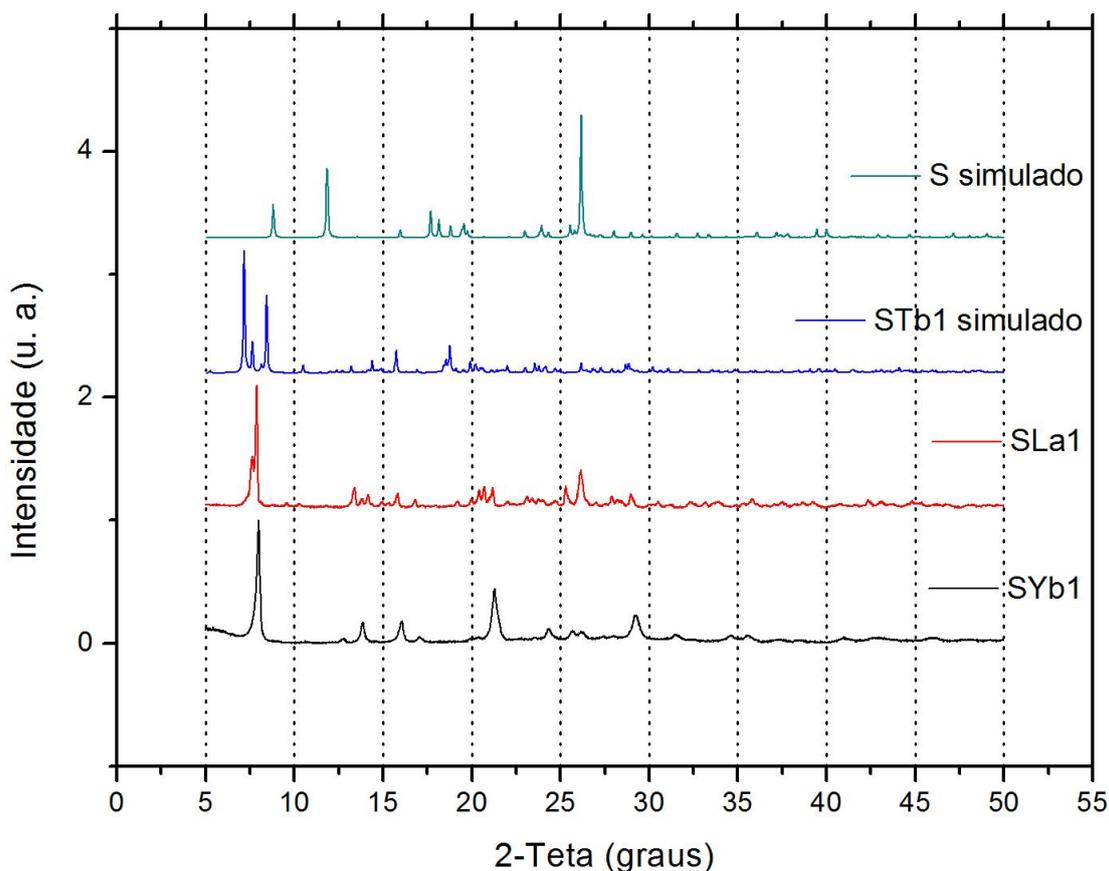


Figura 12 – Difratogramas de raios-X de pó de **SLa1**, **SYb1**, e simulados de **STb1** e **S**.

Para melhor determinação estrutural dos compostos da série 1, cristais de melhor qualidade foram obtidos após etapa de recristalização durante, aproximadamente, uma semana em acetona:água. Esses cristais foram encaminhados para determinação estrutural por difratometria de raios-X de monocristal. Dados preliminares mostraram que a estrutura de **SLa1** é composta de cadeias de íons lantânio coordenados ao ligante por meio de três ligações bidentadas tipo ponte, sendo dois orientados numa direção e o terceiro orientado na direção oposta, como mostra a **Figura 13**.

Na estrutura os íons lantânio apresentam número de coordenação seis e estão ligados a seis moléculas de ligantes distintas. Assim como visto nos padrões de difração de raios-X de pó, o composto apresenta estrutura distinta do composto com íons térbio.

A **Figura 14** apresenta o difratograma simulado do monocristal de **SLa1** juntamente com o do sólido bruto. Avaliando os picos de difração de ambos é possível verificar que não há uma boa correspondência, sugerindo que a estrutura obtida por raios-X de monocristal não é representativa do sólido bruto obtido na síntese. Este resultado pode ser ocorrência da

formação de um cristal com diferente organização estrutural durante etapa de recristalização ao qual foi submetido o sólido bruto.

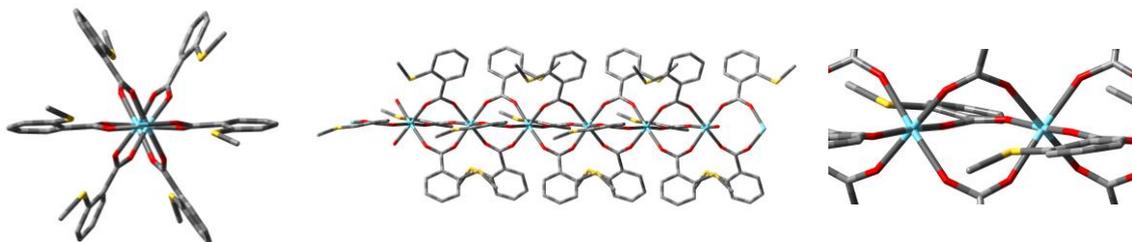


Figura 13 – Estrutura da rede unidimensional 1D $[La(2-MeSBz)_3]$ (SLa1).

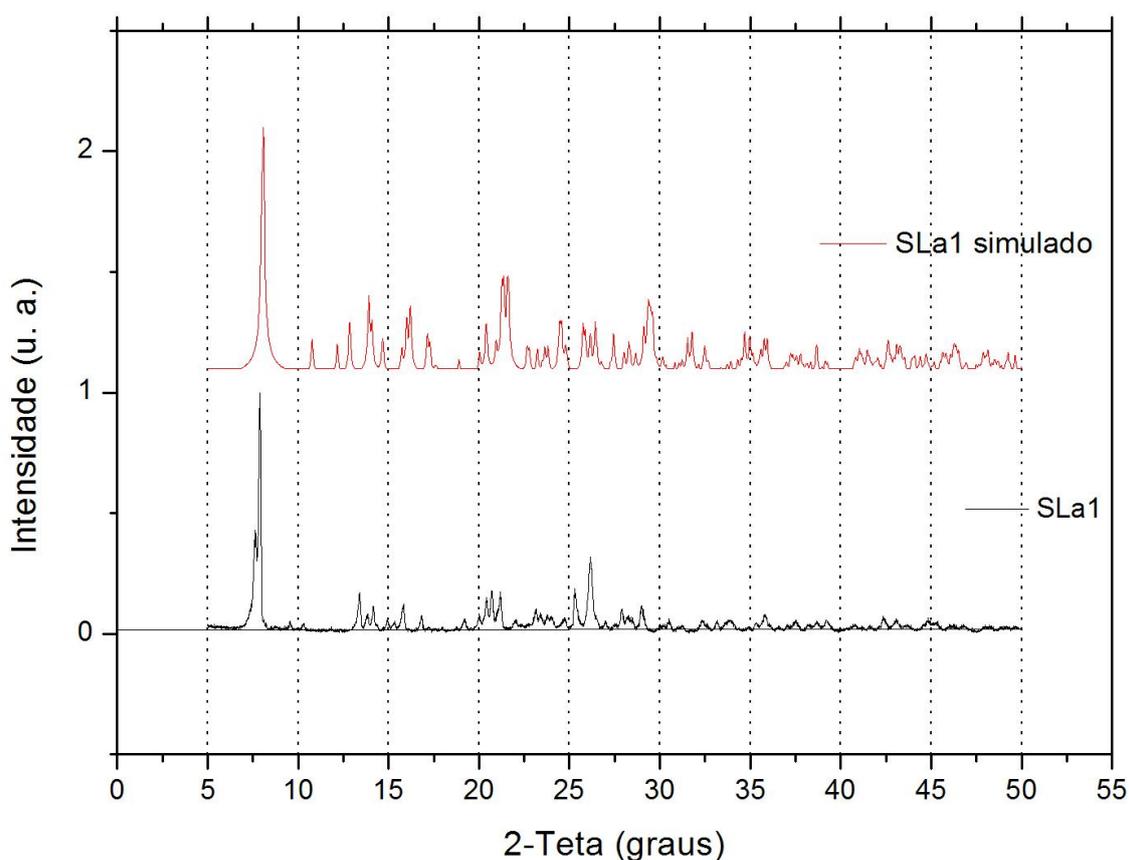


Figura 14 – Difratogramas de raios-X de pó do composto bruto **SLa1** e do simulado monocristal.

Apesar disto, a estrutura obtida é interessante, pois compostos metal-orgânicos com número de coordenação menores que 7 para íons lantanídeos são incomuns, especialmente íons grandes como lantânio. De fato, número de coordenação menor que 7 é, geralmente, obtido com a utilização de ligante volumosos que impedem o comportamento de coordenação normal.[57] Na literatura, alguns poucos exemplos com ácidos carboxílicos tem sido relatados, como redes isoestruturais de érbio e térbio com o ácido 1,3,5-ciclohexanotricarboxílico,[58] redes de túlio com ácido piválico[59] e ácido 1,2-

benzenodicarboxílico.[60] Outro aspecto relevante é que esse baixo número de coordenação pode ser útil no planejamento de novos catalisadores, pois substratos apropriados podem se coordenar mais facilmente ao íon lantanídeo que pode atuar, por exemplo, como catalisador ácido de Lewis.

Para os compostos sintetizados pelo método hidrotermal – série 2 – foram obtidos os difratogramas de raios-X de pó e as intensidades normalizadas, ilustrados nas **Figura 15**, para **SLa2**, **STm2** e **SYb2**, e **Figura 16**, para **SCe2**, **SEu2** e **SGd2**. Nos difratogramas foi observada a formação de padrões de difração característicos de um sólido com maior cristalinidade, evidenciado pela presença de picos de difração mais estreitos. Os compostos **SCe2**, **SEu2** e **SGd2** apresentam picos de difração nos mesmos valores de 2θ ($13,4^\circ$, $14,0^\circ$, $15,4^\circ$, $16,0^\circ$, $21,0^\circ$ e $26,4^\circ$), assim como **SLa2**, **STm2** e **SYb2** ($13,8^\circ$, $14,2^\circ$, $15,9^\circ$, $16,3^\circ$, $21,1^\circ$, $21,3^\circ$, $21,7^\circ$ e $24,5^\circ$).

O padrão de difração de **STb2** difere dos demais compostos da série 2 e do padrão simulado de **STb1**, apresentando menor número de picos de difração e sendo também observado alguns dos picos de difração com valores de 2θ presentes nos padrões dos demais íons, como mostra a **Figura 17**.

Este resultado obtido para o composto de térbio hidrotermal é inesperado, uma vez que os dados de raios-X de pó indicam que **SCe2**, **SEu2** e **SGd2** seriam isomórficos, mas não são isomórficos ao composto **STb2**, o que é incomum pois nos sistemas estudados em nosso grupo e em vários descritos na literatura, os compostos de térbio são isomórficos ao európio e gadolínio devido à similaridade dos raios iônicos. Por outro lado, esses dados também sugerem que **SLa2**, **STm2** e **SYb2** sejam isomórficos, o que não é consistente com as observações da literatura, pois os compostos isomórficos são aqueles contendo íons com raios similares, e neste caso temos um íon do início da série e outro do final da série lantanídica.

Assim como na série 1, a possibilidade de que os compostos obtidos via hidrotermal serem isomórficos foi levantada (exceto, possivelmente, o **STb2**), em que os ligeiros deslocamentos dos picos podem ser explicados pelas diferenças dos raios iônicos dos lantanídeos.[57] Entretanto, para melhor verificação do comportamento apresentado nos compostos da série 2, esses estão em etapa de determinação estrutural por difratometria de raios-X de monocristal para elucidação das estruturas obtidas.

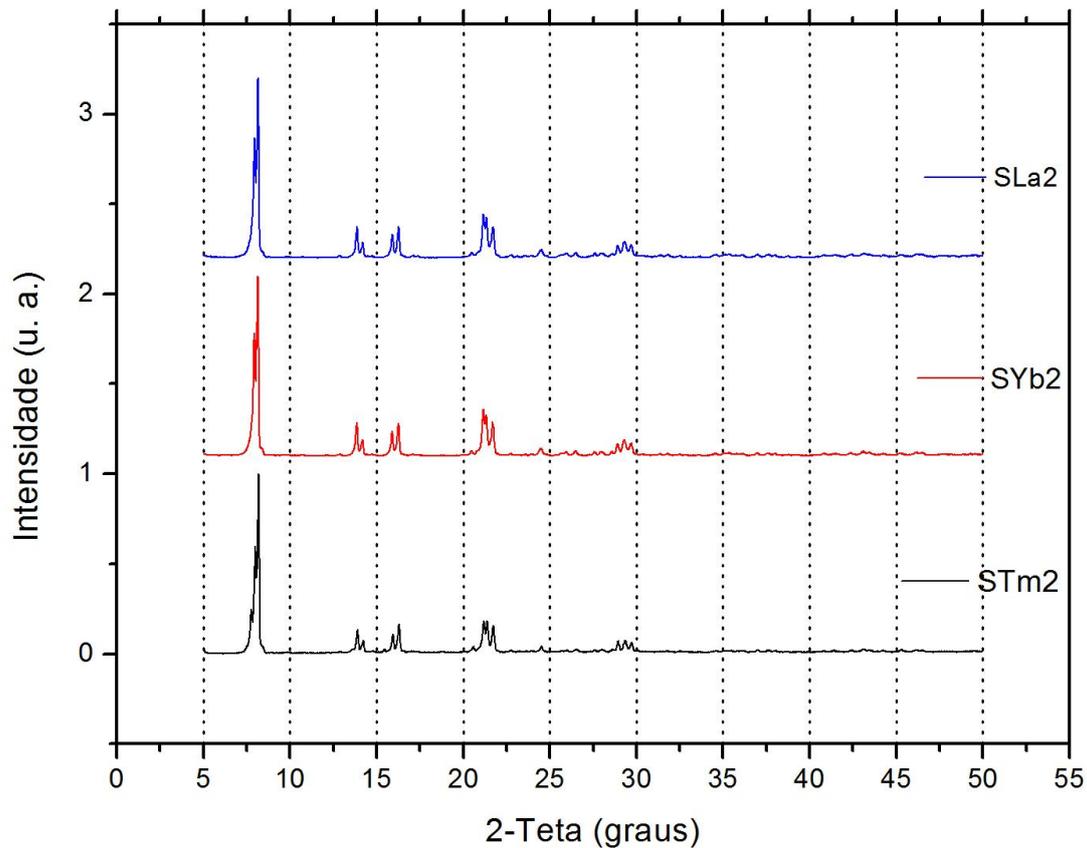


Figura 15 – Difratoogramas de raios-X de pó de SLa2, SYb2 e STm2.

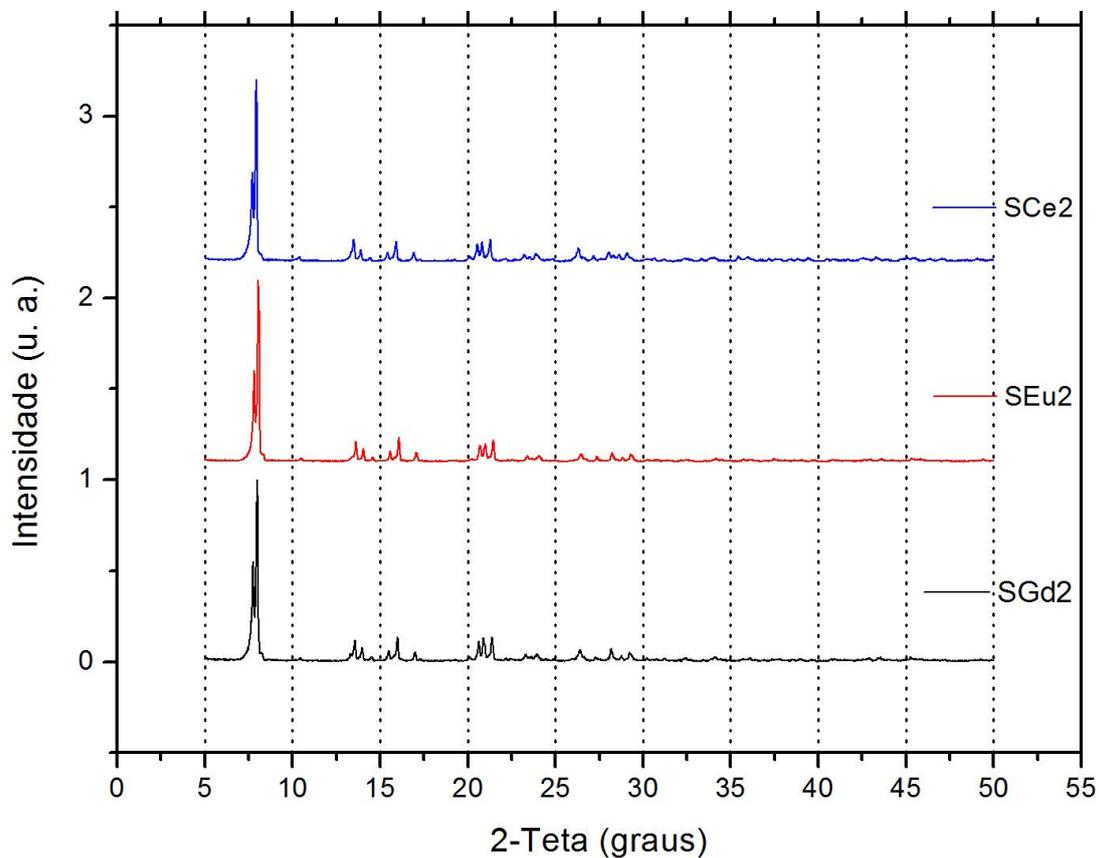


Figura 16 – Difratoogramas de raios-X de pó de SCe2, SEu2 e SGd2.

Seguindo para a análise dos compostos obtidos via mecanoquímica foram analisados os padrões de difração dos pós obtidos nos Ensaio 1, 2, 3 e 4, ilustrados na **Figura 18**, para as diferentes condições apresentadas na **Tabela 1**.

Analisando os dados podemos observar que, para as reações executadas nos jarros de polipropileno, a variação no volume de água, levou à formação de compostos com padrões de difração distintos. Diferentemente, o comportamento observado com o jarro de teflon não apresentou variação no padrão de difração dos compostos. E, assim como ocorrido nas análises da série 1, a presença do pico de difração em $26,2^\circ$ é atribuída à contaminação das amostras com cristais do ligante.

A divergência apresentada no padrão de difração do Ensaio 2 pode ser vestígio de que, neste caso, a variação no volume de solvente leva à formação de uma estrutura diferente, sendo este composto possivelmente isomórfico ao composto obtido via método aberto. Comportamento como este foi relatado na literatura[61] para reação do óxido de zinco com ácido fumárico utilizando o método mecanoquímico/LAG. As estruturas obtidas foram: (i) uma rede em zig-zag1D e (ii) um polímero linear 1D nas sínteses assistidas por 4 e 3 equivalentes de água, respectivamente, (iii) um polímero 3D na síntese assistida por solvente orgânico (metanol ou etanol), e (iv) um polímero 2D para a mistura 1:1 água:etanol, **Figura 19**, indicando que a natureza do solvente, assim como o volume utilizado, influenciam na estrutura do produto formado.

Condições de moagem ligeiramente mais severas também podem levar à formação de materiais com estruturas distintas, como é o exemplo da reação livre de solvente da cianoguanidina (**cnge**) com cloreto de cádmio.[62] Nesta reação, a moagem realizada na estequiometria 1:1 ou 1:2 com duas esferas de 7 mm formam a rede 3D $\text{Cd}(\text{cnge})\text{Cl}_2$. No entanto, a moagem na estequiometria 1:2 em condições ligeiramente mais severas (uma esfera de 10 mm) forma o polímero 1D $\text{Cd}(\text{cnge})_2\text{Cl}_2$. No estudo também foi observado que a síntese de $\text{Cd}(\text{cnge})_2\text{Cl}_2$ envolve o intermediário $\text{Cd}(\text{cnge})\text{Cl}_2$, **Figura 20**, em que a alta conectividade da rede 3D fornece uma barreira cinética para a síntese do polímero 1D menos interconectado, necessitando de efeitos mecânicos e térmicos produzidos pelas condições de moagem mais severas.

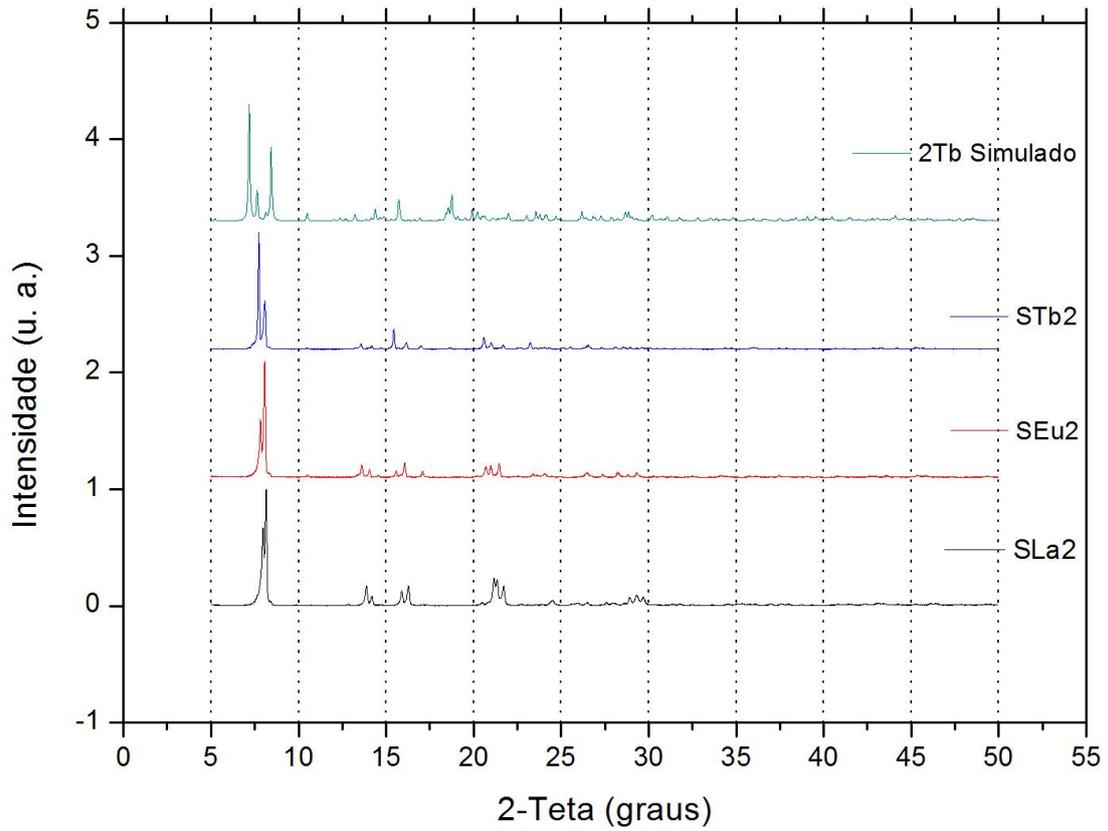


Figura 17 – Difratogramas de raios-X de pó de SLa2, SEu2, STb2 e simulado de STb1.

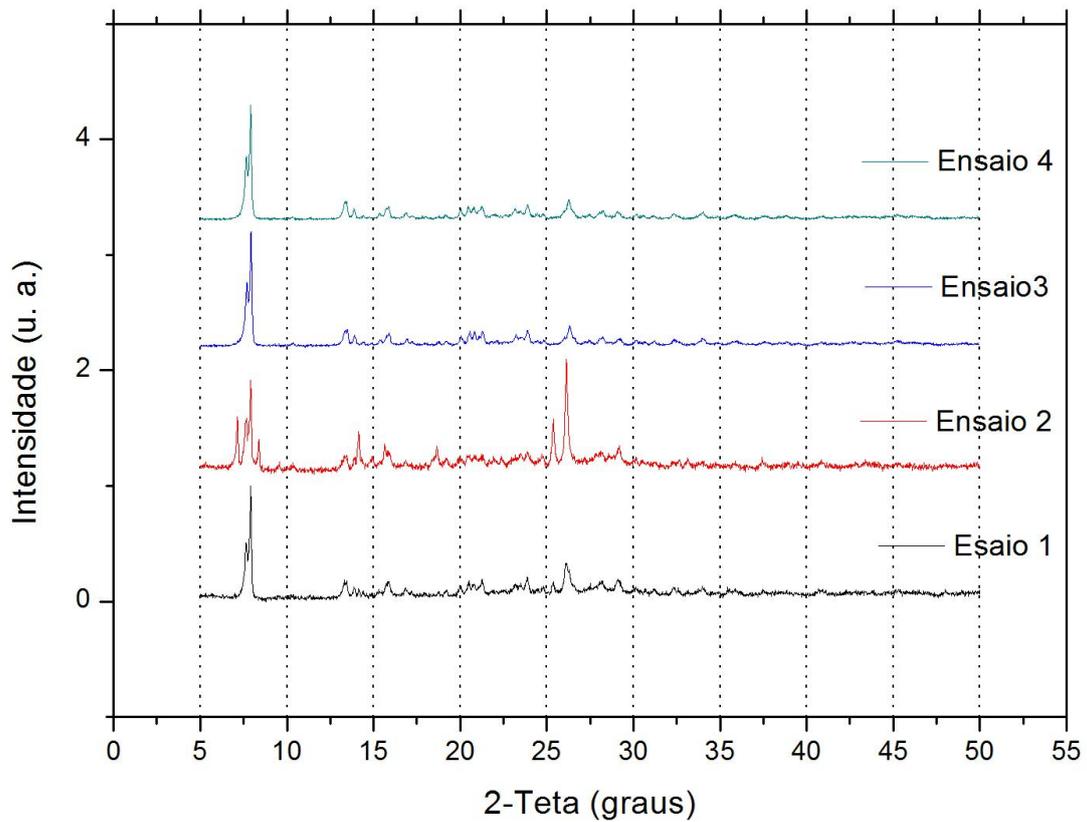


Figura 18 – Difratogramas de raios-X de pó dos Ensaio 1, 2, 3 e 4.

condições do Ensaio 2, que passou a ser denominado **SEu3**, foram avaliadas para os demais íons, compondo a série 3 deste trabalho.

Na análise dos difratogramas dos compostos da série 3 foi observado que **STb3** apresenta o mesmo padrão de difração de **SEu3**, com picos em $7,17^\circ$, $7,63^\circ$, $7,93^\circ$ e $8,43^\circ$, os mesmos presentes em **SGd3**, com exceção do pico em $7,63^\circ$, como ilustra a **Figura 22**, indicando que nestes também há uma mistura de compostos.

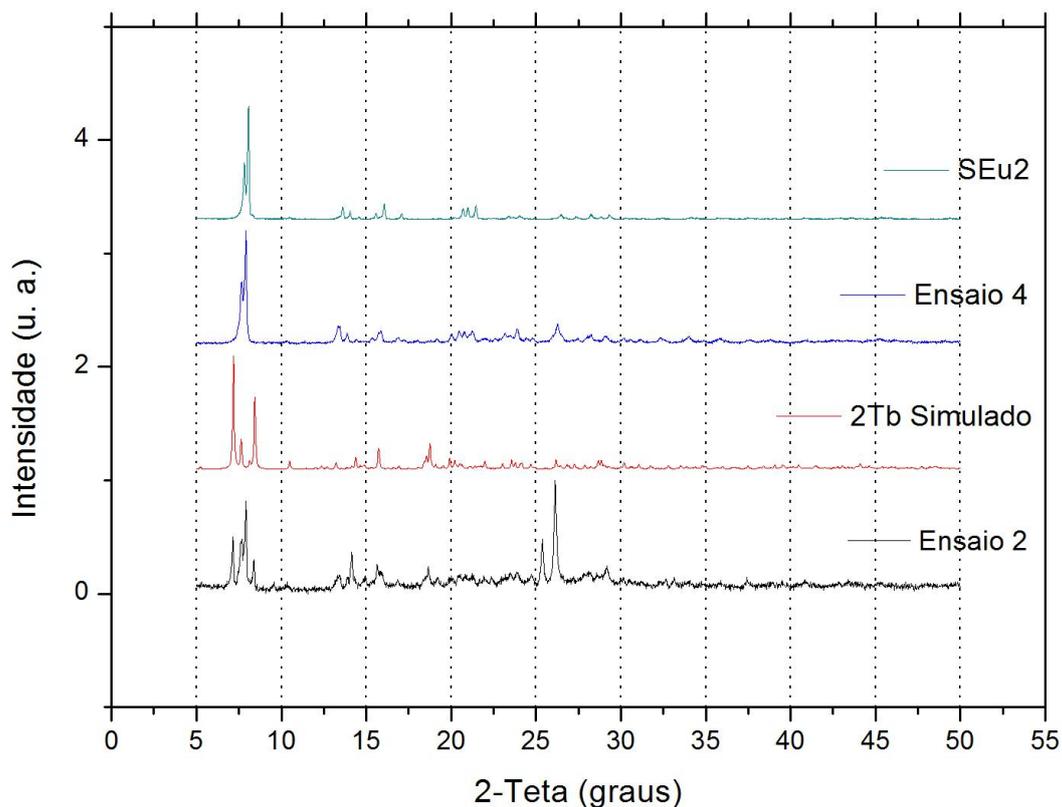


Figura 21 – Difratogramas de raios-X de pó do Ensaio 2 e 4, de **SEu2** e simulado de **STb1**.

Analisando os difratogramas de **SLa3**, **STm3** e **SYb3**, ilustrados na **Figura 23**, foi observado que estes, além de serem isomórficos, apresentam o mesmo padrão de difração de seus respectivos hidrotermais, **SLa2**, **STm2** e **SYb2**, ver **Figuras A.3**, **A.4** e **A.5** em Apêndice B. E, assim como estes, **SCe3** apresenta o mesmo padrão de difração de **SCe2**, ver **Figura A.6** em Apêndice B. Esses dados demonstram que, para estes íons, as condições reacionais utilizadas nos métodos hidrotermal e mecanoquímico levam à formação do mesmo composto. Este resultado é relevante, pois a síntese mecanoquímica levou à formação do produto em quantidade mínima de solvente, sem a necessidade de aquecimento, e em tempo reacional inferior ao requerido na síntese hidrotermal.

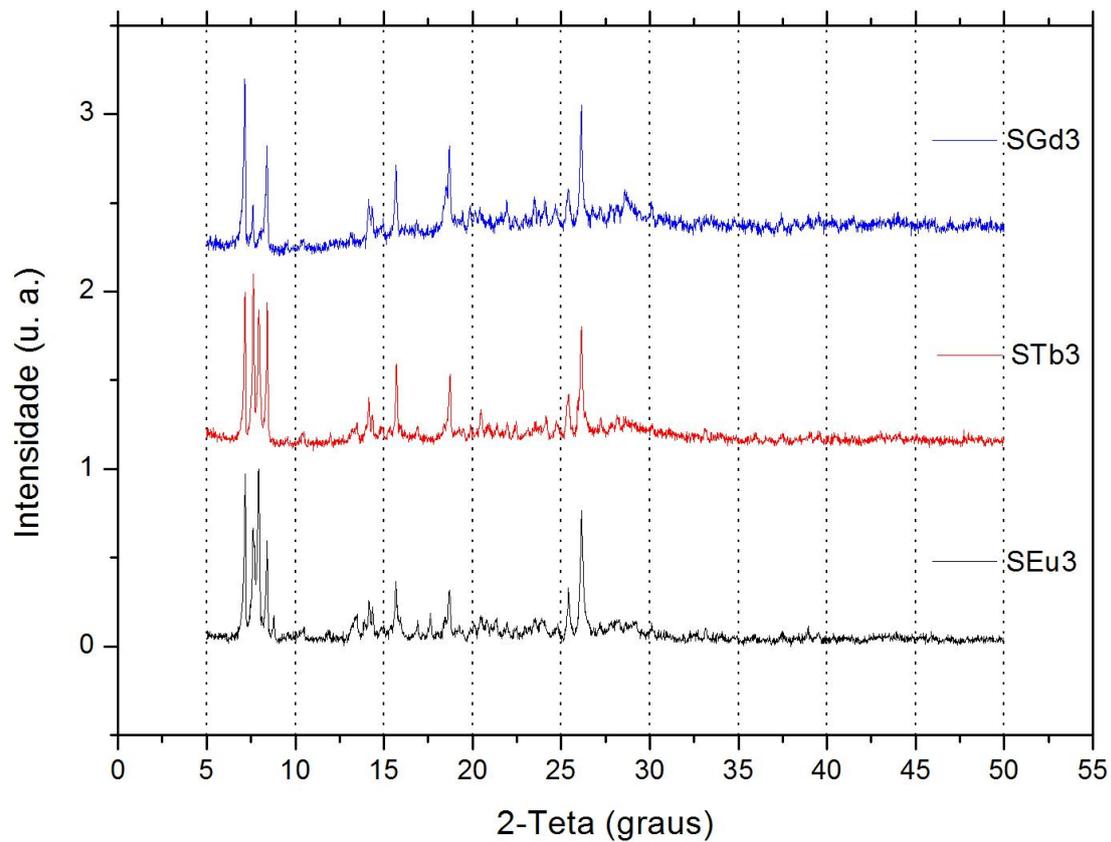


Figura 22 – Difratoogramas de raios-X de pó de SEu³, SGd³ e STb³.

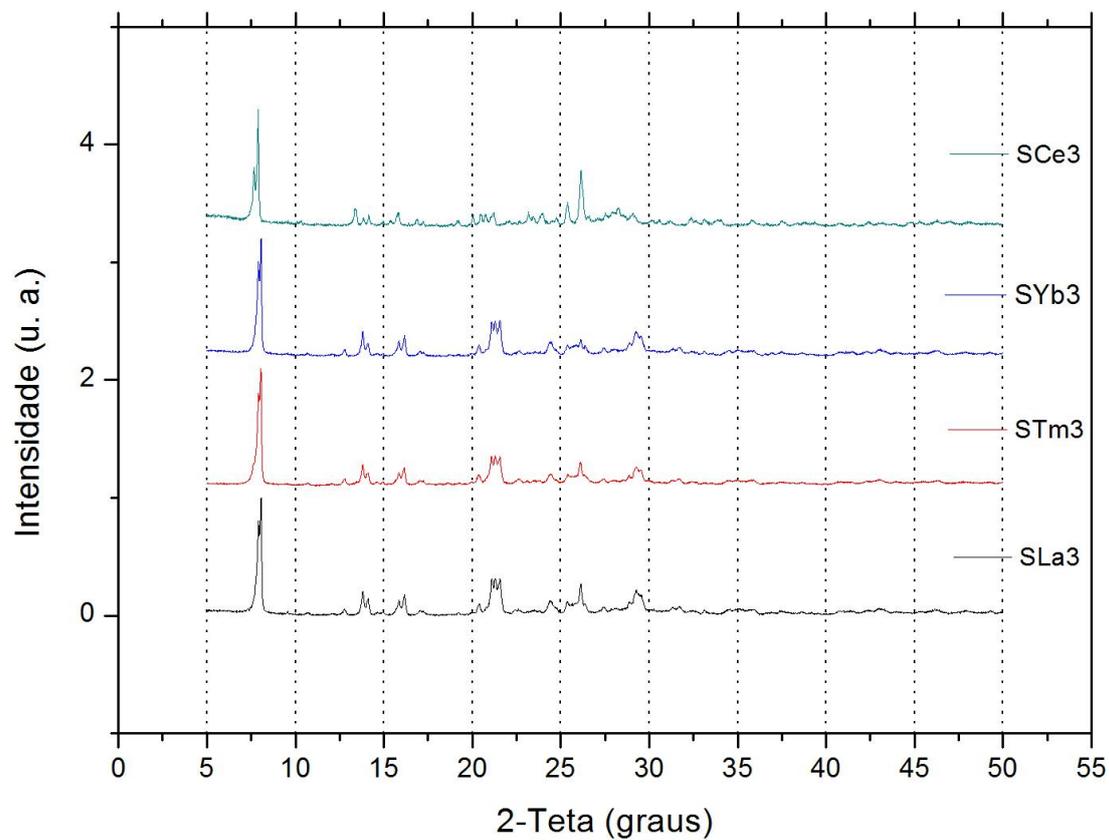


Figura 23 – Difratoogramas de raios-X de pó de SLa³, SCe³, STm³ e SYb³.

2.1.3 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

Os espectros vibracionais na região do infravermelho dos compostos da série 1 (síntese aberta) com íons lantânio, cério, túlio e itérbio estão ilustrados na **Figura 24** e os valores dos números de onda das transições mais intensas estão apresentados na **Tabela 3**. Nos dados observamos que o ácido 2-(metiltio)-benzoico se encontra coordenado aos íons lantanídeos por meio do grupo carboxilato.

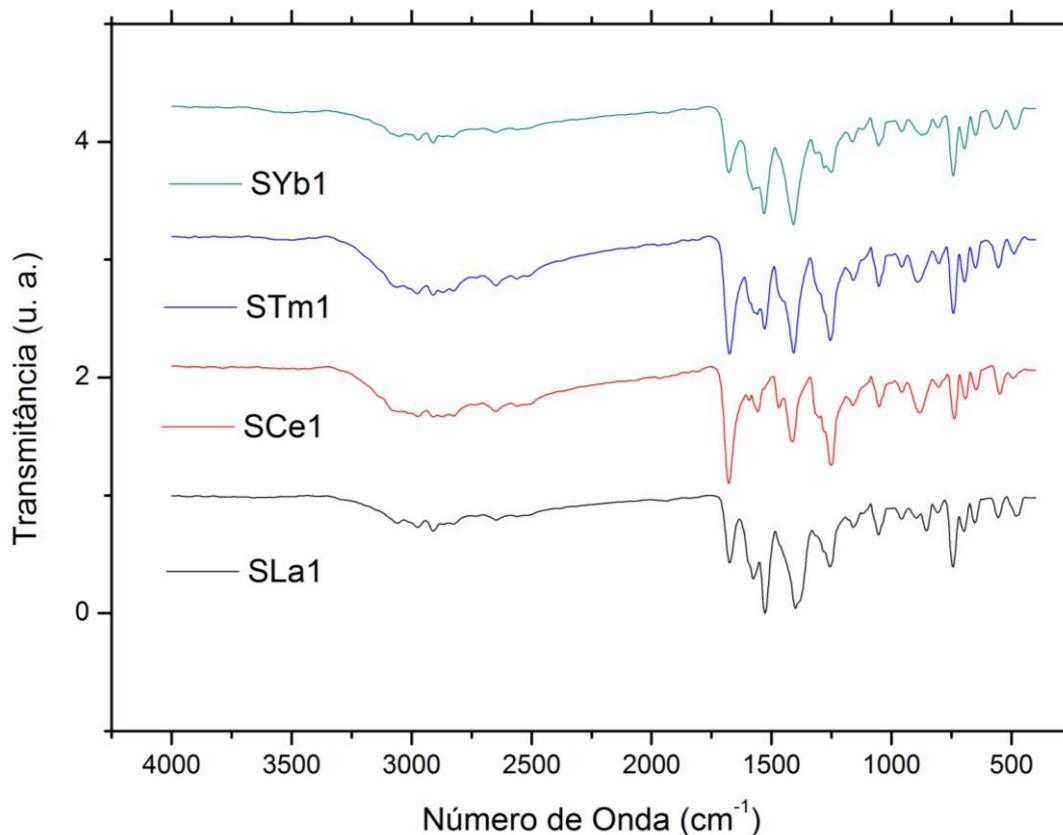


Figura 24 – Espectros vibracionais na região do Infravermelho de **SLa1**, **SCe1**, **STm1** e **SYb1**.

As bandas em 1589 e 1528 cm^{-1} correspondem ao estiramento antissimétrico do carboxilato em **STm1** e **SYb1**; em 1599 e 1534 cm^{-1} e em 1598 e 1527 cm^{-1} em **SLa1** e **SCe1**, respectivamente. Os picos correspondentes ao estiramento simétrico do carboxilato se encontram em 1409 e 1408 cm^{-1} para **STm1** e **SYb1**, e em 1402 e 1385 cm^{-1} para **SLa1** e **SCe1**. Os picos entre 746 e 741 cm^{-1} correspondem ao estiramento da ligação carbono-enxofre nos quatro compostos. A banda intensa em torno de 1676 cm^{-1} corresponde a presença de ligante **S** na amostra como foi observado na difratometria de raios-X de pó.

O modo de coordenação do carboxilato como monodentado, bidentadoquelato ou bidentado ponte, pode ser avaliado a partir da diferença, Δ , entre os números de onda dos

estiramentos antissimétrico, ν_a , e simétrico, ν_s , nos espectros obtidos, $\Delta = \nu_a - \nu_s$. Se Δ no composto de coordenação é muito maior que Δ_{sal} no sal do ligante (livre), $\Delta \gg \Delta_{\text{sal}}$, indica que a coordenação é da forma monodentada, enquanto se $\Delta \ll \Delta_{\text{sal}}$ indica que a coordenação é bidentada quelato e quando $\Delta \approx \Delta_{\text{sal}}$ indica que a coordenação é da forma bidentada ponte.[64]

Tabela 3 – Dados das principais bandas no espectro de infravermelho com intensidades elevadas^{a)} e análise elementar (AE) para a série 1 (síntese aberta).

| Amostra | Número de onda (cm^{-1}) | AE (%) |
|-------------|---|----------|
| SLa1 | 1599 (ν_a); 1534 (ν_a); 1402 (ν_s); 741 | C: 46,72 |
| | ($\nu_{\text{C-S}}$) | H: 3,72 |
| | | S: 15,47 |
| SCe1 | 1598 (ν_a); 1527 (ν_a); 1385 (ν_s); 744 | C: 57,11 |
| | ($\nu_{\text{C-S}}$) | H: 4,73 |
| | | S: 18,92 |
| STm1 | 1589 (ν_a); 1528 (ν_a); 1408 (ν_s); 745 | C: 40,49 |
| | ($\nu_{\text{C-S}}$) | H: 2,68 |
| | | S: 12,68 |
| SYb1 | 1589 (ν_a); 1530 (ν_a); 1409 (ν_s); 746 | C: 50,41 |
| | ($\nu_{\text{C-S}}$) | H: 3,84 |
| | | S: 16,90 |

^{a)} Estiramentos antissimétrico, ν_a , e simétrico, ν_s , do carboxilato e estiramento da ligação carbono-enxofre $\nu_{\text{C-S}}$.

Note que na **Tabela 3** foram atribuídos dois números de onda para o estiramento antissimétrico, fornecendo os seguintes valores que foram calculados pela diferença entre os estiramentos antissimétrico e simétrico do carboxilato: $\Delta(\text{SLa1}) = 197$ e 132 cm^{-1} , $\Delta(\text{SCe1}) = 213$ e 142 cm^{-1} , $\Delta(\text{STm1}) = 181$ e 120 cm^{-1} e $\Delta(\text{SYb1}) = 180$ e 121 cm^{-1} . Comparados ao valor $\Delta_{\text{sal}} = 202 \text{ cm}^{-1}$ determinado para o 2-(metiltio)-benzoato de sódio[23] indicam coordenação bidentada quelato ($\Delta \ll \Delta_{\text{sal}}$) e bidentada ponte ($\Delta \approx \Delta_{\text{sal}}$) para **SLa1**, enquanto os dados preliminares de difratometria de raios-X de monocristal indicam apenas a coordenação do tipo bidentada ponte. Os valores calculados para **SCe1** também indicam coordenação bidentada quelato e bidentada ponte e **STm1** e **SYb1** indicam coordenação bidentada quelato. Os modos de coordenação apresentados no espectro de **SLa1** (bidentada quelato e bidentada

ponte) diferem do modo de coordenação da estrutura descrita pela difratometria de raios-X (bidentada ponte), o que reforça a hipótese de que o cristal obtido não é representativo do sólido bruto da reação.

Os valores calculados para as fórmulas químicas sem água, $[\text{Ln}(\text{2-MeSBz})_3] = [\text{Ln}_2(\text{2-MeSBz})_6]$, e com água, $[\text{Ln}(\text{2-MeSBz})_3(\text{H}_2\text{O})_2] = [\text{Ln}_2(\text{2-MeSBz})_6(\text{H}_2\text{O})_4]$, para o íon lantânio são, respectivamente, 46,16% C, H 3,39%, La 22,24%, O 17,93% e S 10,27%, e 43,64% C, H 3,83%, La 21,03%, O 21,80% e S 9,71%. Os dados da análise elementar para o carbono na amostra são compatíveis com a fórmula química $[\text{La}(\text{2-MeSBz})_3]$ obtida dos dados preliminares de difratometria de raios-X de monocristal. Entretanto, os valores para hidrogênio e enxofre são diferentes para as duas fórmulas químicas, indicando possíveis impurezas, especialmente de ligante.

Assim como os compostos **SEu1**, **SGd1**, e **STb1** os compostos com os íons lantânio, cério, túlio e itérbio apresentam banda referente estiramento O–H entre 3.500 e 3.000 cm^{-1} , indicando a presença de moléculas de água, e as bandas referentes aos estiramentos C–S em torno de 740 cm^{-1} . Entretanto, os dados de infravermelho não são conclusivos sobre se estas moléculas de água estão coordenadas ao íon lantanídeo ou se são águas de cristalização ou se estão adsorvidas na superfície.

Assim como os espectros dos compostos obtidos pelo sistema aberto, os espectros vibracionais na região do infravermelho dos compostos obtidos via hidrotermal, ilustrados na **Figura 25**, mostram que o ácido 2-(metiltio)-benzoico se encontra coordenado aos íons lantanídeos por meio do grupo carboxilato.

As bandas entre 1590 e 1524 cm^{-1} correspondem ao estiramento antissimétrico, as bandas entre 1411 e 1401 cm^{-1} correspondem ao estiramento simétrico do íon carboxilato e os picos entre 747 e 744 cm^{-1} correspondem ao estiramento da ligação carbono-enxofre, todos apresentados na **Tabela 4**. A presença das bandas correspondentes aos principais grupos funcionais do ligante descarta a possibilidade de degradação deste durante o processo hidrotérmico, dentro da sensibilidade da técnica.

Avaliando o modo de coordenação dos compostos da série 2, com os dados da **Tabela 4** os seguintes valores foram calculados: $\Delta(\text{SLa2}) = 180, 156 \text{ e } 121 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta(\text{SCe2}) = 192, 168 \text{ e } 127 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta(\text{SEu2}) = 185, 161 \text{ e } 120 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta(\text{SGd2}) = 184, 160 \text{ e } 115 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta(\text{STb2}) = 180, 156 \text{ e } 117 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta(\text{STm2}) = 183, 158 \text{ e } 122 \text{ cm}^{-1}$ e $\Delta(\text{SYb2}) = 181, 156 \text{ e } 122 \text{ cm}^{-1}$. Estes valores, comparados ao valor do 2-(metiltio)-benzoato de sódio (202 cm^{-1}), indicam o modo

de coordenação bidentada quelato, com exceção de **SCe2**) que além deste, também apresenta modo de coordenação do tipo bidentada ponte.

Os dados de análise elementar são compatíveis com estrutura contendo três ligantes por íon lantanídeo com ou sem moléculas de água, exceto para a amostra **SEu2** que apresentou valores muito díspares e suas origens estão sob investigação.

Seguindo para a série 3, os espectros vibracionais na região do infravermelho, ilustrados na **Figura 26**, apresentam bandas entre 1594 e 1528 cm^{-1} e entre 1412 e 1404 cm^{-1} , apresentados na **Tabela 5**, correspondentes ao estiramento antissimétrico e simétrico do íon carboxilato, respectivamente. Indício de que o ácido 2-(metílio)-benzoico está coordenado aos íons lantanídeos por meio do grupo carboxilato. Os picos entre 746 e 742 cm^{-1} correspondem ao estiramento da ligação carbono-enxofre. A presença das bandas destes grupos funcionais descarta a possibilidade de degradação deste durante o processo mecanoquímico, dentro da sensibilidade da técnica.

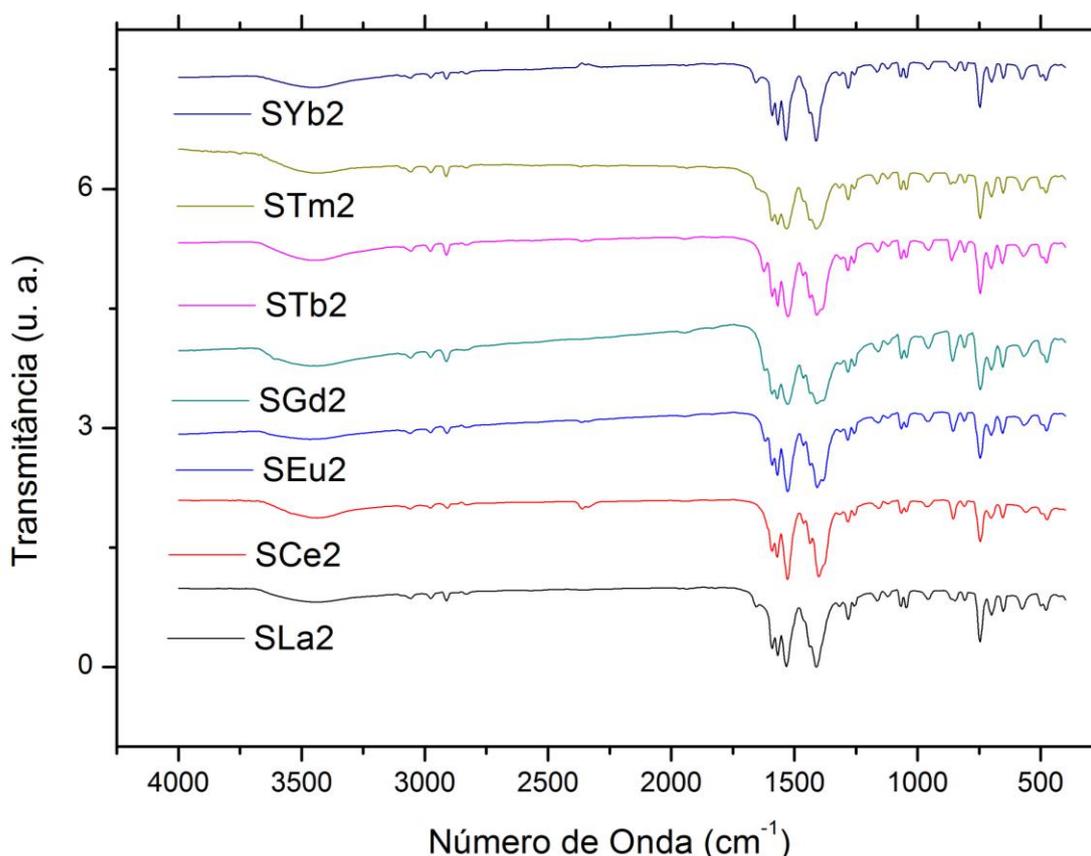


Figura 25 – Espectros vibracionais na região do infravermelho de **SLa2**, **SCe2**, **SEu2**, **SGd2**, **STb2**, **STm2** e **SYb2**.

Tabela 4 – Dados das principais bandas no espectro de infravermelho com intensidades elevadas^{a)} e análise elementar (AE) para a série 2 (hidrotermal).

| Amostra | Número de onda (cm⁻¹) | AE (%) |
|----------------|---|---------------------------------|
| SLa2 | 1590 (v _a), 1566 (v _a), 1531 (v _a), 1410 (v _s), 746 (v _{C-S}). | C: 40,35 H: 2,91 S: 13,57 |
| SCe2 | 1593 (v _a), 1569 (v _a), 1528 (v _a), 1401 (v _s), 744 (v _{C-S}). | C: 41,40 H: 2,95 S: 13,96 |
| SEu2 | 1593 (v _a), 1569 (v _a), 1528 (v _a), 1408 (v _s), 747 (v _{C-S}). | C: 18,89 H: 0,96 S: 0,10 |
| SGd2 | 1593 (v _a), 1569 (v _a), 1524 (v _a), 1409 (v _s), 745 (v _{C-S}). | C: 31,72 H: 2,68 S: 10,63 |
| STb2 | 1590 (v _a), 1566 (v _a), 1527 (v _a), 1410 (v _s), 744 (v _{C-S}). | C: 42,96 H: 2,98 S: 14,45 |
| STm2 | 1592 (v _a), 1567 (v _a), 1531 (v _a), 1409 (v _s), 746 (v _{C-S}). | C: 39,78 H: 2,81 S: 13,43 |
| SYb2 | 1592 (v _a), 1567 (v _a), 1533 (v _a), 1411 (v _s), 746 (v _{C-S}). | C: 42,70 H: 2,96 S: 14,25 |

^{a)} Estiramentos antissimétrico, v_a, e simétrico, v_s, do carboxilato e estiramento da ligação carbono-enxofre v_{C-S}.

Avaliando o modo de coordenação dos compostos da série 3 (mecanoquímica/LAG), com os dados da **Tabela 5** os seguintes valores foram calculados: $\Delta(\text{SLa3}) = 177, 154$ e 119 cm^{-1} , $\Delta(\text{SCe3}) = 177, 154$ e 121 cm^{-1} , $\Delta(\text{SEu3}) = 185, 164$ e 124 cm^{-1} , $\Delta(\text{SGd3}) = 183, 162$ e 139 cm^{-1} , $\Delta(\text{STb3}) = 186, 162$ e 136 cm^{-1} , $\Delta(\text{STm3}) = 183, 157$ e 119 cm^{-1} e $\Delta(\text{SYb3}) = 178, 154$ e 121 cm^{-1} . Estes valores, comparados ao valor do 2-(metiltio)-benzoato de sódio (202 cm^{-1}), indicam o modo de coordenação bidentada quelato.

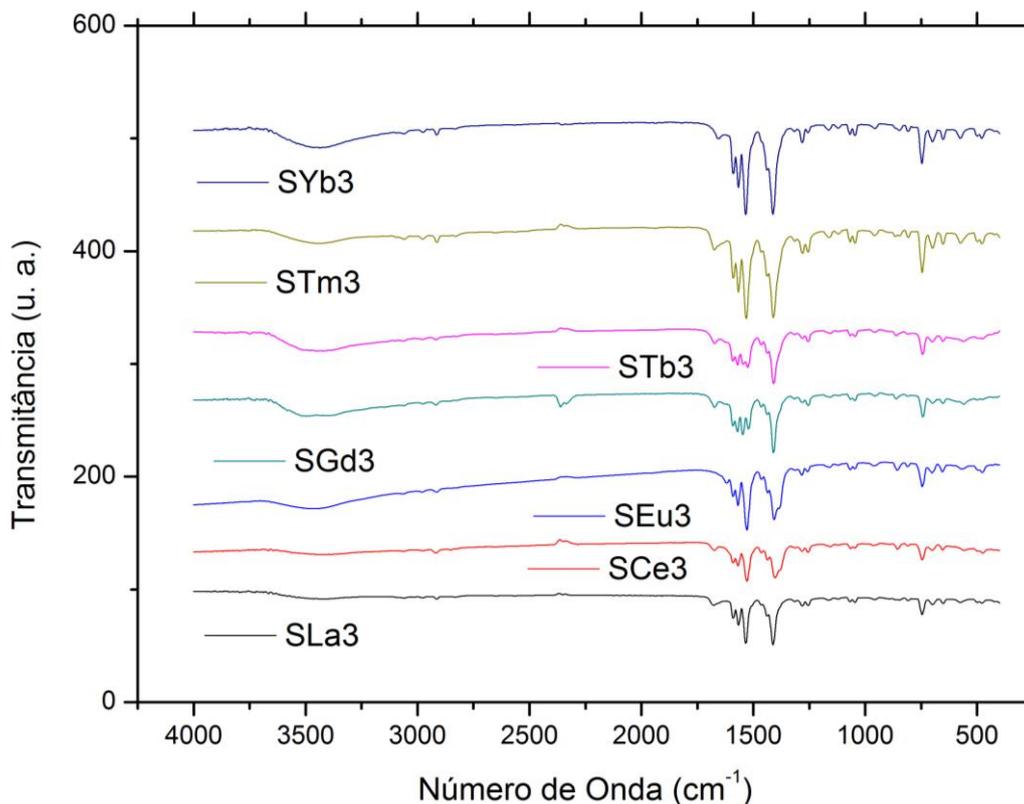


Figura 26 – Espectros vibracionais na região do Infravermelho de **SLa3**, **SCe3**, **SEu3**, **SGd3**, **STb3**, **STm3** e **SYb3**.

Tabela 5 – Dados das principais bandas no espectro de infravermelho com intensidades elevadas^{a)} para a série 3 (mecanoquímica/LAG).

| Amostra | Número de onda (cm ⁻¹) |
|-------------|--|
| SLa3 | 1589 (v _a), 1566 (v _a), 1531 (v _a), 1412 (v _s), 744 (v _{C-S}). |
| SCe3 | 1589 (v _a), 1566 (v _a), 1533 (v _a), 1412 (v _s), 746 (v _{C-S}). |
| SEu3 | 1589 (v _a), 1568 (v _a), 1528 (v _a), 1404 (v _s), 744 (v _{C-S}). |
| SGd3 | 1591 (v _a), 1570 (v _a), 1547 (v _a), 1409 (v _s), 742 (v _{C-S}). |
| STb3 | 1594 (v _a), 1570 (v _a), 1544 (v _a), 1408 (v _s), 743 (v _{C-S}). |
| STm3 | 1592 (v _a), 1566 (v _a), 1531 (v _a), 1409 (v _s), 745 (v _{C-S}). |
| SYb3 | 1590 (v _a), 1566 (v _a), 1533 (v _a), 1412 (v _s), 745 (v _{C-S}). |

^{a)} Estiramentos antissimétrico, v_a, e simétrico, v_s, do carboxilato e estiramento da ligação carbono-enxofre v_{C-S}.

Os dados de análise elementar ainda não estão disponíveis, mas estão em fase de aquisição.

2.1.4 Propriedades Luminescentes

No estudo de luminescência de **SEu1**[67] as informações da espectroscopia de emissão associada ao estado 5D_0 sugerem a presença de apenas um sítio para o íon európio, visto a ausência de multiplicidade maior que $2J + 1$ associada ao estado final (**Figura A.7** em Apêndice B). Com base nos dados de difratometria de raios-X, foram levantadas duas possibilidades, uma consiste em dois sítios de európio idênticos do ponto de vista da espectroscopia de emissão, o que normalmente não é observado, considerando a sensibilidade e resolução desta técnica. E a outra com os íons európio em sítios distintos, mas interagem fortemente do ponto de vista da espectroscopia de emissão, ou seja, as taxas de troca de energia não-radiativa entre estes íons são maiores que as demais taxas não-radiativas no sistema. Neste caso, os sítios distintos tornam-se um único sítio efetivo para a emissão,[67] fornecendo propriedades luminescente peculiares.

O espectro de excitação de **SEu2** foi obtido monitorando a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do íon európio (611 nm) na temperatura ambiente (293 K) e as contagens de fótons foram normalizadas pelo seu maior valor. No espectro, ilustrado na **Figura 27**, foi observada uma banda larga intensa e bem acentuada, centrada em 337 nm, atribuída aos estados $\pi-\pi^*$ do ligante e uma série de excitações diretas dos estados intra-4f do íon európio trivalente.[67] Comparando esse com o espectro de **SEu1**, observamos que **SEu1** apresenta uma maior contribuição do ligante no composto de coordenação formado. A **Figura 27** também ilustra o espectro de emissão de **SEu2** com excitação em 337 nm. Os espectros foram obtidos na temperatura ambiente (293 K) e as contagens de fótons foram normalizadas pelo seu maior valor. No espectro de emissão observa-se a ausência das transições do ligante e a presença das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ com $J = 0, 1, 2, 3$ e 4 , atribuídas de acordo com os seus valores típicos apresentados na **Figura 2.18** do íon európio trivalente, em 577 (simpleto), 590 (tripletto), 611 (ombro), 648 (dupletto) e 698 nm (simpleto largo), respectivamente. A presença da banda do ligante no espectro de excitação e a ausência no espectro de emissão é evidência de uma boa sensibilização do íon európio trivalente na temperatura ambiente. A presença da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ indica que a simetria local ao redor dos íons európio pertence ao grupo pontual C_n , C_{nv} ou C_s . [65] E a ausência de multiplicidade maior que $2J + 1$ indica a presença de apenas um sítio de coordenação para o íon európio.

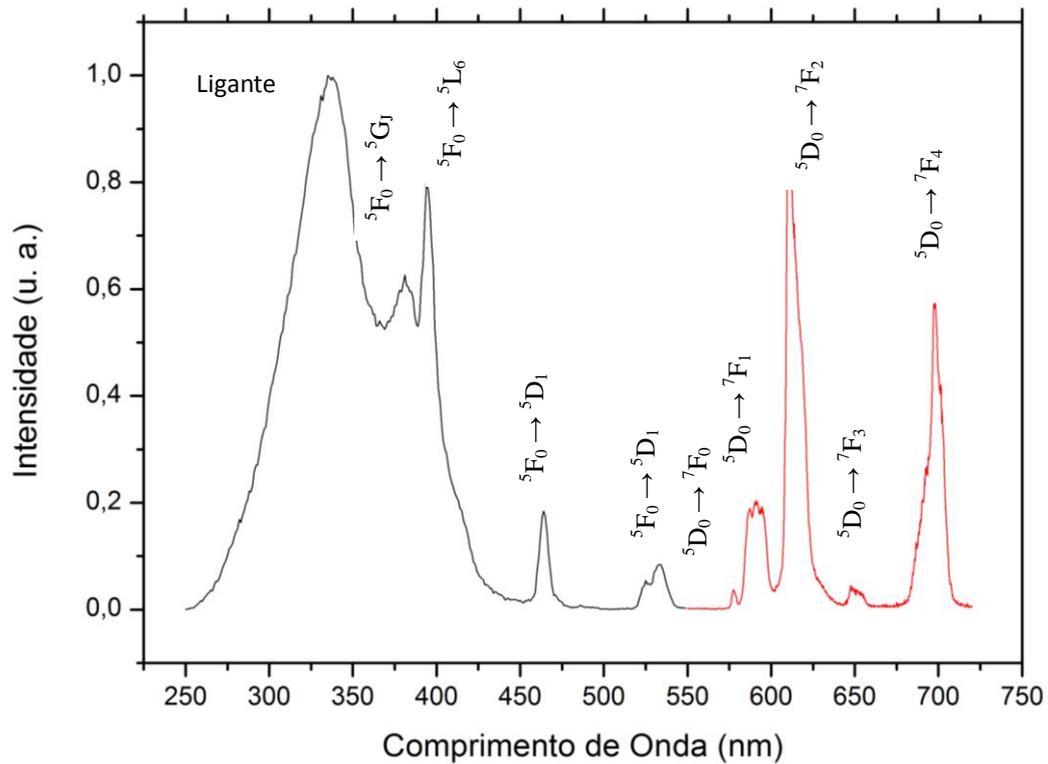


Figura 27 – Espectro de excitação (250–550 nm) monitorado em 611 nm e espectro de emissão (550–720 nm) com excitação em 337 nm de **SEu2** a temperatura ambiente.

No entanto, estes espectros são bastante distintos dos obtidos para **SEu1**, indício de que a síntese hidrotérmica produz compostos com estrutura e/ou composição diferentes quando comparado com o método alcalino aberto, corroborando os dados obtidos por difratometria de raios-X de pó. O aumento da intensidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ indica que a estrutura de **SEu2** deve ser menos simétrica em torno do íon lantanídeo, assim como a presença das três componentes Stark da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$. De fato, a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ em **SEu1** só é observada em 10 K sob grande ampliação. Essas bandas são simétricas e apresentam apenas um máximo, o que sugerem a presença de único sítio do íon európio. Entretanto, isso não descarta a possibilidade da presença de outro sítio de európio com alta simetria, na qual a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ se torna proibida ou mais provavelmente que os íons európio em sítios distintos interagem de maneira a formarem um único centro emissor efetivo.

As curvas de decaimento do nível excitado 5D_0 para **SEu1** e **SEu2**, ilustrados nas **Figuras A.3** e **Figura 29**, respectivamente, foram obtidas na temperatura ambiente. Ambas se ajustam a uma monoexponencial, com R^2 entre 0,98 e 0,99. Assim como os dados de emissão acima citados, estes resultados também indicam a presença de um único sítio.

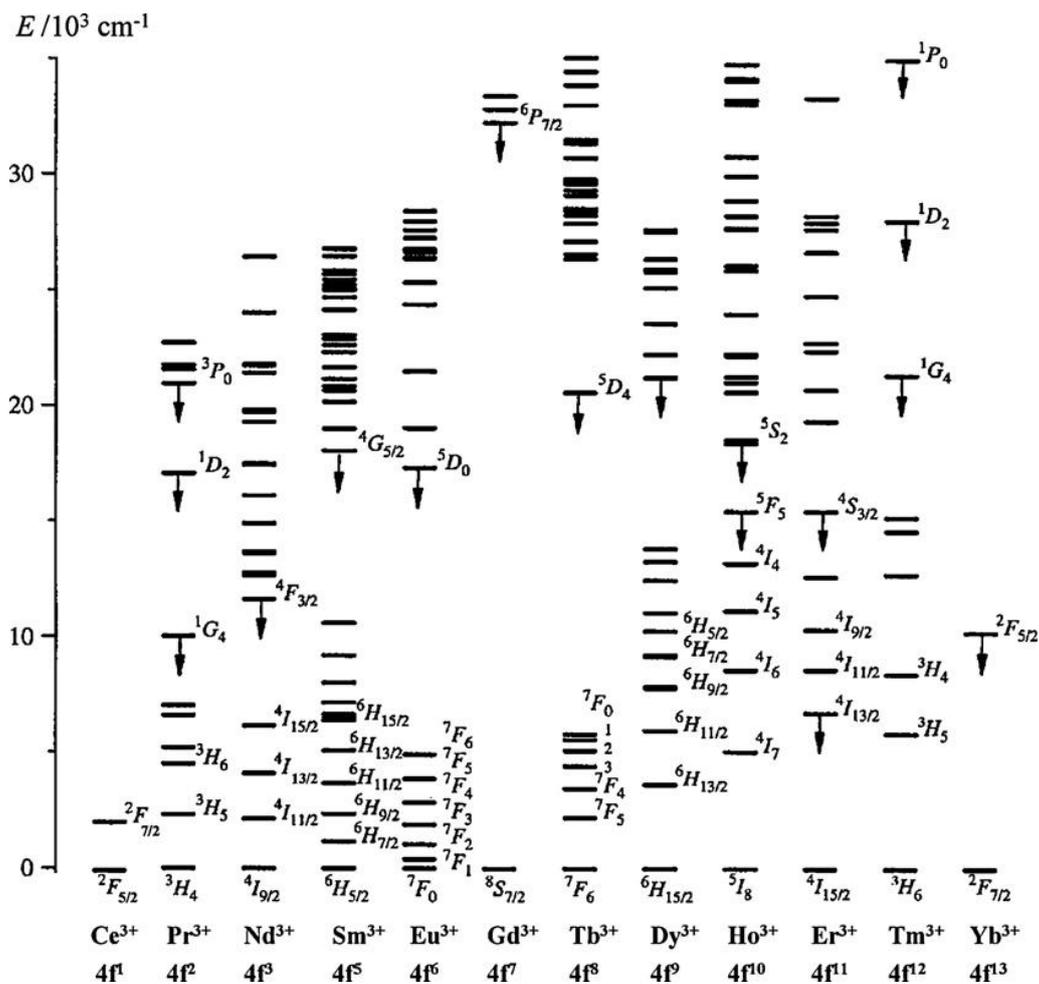


Figura 28 – Diagrama de nível de energia parcial dos íons lantanídeos trivalente de acordo com Dieke.
 Fonte: *Coord. Chem. Rev.*, 2012, 256, 1645.

Na **Tabela 6** estão apresentados os valores de tempo de vida, das taxas radiativa e não-radiativa, e a eficiência quântica dos compostos, calculados a partir dos seus dados espectroscópicos. O composto **SEu1** apresenta valores de tempo de vida e de eficiência quântica superiores aos do composto **SEu2**. Este fato se deve ao maior valor da taxa não-radiativa no composto obtido via hidrotermal (**SEu2**). Uma boa sonda estrutural é a razão entre as intensidades integradas das transições do estado 5D_0 para os estados 7F_2 e 7F_1 , isto é, $r = I(^7F_2)/I(^7F_1) = I_{02}/I_{01}$, em que $I(^7F_J) = I_{0J}$ é a área da banda associada à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$, pois a intensidade integrada da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ é aproximadamente independente do ambiente ao redor do íon Eu^{3+} e pode ser utilizada como padrão interno. Esta razão $r = 6,49$ para **SEu1** é bem distinta do valor obtido ($r = 3,54$) para **SEu2**, indicando que estes compostos têm ambientes bem distintos ao redor do íon európio.[66] Esta razão também pode dar indícios da influência da simetria do campo ligante sobre o íon európio. O valor desta razão encontrado para **SEu1** indica que os íons európios estão em um ambiente de baixa

simetria. Enquanto o menor valor desta razão para **SEu2**, indica um aumento na simetria ao redor do íon metálico.[67]

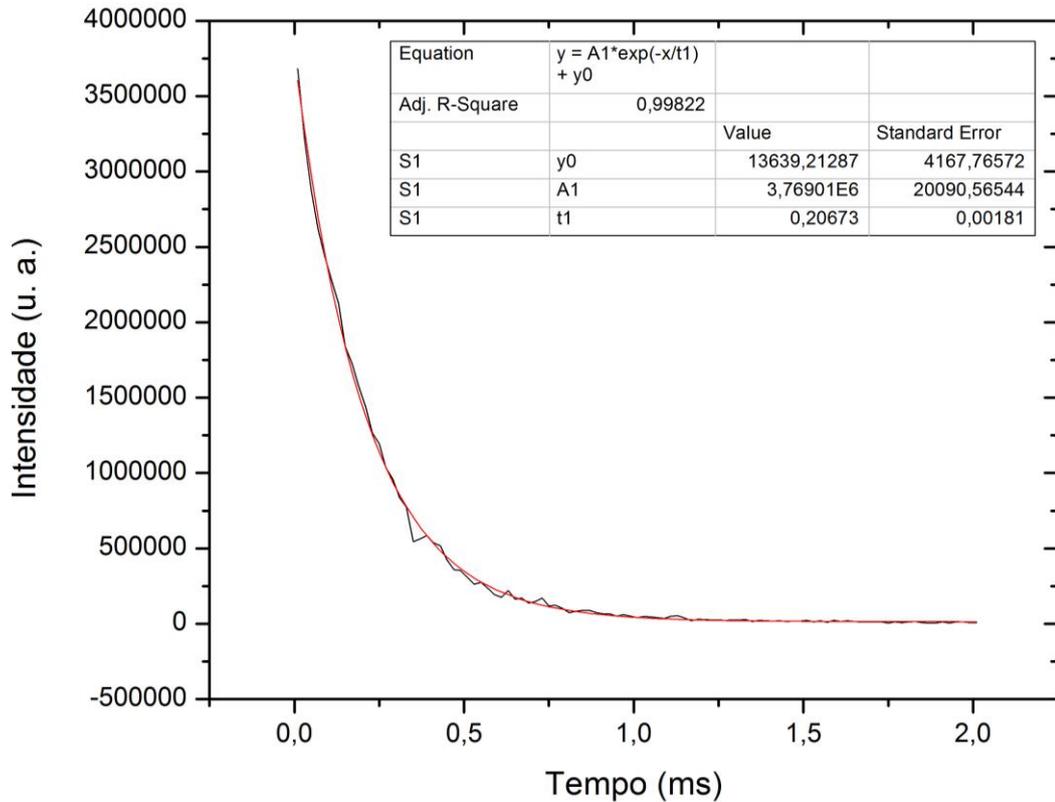


Figura 29 – Curva de decaimento da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ monitorada em 611 nm com excitação em 337 nm de **SEu2** a temperatura ambiente.

Tabela 6 – Valores de tempo de vida (τ), taxa radiativa (A_{rad}), taxa não-radiativa (A_{nrad}), eficiência quântica (η) e a razão $r = I({}^7F_2)/I({}^7F_1) = I_{02}/I_{01}$ entre as intensidades das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ para **SEu1** e **SEu2**.

| | τ (ms) | $A_{\text{total}}(s^{-1})$ | $A_{\text{rad}}(s^{-1})$ | $A_{\text{nrad}}(s^{-1})$ | η (%) | R |
|-------------|-------------|----------------------------|--------------------------|---------------------------|------------|------|
| SEu1 | 0,376 | 2703 | 491 | 2212 | 18 | 6,49 |
| SEu2 | 0,207 | 4831 | 349 | 4482 | 7,2 | 3,54 |

Os parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 foram calculados para **SEu2** e os valores obtidos foram $5,91 \times 10^{-20}$ e $8,09 \times 10^{-20}$ cm^2 , respectivamente. Os valores comuns para Ω_2 estão entre 9×10^{-20} e 30×10^{-20} cm^2 para complexos com ligantes orgânicos,[68] e para compostos inorgânicos valores entre 1×10^{-20} e 10×10^{-20} cm^2 . [69] O valor encontrado para o parâmetro Ω_2 indica um caráter mais inorgânico do composto de coordenação. A

predominância do parâmetro Ω_4 sobre o Ω_2 pode ser influência das vibrações do sistema (íon e ligante), além de maior rigidez estrutural.[70]

A energia do estado tripleto do ligante foi estimado em 24.600 cm^{-1} a partir dos espectros de excitação de **SGd1** adquiridos em 10 K e 293 K, ilustrados da **Figura A.8** em Apêndice B. Estes mostram uma banda larga com um máximo de 489 nm, contudo, apenas o espectro a 10 K mostra uma banda de intensidade baixa em 383 nm quando excitado em 310 ou 340 nm. Esta posição do estado tripleto favorece a transferência de energia para o nível 5D_4 do íon térbio (cerca de 20.600 cm^{-1}) e nível 5D_1 do íon európio (cerca de 19.050 cm^{-1}). No estudo espectroscópico de **SEu1** foi observado que o rendimento quântico depende do comprimento de onda de excitação, sendo este pequeno (cerca de 1%) quando excitados nos estados do ligante e se tornam consideráveis (cerca de 10-20%) quando excitado no metal. A explicação proposta para tal ocorrência é a presença de um mecanismo de desativação adicional via estado de transferência de carga ligante-metal (*Ligand-to-Metal Charge Transfer*, LMCT). Em contrapartida, **STb1** apresentou rendimento quântico superiores (cerca de 50–55%) e praticamente independente da energia de excitação. Neste caso é proposto que a maior taxa de decaimento ocorre a partir do estado emissor 5D_4 no sítio Tb1, em que o sítio Tb2 canaliza a população para o sítio Tb1, sendo este o único emissor efetivo. Esses resultados são interessantes e fornecem evidências das interações entre centros de lantanídeos em polímeros de coordenação e, pela primeira vez, relações quantitativas entre as taxas de transição entre esses centros e suas taxas de decaimento.

O espectro de excitação do composto hidrotérmico com gadolínio trivalente, ilustrado na **Figura 30**, assim como observados com os compostos com íons európio, também apresenta características distintas em comparação com o espectro do composto preparado via síntese aberta para o mesmo íon. Enquanto o espectro de excitação de **SGd1** apresenta máximo em 489 nm (cerca de 20.450 cm^{-1}), o composto **SGd2** apresenta máximo em 398 nm (cerca de 25.100 cm^{-1}) com estruturas em maiores comprimentos de onda e outro menos intenso em 335nm (cerca de 29.850 cm^{-1}).

Com o objetivo de explorar a luminescência na região do infravermelho próximo dos compostos de coordenação com íons itérbio, foi iniciado o estudo das propriedades fotofísicas de **SYb1** e **SYb2**. Embora a emissão de íons lantanídeos na região do infravermelho próximo sofra bastante influência do meio (ligantes e solvente), devido à facilidade em transferir energia de forma não-radiativa do estado excitado do centro metálico para osciladores de alta energia (O–H, N–H ou C–H),[71] **SYb1** e **SYb2** apresentaram emissão mensurável.

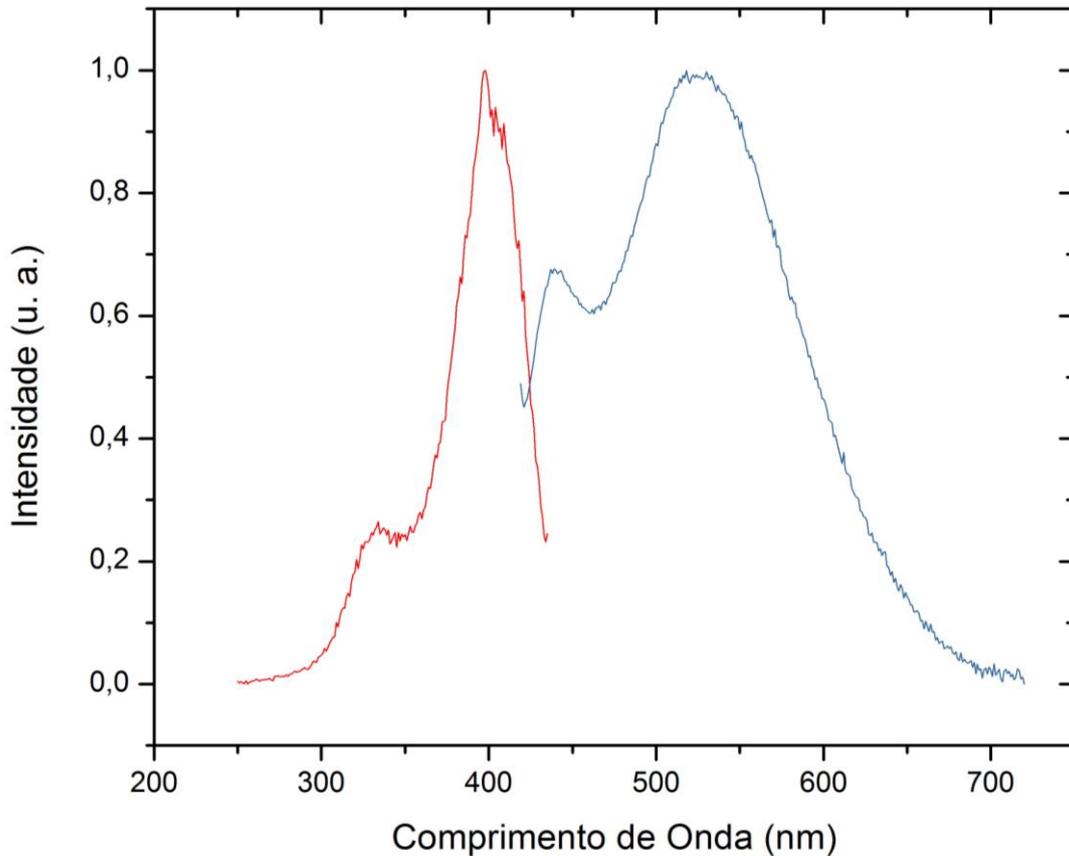


Figura 30 – Espectro de excitação (250–430 nm) monitorado em 445 nm e espectro de emissão (450–720 nm) com excitação em 405 nm de **SGd2** a temperatura ambiente.

A **Figura 31** ilustra o espectro de emissão de **SYb1**, obtido excitando a amostra na região do infravermelho próximo. Nele observamos a transição ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$, única transição para o íon itérbio trivalente, pois este possui multipletos em dois níveis, o de mais alta energia ${}^2F_{5/2}$ e de mais baixa energia ${}^2F_{7/2}$, separados por, aproximadamente, 10.000 cm^{-1} .^[72] O espectro de emissão **SYb2** ilustrado na **Figura 2.22**, assim como o **SYb1**, apresenta a transição ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$, excitando a amostra na região do ultravioleta.

Entretanto, os espectros de excitação de **SYb1** e **SYb2** são diferentes, pois o **SYb1** tem mais estruturas e máximo em 360 nm, enquanto **SYb2** não apresenta estruturação e máximo em 370 nm. Isto sugere que os compostos sintetizados via alcalina aberta e via hidrotermal têm estruturas distintas, assim como evidenciado na difratometria de raios-X de pó. Embora isto, ambos apresentam conversão de energia da região do ultravioleta para o infravermelho próximo via efeito antena.

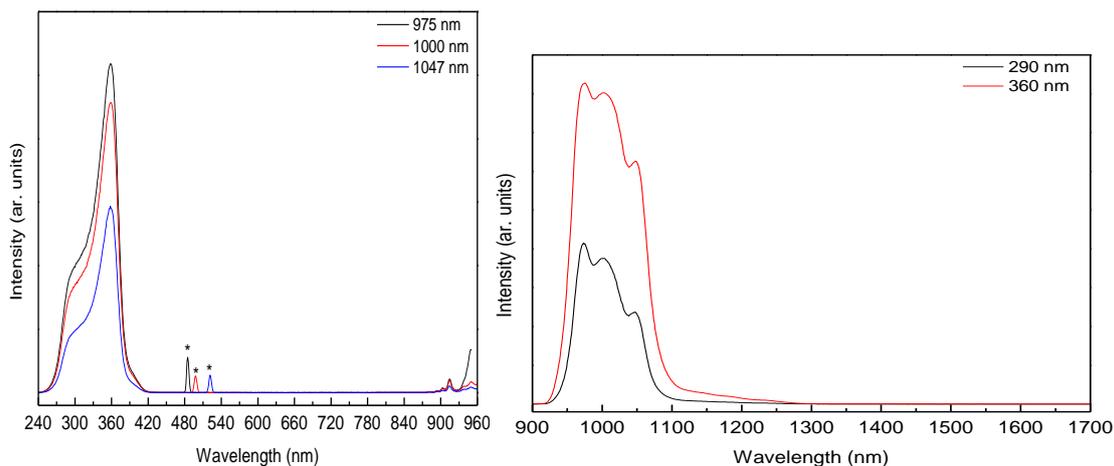


Figura 31 – Espectro de excitação (240–900 nm) monitorado em 975, 1000 e 1047 nm (esquerda) e espectro de emissão (900–1700 nm) com excitações em 290 e 360 nm (direita) de **SYb1**, a temperatura ambiente. Os asteriscos denotam a difração de enésima ordem do comprimento de onda de excitação.

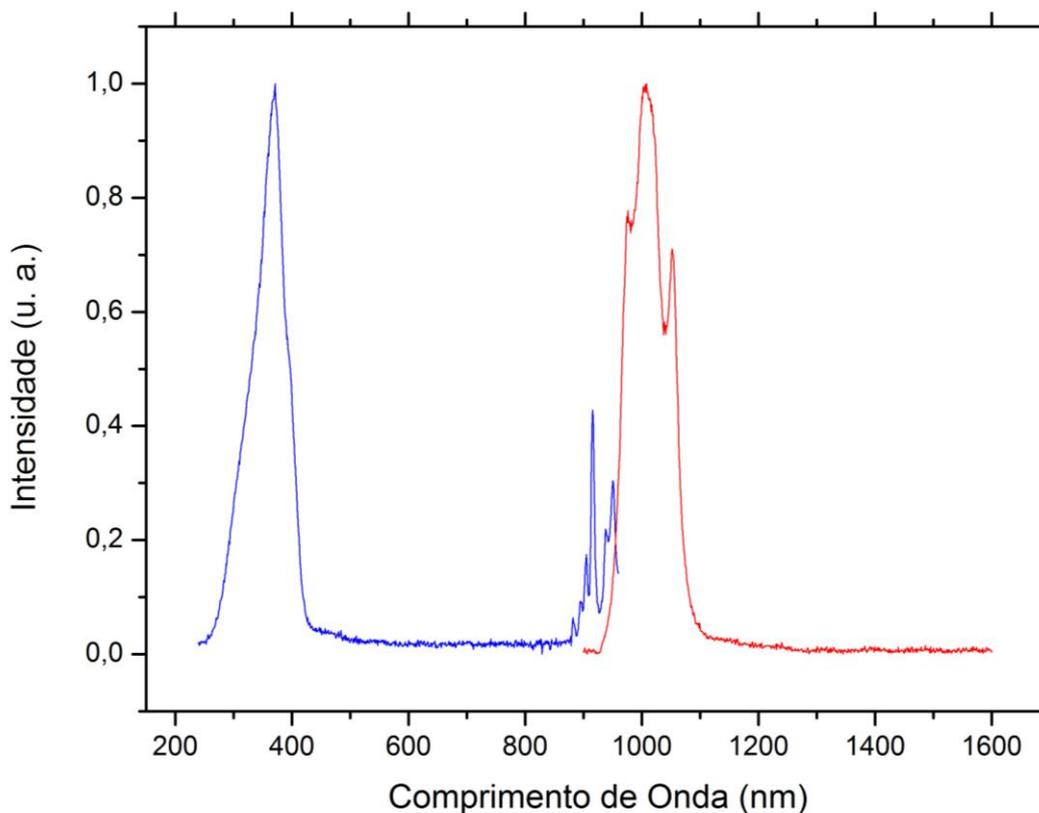


Figura 32 – Espectro de excitação (240–960 nm) monitorado em 975 nm e espectro de emissão (900–1600 nm) com excitação em 360 nm de **SYb2** a temperatura ambiente.

Na literatura se encontram descritos compostos de coordenação com ligantes ácidos carboxílico e íons itérbio.[73–75] Os compostos com os ácidos 2,6-naftalenodicarboxílico (nda), 9-antracencarboxílico (ant) e 4,4'-(1E,1'E)-2,2'-(2,5-dimetoxi-1,4-fenileno)bis(eteno-2,1-diil)dibenzoico (pvdc) mostram que os diferentes ambientes de coordenação podem afetar

significativamente a posição dos máximos de emissão do íon itérbio, 966 nm [$\text{Yb}_2(\text{nda})_3(\text{H}_2\text{O})_4$], 977 nm [$\text{Yb}(\text{ant})_3$] e 980 nm [$\text{Yb}(\text{pvdc})$].

Em estudo de compostos envolvendo o ácido pvdc e íons itérbio Rosi e colaboradores[76] obtiveram propriedades fotofísicas distintas para este mesmo ligante, a saber, o composto [$\text{Yb}_2(\text{pvdc})_3(\text{H}_2\text{O})_2$](DMF) $_6(\text{H}_2\text{O})_{8,5}$ apresenta máximo no espectro de excitação em 470 nm e [$\text{Yb}_2(\text{pvdc})_3$](DMF) $_{12}(\text{H}_2\text{O})_{10}$ em 500 nm, ambos obtidos por via solvotermal.

2.2 Sínteses com Ácido 4-(metilsulfinil)-benzoico

Visando observar os efeitos da presença de um grupo retirador de elétrons (grupo sulfóxido) na estrutura do complexo e na energia do estado tripleto do ligante, o ácido 4-(metilsulfinil)-benzoico (**SO**) foi sintetizado e complexado com íons európio, gadolínio e térbio pelo método hidrotermal.

O ligante ácido 4-(metilsulfinil)-benzoico foi obtido pela oxidação do ácido 4-(metiltio)-benzoico utilizando periodato de sódio numa mistura 1:1 metanol:água, como mostra a **Figura 33** e caracterizado por ressonância magnética nuclear. O ligante **SO** foi caracterizado por RMN de ^1H e ^{13}C em boa concordância com dados da literatura.[77] O espectro de RMN de ^1H (300 MHz, DMSO- d_6), ilustrado na **Figura A.9**, em Apêndice B, apresentou seguintes os sinais: um singleto alargado em δ 13,3 (1H, COOH), um multipletto em δ 8,12–8,04 (4H, H_{AR}), um multipletto em δ 7,81–7,78 (4H, H_{AR}) e um simpleto em δ 2,78 (3H, CH_3). O espectro de RMN de ^{13}C , ilustrado na **Figura A.10**, apresentou sinais em δ 166,58, 151,26, 132,73, 129,96, 123,83, 43,01.

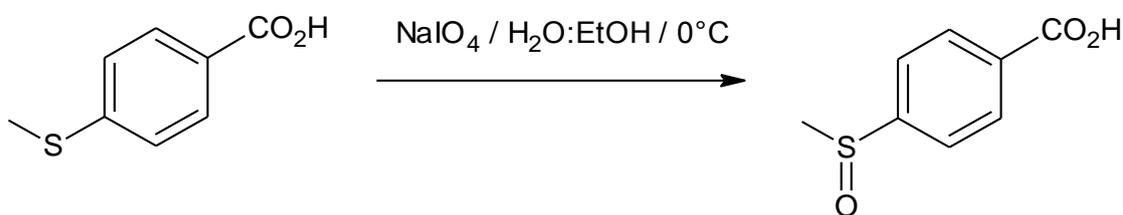


Figura 33 – Esquema de síntese do ácido 4-(metilsulfinil)-benzoico.

Os primeiros testes de complexação do ligante **SO** com íons európio foram realizados via hidrotermal, mantendo a estequiometria metal:ligante:base (NaOH) em 1:3:3. Mantendo esta estequiometria, foram realizados ensaios para avaliar o tempo reacional e a temperatura. Três testes iniciais foram realizados para a formação de compostos de coordenação com íons

europio: (i) 90 °C por 120 horas, (ii) 120 °C por 24 horas e (iii) 120 °C por 72 horas. Dentre estes, o melhor resultado decorreu do teste (ii), levando à formação de uma quantidade razoável de precipitado, denominado **SOEu1**. Por outro lado, o teste (iii) não levou à formação de precipitado e o teste (i) levou à formação diminuta de precipitado. Com isto, podemos avaliar que o aumento do tempo reacional propicia uma maior solubilidade dos reagentes de partida e/ou do produto. Em decorrência deste fato, além do sólido formado na síntese hidrotermal, a solução mãe desta deu origem a um segundo precipitado (**SOEu2**), obtido pela evaporação lenta do solvente na temperatura ambiente após aproximadamente 10 dias.

As condições reacionais do teste (ii) também foram utilizadas nas sínteses de composto de coordenação com íons trivalentes de gadolínio e térbio. Assim foram obtidos **SOGd1** e **SOTb1**, provenientes do processo hidrotermal, e **SOGd2** e **SOTb2**, provenientes da cristalização da água mãe.

Os compostos **SOEu1**, **SOEu2**, **SOGd2** e **SOTb2** foram analisados por difratometria de raios-X de pó e o estudo de luminescência foi iniciado para os compostos de europio.

2.2.1 Difratometria de Raios-X de Pó

Os difratogramas de raios-X de pó de **SOEu1**, **SOEu2** e do ligante **SO** estão ilustrados na **Figura 34**. Analisando os padrões de difração podemos observar que o método hidrotermal levou à formação de um sólido com característica amorfa (**SOEu1**), enquanto que a cristalização a partir da solução sobrenadante (**SOEu2**) levou à formação de um composto com caráter mais cristalino, evidenciado pela presença de picos de difração mais bem definidos e estreitos.

Devido à pequena quantidade e qualidade do sólido formado na primeira etapa de síntese, foram obtidos apenas os padrões de difração de **SOGd2** e **SOTb2**. A **Figura 35** ilustra os difratogramas das amostras **SOEu2**, **SOGd2** e **SOTb2** que apresentam picos de difração nas mesmas posições de 2θ e com intensidades semelhantes, indicando que são isomórficos.

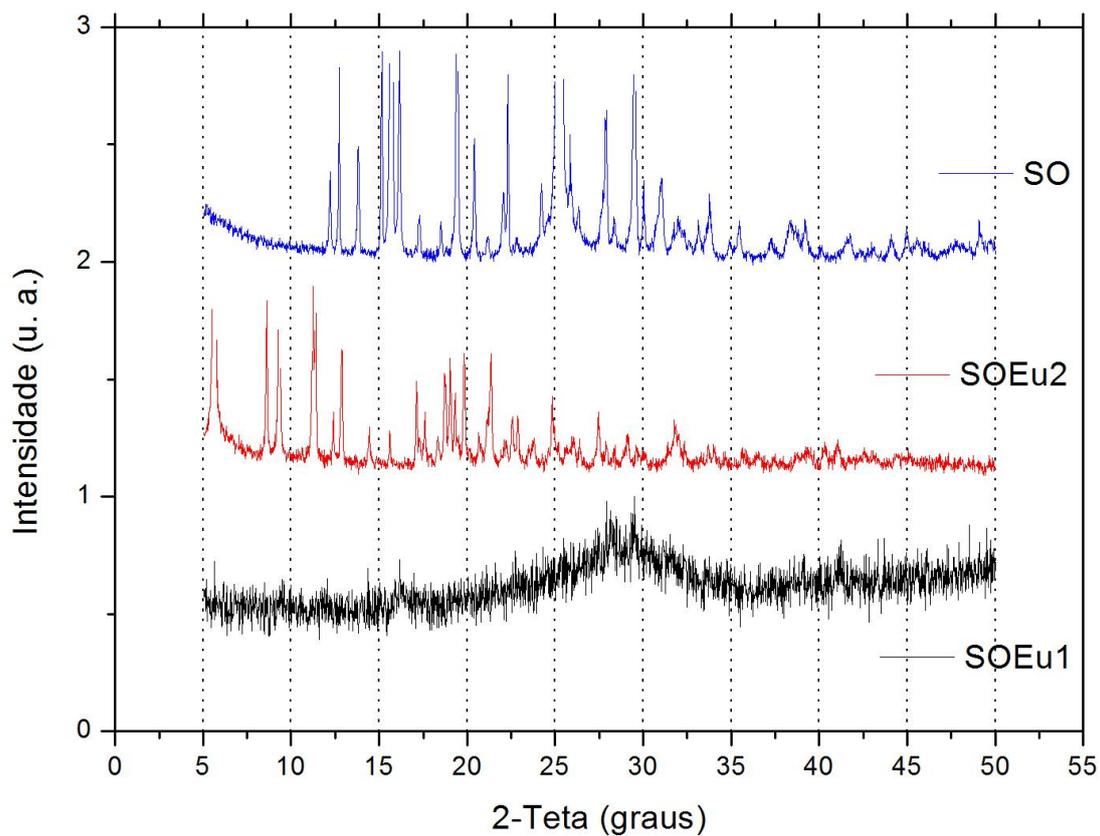


Figura 34 – Difratoogramas de raios-X de pó do ligante **SO** e de **SOEu1** e **SOEu2** obtidos na síntese hidrotermal.

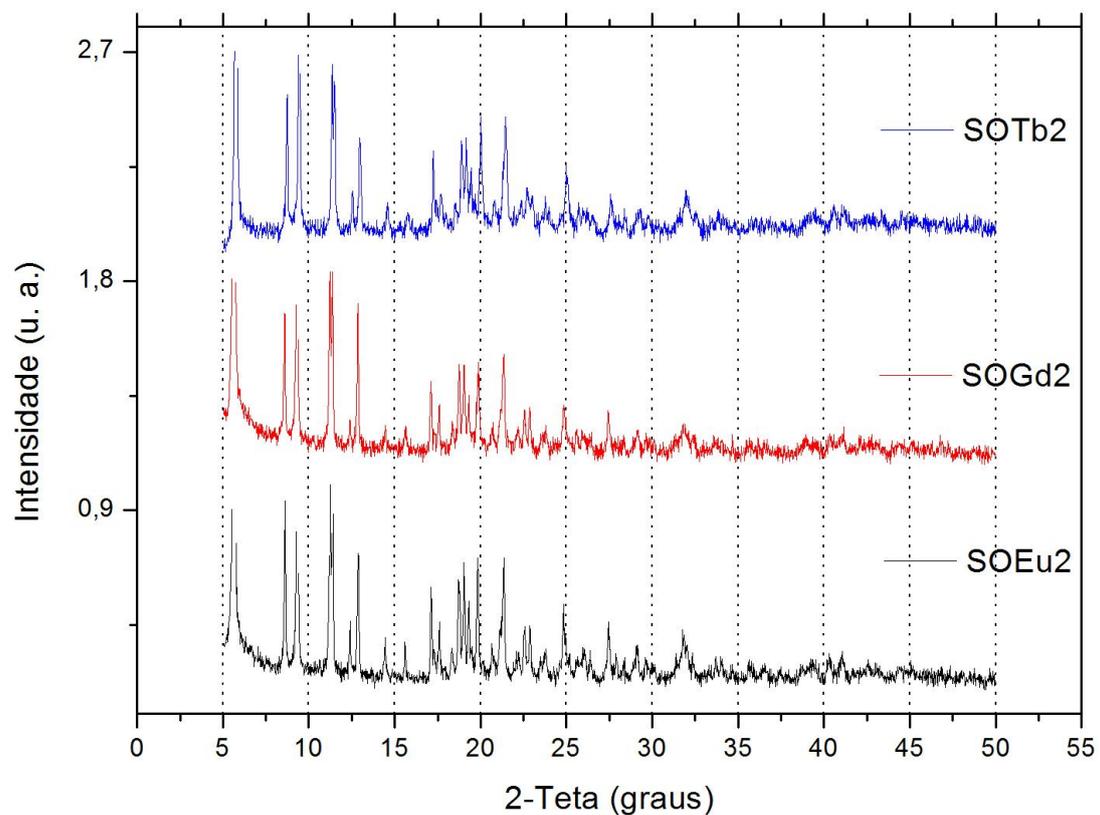


Figura 35 – Difratoogramas de raios-X de pó de **SOEu2**, **SOGd2** e **SOTb2** obtidos da solução sobrenadante da síntese hidrotermal.

2.2.2 Propriedades Luminescentes

Os espectros de excitação de **SOEu1** e **SOEu2** ilustrados na **Figura 36** e **Figura 37**, respectivamente, foram obtidos monitorando a emissão em 612 nm para **SOEu1** e 616 nm para **SOEu2**. As bandas largas na região entre 250 a 400 nm são atribuídas à excitação do ligante, em que **SOEu1** apresenta banda intensa com máximo em 336 nm, enquanto **SOEu2** apresenta várias bandas largas menos intensas (310 nm e 380 nm) e uma banda estreita intensa em 395 nm.

O espectro de emissão apresenta bandas características das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$) do íon európio trivalente. A presença da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, centrada em 579 nm, é um indício de que o íon európio está em um ambiente de baixa simetria, com as possíveis simetrias pontuais C_{nv} , C_n ou C_s .^[78]

Na **Tabela 7** estão apresentadas as razões entre as intensidades integradas (áreas) das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, I_{02}/I_{01} , e $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$, I_{04}/I_{01} , com relação à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, em que o pequeno decréscimo nas razões I_{02}/I_{01} e I_{04}/I_{01} indica um aumento na simetria ao redor do íon európio trivalente.

A partir das informações extraídas dos espectros de emissão e do decaimento dos estados excitados, que fornece o tempo de vida (τ) de emissão, ilustrados na **Figura 38** e **Figura 39**, foram determinadas as taxas radiativa (A_{rad}) e não-radiativa (A_{nrad}) e a eficiência quântica (η), apresentadas na **Tabela 7**. Os tempos de vida são compatíveis para os dois compostos, a saber, 0,416 ms para **SOEu1** e 0,366 ms para **SOEu2**, sendo que os decaimentos da luminescência de ambos compostos são descritos por uma única função exponencial ($R^2 = 0,999$ e $0,995$), o que sugere que esses compostos apresentam apenas um sítio emissor de Eu^{3+} . Apesar dessa diferença nos tempos de vida, os compostos apresentam a mesma eficiência quântica.

Em comparação com os dados do dímero $[\text{Eu}_2(4\text{-MeSBz})_6(\text{DMSO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^5$ (4-MeSBz = ácido 4-(metiltio)-benzoico),^[23] verificamos que a substituição do grupo $-\text{SCH}_3$ pelo grupo $-\text{S}(\text{O})\text{CH}_3$ provocou uma diminuição no tempo de vida e na eficiência quântica, com o aumento da taxa não-radiativa. Esse resultado pode ser decorrência da existência de eficientes canais de desativação, como a presença de moléculas de água nos compostos de európio coordenados com ligante **SO**.

⁵ Dados de $[\text{Eu}_2(4\text{-MeSBz})_6(\text{DMSO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$: tempo de vida (τ) de 0,45 ms, taxa radiativa (A_{rad}) de 582 s^{-1} , taxa não-radiativa (A_{nrad}) de 1640 s^{-1} e eficiência quântica (η) de 26%.

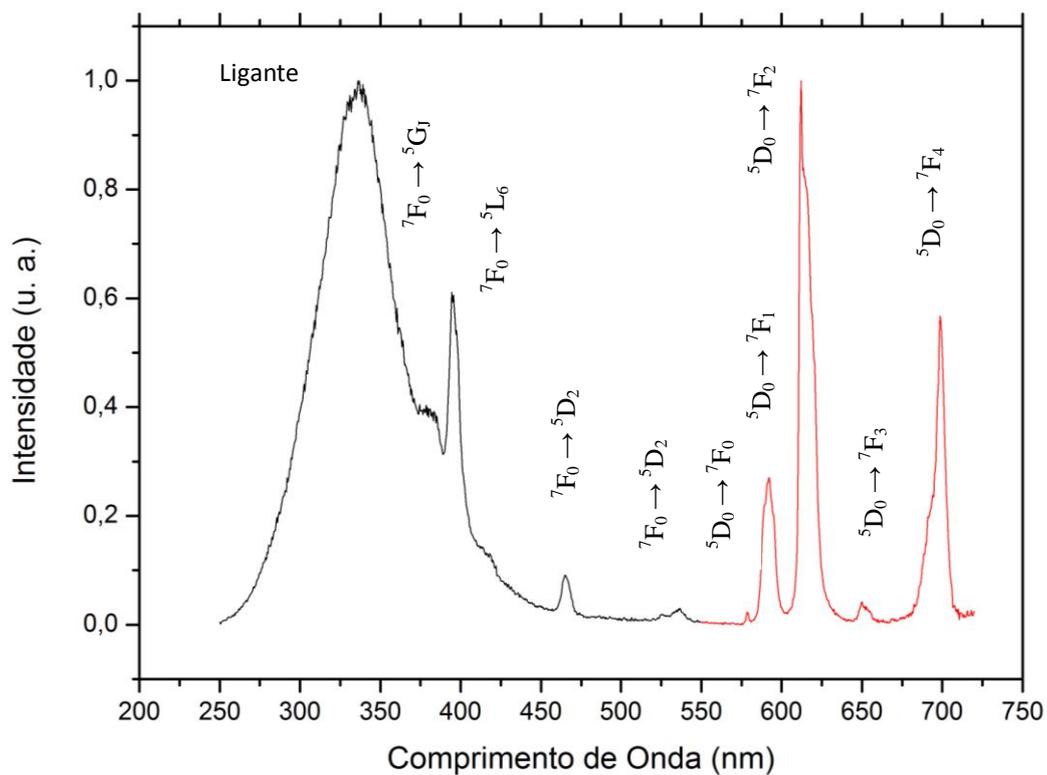


Figura 36 – Espectro de excitação (250-550 nm) monitorando em 612 nm e espectro de emissão (550-720 nm) com excitação em 395 nm de **SOEu1** a temperatura ambiente.

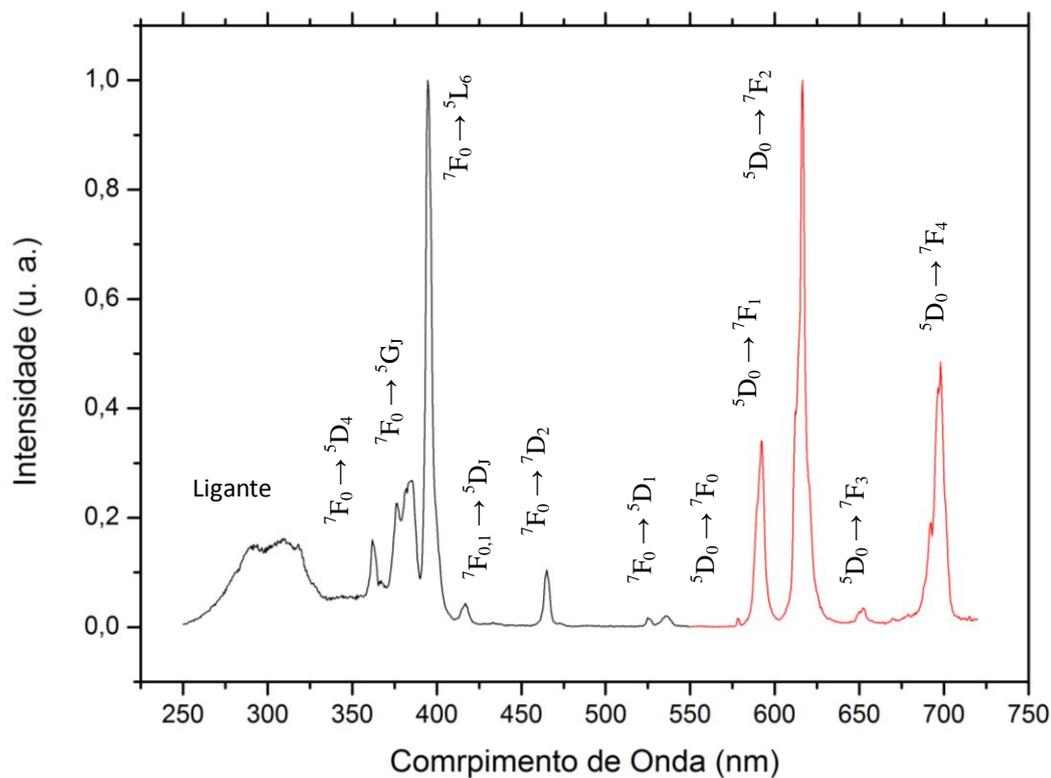


Figura 37 – Espectro de excitação (250-550 nm) monitorando em 616 nm e espectro de emissão (550-720 nm) com excitação em 395 nm de **SOEu2** a temperatura ambiente.

Tabela 7 – Parâmetros de intensidade e razão entre as áreas das transições de SOEu1 e SOEu2.

| Amostra | Parâmetros de Intensidade ⁱ | | Razão entre Áreas | |
|---------|--|------------------------------------|-------------------|-----|
| SOEu1 | Ω_2 | $4,9 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ | I_{02}/I_{01} | 2,9 |
| | Ω_4 | $6,5 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ | I_{04}/I_{01} | 1,9 |
| | | | I_{02}/I_{04} | 1,5 |
| SOEu2 | Ω_2 | $5,8 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ | I_{02}/I_{01} | 3,4 |
| | Ω_4 | $7,1 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ | I_{04}/I_{01} | 2,1 |
| | | | I_{02}/I_{04} | 1,6 |

Tabela 8 – Valores de tempo de vida (τ), taxa total (A_{total}), taxa radiativa (A_{rad}), taxa não-radiativa (A_{nrad}) e eficiência quântica (η) de SOEu1 e SOEu2.

| Amostra | τ (ms) | $A_{\text{total}}(\text{s}^{-1})$ | $A_{\text{rad}}(\text{s}^{-1})$ | $A_{\text{nrad}}(\text{s}^{-1})$ | $\eta(\%)$ |
|---------|-------------|-----------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|------------|
| SOEu1 | 0,366 | 2732 | 301 | 2431 | 11,0 |
| SOEu2 | 0,416 | 2404 | 262 | 2142 | 10,9 |

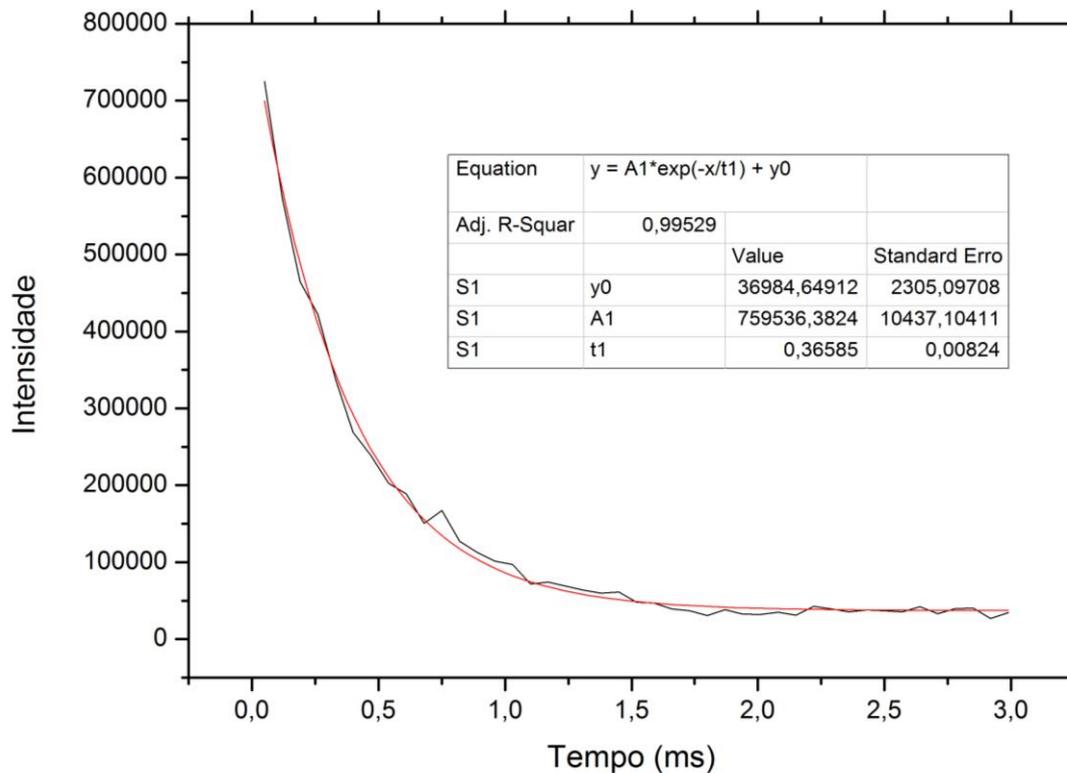


Figura 38 – Decaimento da luminescência de SOEu1 monitorando em 612 nm, com excitação em 395 nm.

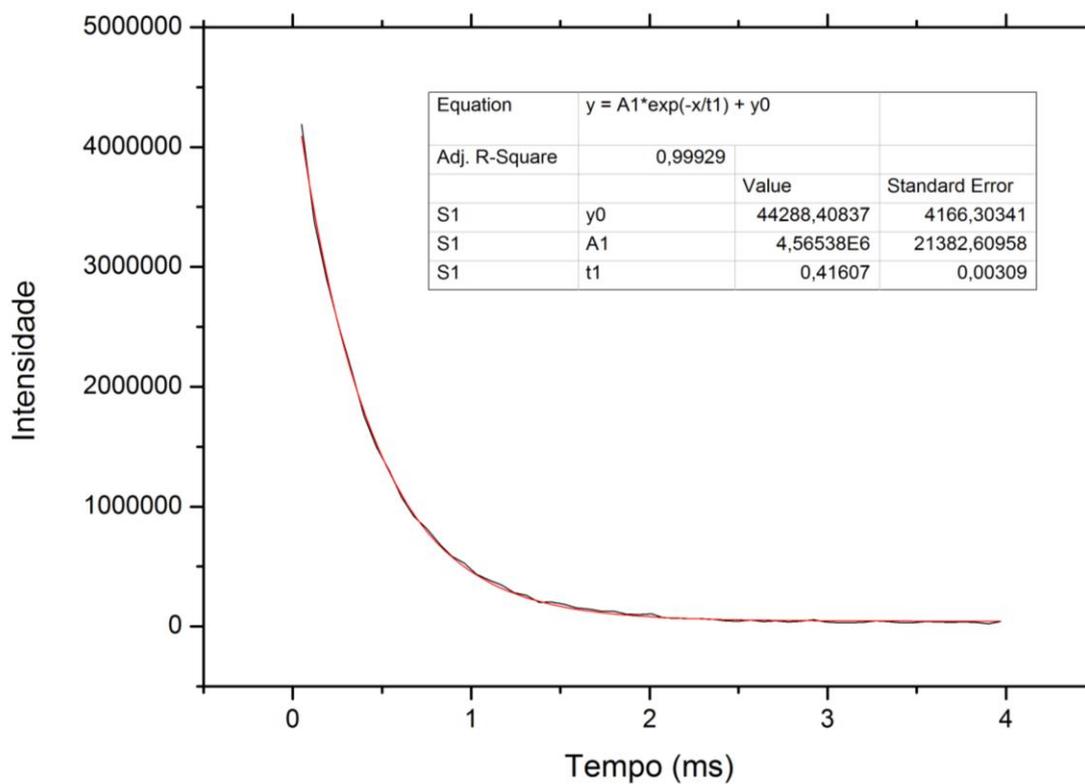


Figura 39 – Decaimento da luminescência de SOEu2 monitorando em 616 nm, com excitação em 395 nm.

3 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Empregando diferentes métodos sintéticos (sistema aberto, hidrotermal e mecanoquímico) foram obtidos novos compostos de coordenação com íons lantanídeos trivalentes e ácido 2-(metiltio)benzoico (**S**). Os compostos com íons Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+} sintetizados em sistema aberto tem estrutura descrita $[\text{Ln}_2\text{S}_6(\text{H}_2\text{O})_4]$. As reações de complexação com íons La^{3+} , Ce^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+} em sistema aberto (temperatura ambiente, 4 horas, 10 mL H_2O) apresentaram padrões de difração diferentes do simulado para estrutura $[\text{Ln}_2\text{S}_6(\text{H}_2\text{O})_4]$. Dados preliminares de raios-X de monocristal do composto com íons lantânio revelou que este é uma rede unidimensional e fórmula $[\text{La}_2\text{S}_6]$. O método hidrotermal (120 °C, 72 horas, 10 mL H_2O) e o método mecanoquímico (temperatura ambiente, 30 minutos, 10 μL H_2O) levaram à formação dos mesmos compostos para as sínteses com íons La^{3+} , Ce^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+} . As sínteses com Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+} pelo método mecanoquímico apresentou uma mistura dos compostos obtidos pelo método aberto e hidrotermal, indicando a necessidade de mudança no protocolo sintético para favorecimento de um único produto. Apesar dos compostos hidrotermais apresentarem maior cristalinidade, o método mecanoquímico é mais interessante devido as suas condições ambientalmente mais amigáveis.

No estudo das propriedades fotofísicas, a espectroscopia de emissão indica que o composto hidrotérmico com Eu^{3+} tem um local de simetria superior ao composto obtido via sistema aberto. Os espectros de excitação do composto com Gd^{3+} obtidos via sistema aberto e hidrotermal, com máximo de emissão em 489 e 398 nm, respectivamente, são diferentes e indicam que as rotas sintéticas produzem complexos estruturalmente distintos. Assim como estes, os espectros de excitação dos compostos com Yb^{3+} também são diferentes, em que o do composto obtido via sistema aberto é mais estruturado e com máximo em 360 nm, enquanto o do composto hidrotérmico não apresenta nenhuma estrutura e tem máximo em 370 nm.

Os dados espectroscópicos e luminescentes, bem como os padrões de difratometria de raios-X de pó indicam que os compostos sintetizados através do método aberto e do método hidrotermal têm estruturas diferentes. No entanto, eles podem ser usados para converter a radiação UV em visível ou em infravermelho próximo através do efeito da antena.

Na etapa seguinte do trabalho, compostos de coordenação isomórficos com ácido 4-(metilsulfinil)-benzoico (**SO**) e íons Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+} foram obtidos via hidrotermal. O estudo das propriedades fotofísicas foi iniciado para o composto com Eu^{3+} e a espectroscopia de emissão indica que o íon Eu^{3+} está em um ambiente de baixa simetria.

Como perspectivas, pretende-se (i) realizar caracterização estrutural dos cristais obtidos e (ii) estudar as suas propriedades fotofísicas, (iii) estudar a complexação do ácido 2-(metiltio)-benzoico com íons lantanídeos assistida por micro-ondas, (iv) avaliar a modificação com outros grupos substituintes contendo grupo sulfeto e sulfóxido no ácido benzoico, visando otimizar as propriedades luminescentes.

4 METODOLOGIAS E PROCEDIMENTOS

Neste capítulo descreveremos o procedimento experimental de síntese e caracterização associadas às reações contidas nesta monografia.

4.1 Reagentes

Os reagentes utilizados foram adquiridos das empresas Sigma-Aldrich e Alfa Aesar e os solventes da Dinâmica, Vetec e Cinética, utilizados sem nenhuma purificação prévia.

4.2 Protocolo de Síntese dos Compostos de Coordenação com o Ácido 2-(metiltio)-benzoico

A **Figura 40** apresenta o diagrama esquemático das reações de complexação do ácido 2-(metiltio)-benzoico (**S**) com cloreto de lantanídeo trivalente.

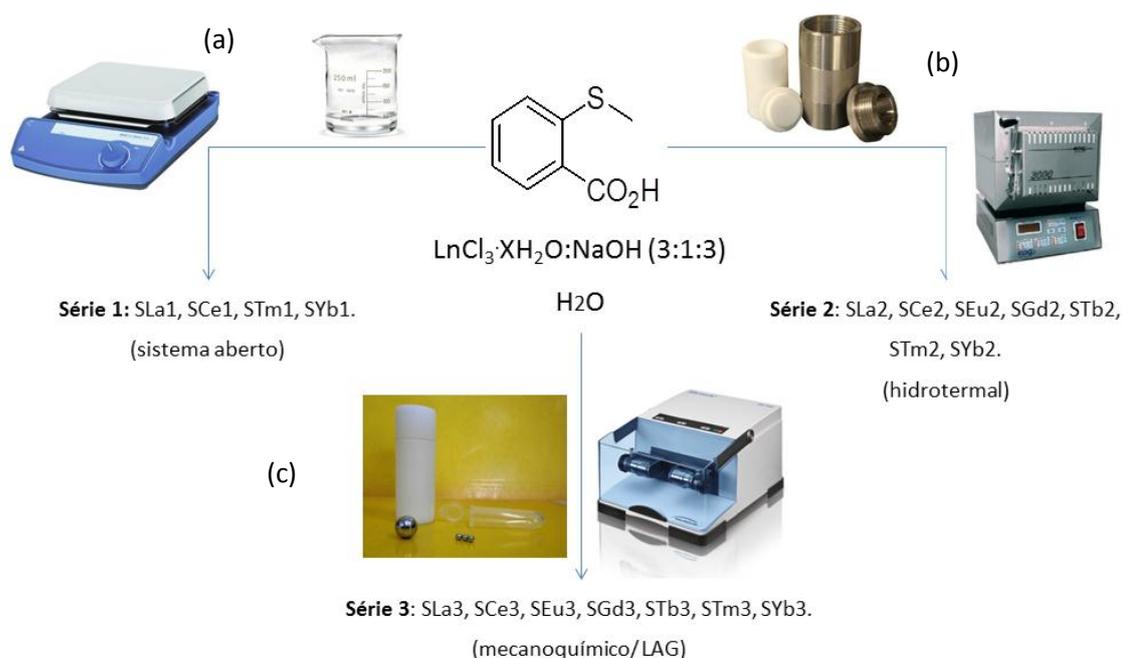


Figura 40 – Esquema ilustrativo da síntese das Séries 1, 2 e 3. Representação do (a) agitador magnético; (b) do reator de teflon com corpo externo de aço inoxidável e forno programável; e (c) jarros de teflon de 5mL e polipropileno inerte de 2 mL e esferas de aço inoxidável de 10 e 1 mm e moinho RETSCH MM200 utilizados nas sínteses via mecanoquímica/LAG.

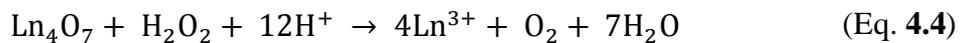
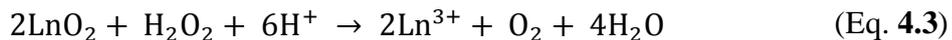
Ácido 2-(metiltio)-benzoico (**S**): IV (cm^{-1}): 1710, 1468, 1433, 1290, 1258, 1064, 742. DRX de pó ($^\circ$): 9,65; 14,14; 14,94; 16,14; 19,23; 20,86; 22,00; 22,39; 23,34; 23,54; 24,15; 24,74; 25,34; 25,60; 26,11; 28,17; 30,50; 30,85; 31,37; 32,63; 33,08; 35,17; 35,43; 36,02; 36,57; 37,32; 37,42; 38,12; 38,56; 39,08; 39,55.

4.2.1 Síntese $\text{LnCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

As sínteses dos cloretos de lantânio, európio, gadolínio, túlio e itérbio foram feitas por meio da reação entre o óxido de lantanídeo, ácido clorídrico concentrado e água destilada. Fez-se a reação de cerca de 1mmol de Ln_2O_3 com 10 mL de HCl concentrado. Depois de fixado o pH da solução entre 5 e 6, foi adicionado álcool etílico absoluto e mantido o aquecimento até a secagem total do sal.



Os cloretos de cério e térbio trivalentes foram obtidos de maneira similar, porém, como os óxidos utilizados consistem em uma mistura de íons tri e tetravalentes destes íons, fez-se necessária a redução dos íons tetravalentes por meio da adição peróxido de hidrogênio.



4.2.2 Síntese da Série 1

Em um béquer de 25 mL contendo o ácido 2-(metiltio)-benzoico (50 mg, 0,3 mmol) em água destilada (5 mL) foi adicionado hidróxido de sódio 0,1 M (3 mL, 0,3 mmol) sob agitação até a completa dissolução. Esta solução foi adicionada lentamente a uma solução do cloreto de lantanídeo (0,1 mmol), em água destilada (5 mL) sob agitação. A mistura reacional foi mantida em temperatura ambiente e agitação por um período de 4 horas. O precipitado foi filtrado e lavado com água destilada. Os rendimentos de síntese dos compostos foram determinados com base no consumo do íon lantanídeo através da titulação complexométrica com EDTA 0,010M e uma solução tampão de ácido acético/acetato de sódio em pH 6,0 com indicador alaranjado de xilenol. Os sólidos foram caracterizados por difratometria de raios-X de pó, espectroscopia vibracional na região do infravermelho e análise elementar. As propriedades fotofísicas do composto com íon itérbio foi estudada por emissão e excitação eletrônica.

SLa1. Rendimento 99%. IV (cm^{-1}): 1599, 1534, 1402, 741. AE: 46,72 (%C), 3,72 (%H), 15,47 (%S). **SCe1:** Rendimento 99%. IV (cm^{-1}): 1598, 1527, 1385, 744. AE: 57,11 (%C),

4,73 (%H), 18,92 (%S). **STm1**: Rendimento 92%. IV (cm^{-1}): 1589, 1528, 1408, 745. AE: 40,49 (%C), 2,68 (%H), 12,68 (%S). **SYb1**: Rendimento 60%. IV (cm^{-1}): 1589, 1530, 1409, 746. AE: 50,41 (%C), 3,84 (%H), 16,90 (%S).

Os sólidos da série 1 foram posteriormente submetidos a etapa de recristalização em acetona/água. Os cristais obtidos foram lavados com água destilada e encaminhando para análise estrutural por difratometria de raios-X de monocristal. Dados preliminares do composto com íons lantânio mostraram que este apresenta estrutura em rede 1D [$\text{La}(\text{2-MeSBz})_3$] (**SLa1**).

4.2.3 Síntese da Série 2

Em um frasco de teflon de 12 mL foi adicionado o ácido 2-(metiltio)-benzoico (150 mg, 0,9 mmol), água destilada (10 mL), hidróxido de sódio (36 mg, 0,9 mmol) e 0,3 mmol do cloreto de lantanídeo trivalente. O frasco foi tampado, colocado em um reator e aquecidos a 120°C em forno programável (EDG 3P-S 1800) por 72 horas. Após aferrecimento até temperatura ambiente o reator removido. O precipitado obtido na forma de cristais agulha foi filtrado e lavado com água destilada e etanol. Os rendimentos de síntese dos compostos foram determinados com base no consumo do íon lantanídeo através da titulação complexométrica com EDTA 0,010M e uma solução tampão de ácido acético/acetato de sódio em pH 6,0 com indicador alaranjado de xilenol. Os sólidos foram caracterizados por difratometria de raios-X de pó, espectroscopia vibracional na região do infravermelho e análise elementar. As propriedades fotofísicas do composto com íon európio, gadolínio e itérbio foram estudadas por emissão e excitação eletrônica.

SLa2. Rendimento 98%. IV (cm^{-1}): 1590, 1566, 1531, 1437, 1410, 746. AE: 40,35 (%C), 2,95 (%H), 13,57 (%S). **SCe2**. Rendimento 93%. IV (cm^{-1}): 1593, 1569, 1528, 1437, 1401, 1376, 744. AE: 41,40 (%C), 2,95 (%H), 13,96 (%S). **SEu2**. Rendimento 96%. IV (cm^{-1}): 1593, 1569, 1528, 1435, 1408, 1380, 474. AE: 18,89 (%C), 0,96 (%H), 0,10 (%S). **SGd2**. Rendimento 89%. IV (cm^{-1}): 1593, 1569, 1524, 1437, 1409, 1380, 745. AE: 31,72 (%C), 2,68 (%H), 10,63 (%S). **STb2**. Rendimento 96%. IV (cm^{-1}): 1590, 1566, 1527, 1437, 1410, 744. AE: 42,96 (%C), 2,98 (%H), 14,45 (%S). **STm2**. Rendimento 99%. IV (cm^{-1}): 1592, 1567, 1531, 1440, 1409, 746. AE: 39,78 (%C), 2,81 (%H), 13,43 (%S). **SYb2**. Rendimento 93%. IV (cm^{-1}): 1592, 1567, 1533, 1440, 1411, 1280, 746. AE: 42,70 (%C), 2,96 (%H), 14,25 (%S).

4.2.4 Testes Metodológicos via Mecanoquímica

Ensaio 1 e 2: Em reator de polipropileno inerte de 2,0 mL contendo três esferas de aço inoxidável de 3 mm foi adicionado o ácido 2-(metiltio)-benzoico (50 mg, 0,3 mmol), o hidróxido de sódio (12 mg, 0,3 mmol), o cloreto de lantanídeo trivalente (0,1 mmol) e água destilada (10 ou 20 μL , Ensaio 1 e 2, respectivamente). O frasco foi tampado e submetido a moagem a uma frequência de 25 Hz por 30 minutos num moinho RETSCH MM200. O precipitado formado foi removido e lavado com água destilada e etanol.

Ensaio 3 e 4: Em um jarro de teflon de 10 mL contendo uma esfera de aço inoxidável de 10 mm foi adicionado o ácido 2-(metiltio)-benzoico (150 mg, 0,9 mmol), hidróxido de sódio (36 mg, 0,9 mmol), 0,3 mmol do cloreto de lantanídeo trivalente e água destilada (30 ou 72 μL , Ensaio 3 e 4, respectivamente). O frasco foi tampado e submetido a moagem a uma frequência de 25 Hz por 30 minutos num moinho RETSCH MM200. O precipitado formado foi removido e lavado com água destilada e etanol.

4.2.5 Síntese da Série 3

As sínteses da série 3 foram realizadas seguindo o protocolo sintético do Ensaio 2. Os rendimentos de síntese dos compostos foram determinados com base no consumo do íon lantanídeo através da titulação complexométrica com EDTA 0,010M e uma solução tampão de ácido acético/acetato de sódio em pH 6,0 com indicador alaranjado de xilenol. Os sólidos foram caracterizados por difratometria de raios-X de pó e espectroscopia vibracional na região do infravermelho.

SLa3. Rendimento 47%. IV (cm^{-1}): 1589, 1566, 1531, 1437, 1412, 744. **SCe3.** Rend. 75%. IV (cm^{-1}): 1589, 1566, 1533, 1437, 1412, 746. **SEu3.** Rendimento 92%. IV (cm^{-1}): 1589, 1568, 1528, 1437, 1404, 1328, 744. **SGd3.** Rendimento 48%. IV (cm^{-1}): 1591, 1570, 1547, 1522, 1437, 1408, 742. **STb3.** Rendimento 77%. IV (cm^{-1}): 1594, 1570, 1544, 1524, 1438, 1408, 743. **STm3:** Rendimento 67%. IV (cm^{-1}): 1592, 1566, 1531, 1438, 1409, 745. **SYb3:** Rendimento 81%. IV (cm^{-1}): 1590, 1566, 1533, 1442, 1412, 745.

4.3 Protocolo de Síntese dos Compostos de Coordenação com o Ácido 4-(metilsulfinil)-benzoico

O ácido 4-(metilsulfinil)-benzoico (**SO**) foi obtido a partir da oxidação do ácido 4-(metiltio)-benzoico. A **Figura 41** apresenta o diagrama esquemático das reações de complexação de **SO** com cloreto de lantanídeo trivalente.

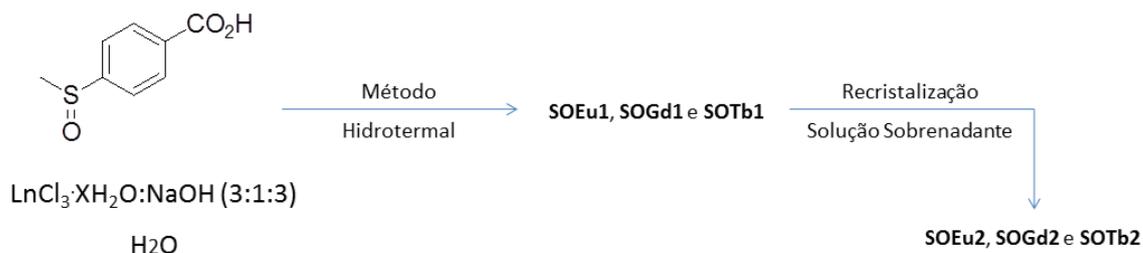


Figura 41 – Esquema ilustrativo da síntese dos compostos de coordenação com o ácido 4-(metilsulfinil)-benzoico (**SO**).

4.3.1 Síntese do Ácido 4-(metilsulfinil)-benzoico

Em um balão contendo 250 mL de uma solução etanólica do ácido 4-(metiltio)-benzoico (841 mg, 5 mmol) foi adicionada lentamente 100 mL de uma solução aquosa de *m*-periodato de sódio (1,069 g, 5 mmol) sob agitação em banho de gelo por 24 horas. Em seguida, a mistura reacional foi concentrada, a fase orgânica extraída em clorofórmio e seca com MgSO₄, filtrada e concentrada. O sólido branco obtido foi caracterizado por ressonância magnética nuclear de ¹H e ¹³C.

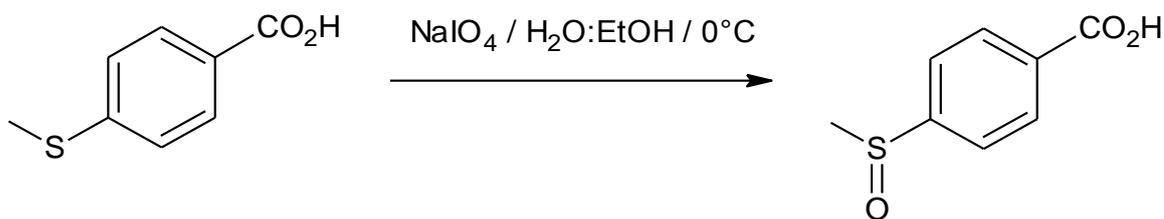


Figura 42 – Esquema da reação de oxidação do ácido 4-(metiltio)-benzoico ao ácido 4-(metilsulfinil)-benzoico.

SO. RMN de ¹H (300 MHz, DMSO-d₆): δ 8,12–8,04 (4H), 7,81–7,78 (4H), 2,78 (3H). RMN de ¹³C (75,5 MHz, DMSO-d₆): δ 166,58, 151,26, 132,73, 129,96, 123,83, 43,01.

4.3.2 Síntese dos Compostos de Coordenação com Ácido 4-(metilsulfinil)-benzoico.

Em um frasco de teflon de 12 mL foi adicionado o ácido 4-(metilsulfinil)-benzoico (150 mg, 0,9 mmol), água destilada (10 mL), hidróxido de sódio (36 mg, 0,9 mmol) e 0,3 mmol do cloreto de európio, gadolínio ou térbio trivalente. O frasco foi tampado, colocado em um reator e aquecidos a 110°C em forno programável (EDG 3P-S 1800) por 24 horas. Após aferrecimento até temperatura ambiente o reator removido. O sólido formado nesta etapa foi filtrado e lavado com água destilada e etanol. A solução sobrenadante foi evaporada lentamente a temperatura ambiente até formação de um segundo sólido. Este foi filtrado e lavado com água destilada e etanol. Os rendimentos de síntese dos compostos foram determinados com base no consumo do íon lantanídeo através da titulação complexométrica com EDTA 0,010M e uma solução tampão de ácidoacético/acetato de sódio em pH 6,0 com indicador alaranjado de xilenol. Tendo sido o consumo dos íons lantanídeos de 85% para a reação de complexação com térbio e 56% para reação de complexação com gadolínio. Os sólidos foram caracterizados por difratometria de raios-X de pó. As propriedades fotofísicas dos dois sólidos com íons európios foram avaliadas por emissão e excitação eletrônica.

4.4 Caracterização

A caracterização destes foi realizada pela difratometria de raio-X e espectroscopia vibracional na região do Infravermelho. As propriedades fotofísicas dos compostos de európio, gadolínio, térbio e itérbio foram determinados por emissão e excitação eletrônica.

4.4.1 Análise Elementar

A análise elementar de carbono, hidrogênio e enxofre foi realizada no analisador elementar Karlo Erba modelo EA 1110. As medidas foram realizadas na Central Analítica do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco.

4.4.2 Difratometria de Raio-X

Os difratogramas de raio-X de pó dos compostos contendo o ligante 2-(metiltio)-benzoico foram registrados no Difratômetro *Goniometer* da *Smart Lab*, com tudo de Cu K(alfa), voltagem de 40 kV, corrente de 30 mA e filtro de Cu K(beta). As medidas foram realizadas no Laboratório de Raio-X do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco.

Os difratogramas de raio-X de pó dos compostos contendo o ligante 4-(metilsulfinil)-benzoico foram registrados no Difratorômetro de Raios-X *BrukerD8AdvanceDavinci*, com tudo de Cu K(alfa), voltagem de 40 kV, corrente de 40 mA e filtro de Níquel. As medidas foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Nanotecnologia do Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste.

A determinação da estrutura do composto com íons lantânio obtido pelo método aberto (**SLa1**) foi feita usando *Bruker D8 Venture* com fonte de microfoco de Ag, *detector Photon 100*, e controlador de temperatura *Oxford Cryosystems Cryostream 800* operando a 100 K. A coleta de reflexões usou varreduras contínuas ω e ϕ de $0,5^\circ$. A determinação dos parâmetros de cela e de retícula de Bravais, a redução de dados e a correção de adsorção “multi-scans” foram feitas usando o suíte APEX3 (COSMO, SAINT, SADABS e XPREP).⁶¹ A solução e o refinamento da estrutura empregaram-se *Bruker XT* e *XLMP*, respetivamente.⁷ Os átomos de hidrogênio ligados aos átomos de carbono foram posicionados em posições ideais (C–H = 0,93 Å). Suas posições foram refinadas junto com as dos átomos de carbono os quais estão ligados (“*ridingmodel*”) e os fatores de temperatura foram colocados a ser 1,2 vezes do valor do fator de temperatura isotrópico equivalente dos átomos de carbono os quais estão ligados. A medida foi realizada no Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria.

4.4.3 Espectrometria Vibracional na Região do Infravermelho

Os espectros na região do infravermelho da série 1 foram registrados no Aparelho *Bruker IFS 66* com transformada de Fourier, no intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} , usando pastilhas de KBr. As medidas foram realizadas na Central Analítica do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco.

Os espectros na região do infravermelho da série 2 e 3 foram registrados no Aparelho IR Trancer – 100 com transformada de Fourier da *Shimadzu*, no intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} , usando pastilhas de KBr. As medidas foram realizadas Laboratório de Polímeros Não-convencionais do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco.

⁶ Bruker AXS Inc., APEX3 suite for crystallographic software - single crystal X-ray diffraction, Madison, Wisconsin, USA. (Version 2016.1-0), Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA., Madison, WI, USA, 2016.

⁷ (i) Bruker AXS Inc., SHELXTL XT - Crystal Structure Solution, Madison, Wisconsin, USA. (Version 2014/5), Bruker AXS Inc., Madison, WI, U.S.A., 2014. (ii) Bruker AXS Inc., SHELXL XLMP Crystal Structure Refinement, Madison, Wisconsin, USA. (Version 2014/7), Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA., Madison, WI, USA, 2014.

4.4.4 *Espectroscopia de Luminescência*

Os espectros de emissão e excitação dos compostos de európio, gadolínio e térbio foram registrados no *Fluorolog Espectromer Jobin Yvon* modelo FL1039/40 com dupla excitação e grade de 1200 linhas e um espectrofotômetro de emissão única *TRIAX 320* com grade de 1200 linhas acoplado a uma formultiplicadora *Hamamatsu R928P*. A fonte de excitação foi uma lâmpada de xenônio 450 W. Os espectros de emissão foram corrigidos para a resposta espectral dos monocromadores e o detector, usando espectros típicos de correção fornecida pelo fabricante. Os espectros de excitação e emissão foram adquiridos no estado sólido. As medidas foram realizadas no Laboratório de Terras Raras do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco.

Os espectros de emissão e excitação do composto de itérbio obtido pelo método aberto foram registrados no espectrofluorímetro com excitação com monocromador de emissão *TRIAX 320 (Fluorolog-3, Horiba Scientific)* acoplado a uma fotomultiplicadora *Hamamatsu H9170* e modo de aquisição “*front face*”. As medidas foram realizadas no Laboratório Associado do Centro de Investigação em Materiais Cerâmicos e Compósitos, do Instituto de Materiais de Aveiro.

4.4.5 *Espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear*

Os espectros de ressonância magnética nuclear foram registrados no Espectrômetro *Varian Unity Plus – 300*, nas frequências de operação: 299.9 MHz para ^1H e 75,5MHz para ^{13}C . Os espectros foram determinados em dimetilsulfóxido deuterado (DMSO- d_6). As medidas foram realizadas na Central Analítica do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco.

REFERÊNCIAS

- [1] ZHANG, X.-M.; TONG, M.-L.; CHEN, X.-M. Hydroxylation of N-Heterocycle Ligands Observed in Two Unusual Mixed-Valence CuI/CuII Complexes. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, v. 41, p. 1029–1031, 2002.
- [2] FREITAS, J. C. R.; DE OLIVEIRA, C. K.; CUNHA, E. C.; MALVESTITI, I.; ALVES Jr., S.; LONGO, R. L.; MENEZES, P. H. Allylation of aldehydes with potassium allyltrifluoroborate catalyzed by lanthanide-based metal-organic framework. *Tetrahedron Lett.*, v. 54, p. 1558–1561, 2013.
- [3] RAMOS, A. L. D.; TANASE, S.; ROTHENBERG, G. Redes Metalorgânicas e suas Aplicações em Catálise. *Quim. Nova*, v. 37, p. 123–133, 2014.
- [4] FORSTER, P. M.; STOCK, N.; CHEETHAM, A. K. A High-Throughput Investigation of the Role of pH, Temperature, Concentration, and Time on the Synthesis of Hybrid Inorganic–Organic Materials. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, v. 44, p. 7608–7611, 2005.
- [5] ROWSELL, J. L. C.; YAGHI, O. M. Metal–organic frameworks: a new class of porous materials. *Micropor. Mesopor. Mater.*, v. 73, p. 3–14, 2004.
- [6] MAURIN, G.; SERRE, C.; COOPER, A.; FÉREY, G. The new age of MOFs and of their porous-related solids. *Chem. Soc. Rev.*, v. 46, p. 3104–3107, 2017.
- [7] GEDRICH, K.; HEITBAUM, M.; NOTZON, A.; SENKOVSKA, I.; FROHLICH, R.; GETZSCHMANN, J.; MUELLER, U.; GLORIUS, F.; KASKEL, S. A Family of Chiral Metal–Organic Frameworks. *Chem. Eur. J.*, v. 17, p. 2099–2106, 2011.
- [8] LEHN, J.-M. Perspectives in Supramolecular Chemistry-From Molecular Recognition towards Molecular Information Processing and Self-organization. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, v. 29, p. 1304–1319, 1990.
- [9] DE SÁ, G. F.; MALTA, O. L.; DONEGA, C. M.; SIMAS, A. M.; LONGO, R. L.; SANTA-CRUZ, P. A.; DA SILVA JR., E. F. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. *Coord. Chem. Rev.*, v. 196, p. 165–195, 2000.
- [10] SONNAUER, A.; HOFFMANN, F.; FRÖBA, M.; KIENLE, L.; DUPPEL, V.; THOMMES, M.; SERRE, C.; FÉREY, G.; STOCK, N. Giant Pores in a Chromium 2,6-

Naphthalenedicarboxylate Open-Framework Structure with MIL-101 Topology. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, v. 48, p. 3791–3794, 2009.

[11] MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras Raras: Aplicações Industriais e Biológicas. *Quim. Nova*, v. 28, p. 111–117, 2005.

[12] SABBATINI, N.; GUARDIGLI, M.; LEHN, J.-M. Luminescent lanthanide complexes supramolecular devices as photochemical. *Coord. Chem. Rev.*, v. 123, p. 201–228, 1993.

[13] PARKER, D.; SENANAYAKE, P. K.; WILLIAMS, J. A. G. Luminescent sensors for pH, pO₂, halide and hydroxide ions using phenanthridine as a photosensitiser in macrocyclic europium and terbium complexes. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, p. 2129–2140, 1998.

[14] S. ALVES JR. Tese de Doutorado “*Estudos Espectroscópicos de Complexos Mistos de β-Dicetonas com Íons Lantanídeos (III)*”, Programa de Pós-Graduação em Química – UFPE, 1997.

[15] (a) DE SÁ, G. F.; NUNES, L. H. A.; WANG, Z. M.; CHOPPIN, G. R. Synthesis, characterization, spectroscopic and photophysical studies of ternary complexes of Eu(III) with 3-aminopyrazine-2-carboxylic acid (HL) and heterobiaryl ligands (2,2'-bipyridine and 1,10-phenanthroline). *J. Alloys Compd.*, v. 196, p. 17–23, 1993; (b) KREMER, C.; TORRES, J.; DOMINGUEZ, S.; MEDEROS, A. Structure and thermodynamic stability of lanthanide complexes with amino acids and peptides. *Coord. Chem. Rev.*, v. 249, p. 567, 2005.

[16] (a) HE, Z.; GAO, E.-Q.; WANG, Z.-M.; YAN, C.-H.; KURMOO, M. Coordination Polymers Based on Inorganic Lanthanide (III) Sulfate Skeletons and an Organic Isonicotinate N-oxide Connector: Segregation into Three Structural Types by the Lanthanide Contraction Effect. *Inorg. Chem.*, v. 44, p. 862–874, 2005; (b) DIMOS, A.; TSAOUSIS, D.; MICHAELIDES, A.; SKOULIKA, S.; GOLHEN, S.; OUAHAB, A.; DIDIERJEAN, A.; AUBRY, A. Microporous Rare Earth Coordination Polymers: Effect of Lanthanide Contraction on Crystal Architecture and Porosity. *Chem. Mater.*, v. 14, p. 2616–2622, 2002; (c) XIA, J.; ZHAO, B.; WANG, H.-S.; SHI, W.; MA, Y.; SONG, H.-B.; CHENG, P.; LIAO, D.-Z.; YAN, S.-P. Two- and Three-Dimensional Lanthanide Complexes: Synthesis, Crystal Structures, and Properties. *Inorg. Chem.*, v. 46, p. 3450–3458, 2007.

[17] PAN, L.; HUANG, X.; LI, J.; WU, Y.; ZHENG, N. Novel Single- and Double-Layer and Three-Dimensional Structures of Rare-Earth Metal Coordination Polymers: The Effect of

Lanthanide Contraction and Acidity Control in Crystal Structure Formation. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, v. 112, p. 537–540, 2000.

[18] WAN, Y.; JIN, L.; WANG, K.; ZHANG, L.; ZHENG, X.; LU, S. Hydrothermal synthesis and structural studies of novel 2-D lanthanide coordination polymers with phthalic acid. *New J. Chem.*, v. 26, p. 1590–1596, 2002.

[19] OUCHI, A.; SUZUKI, Y.; OHKI, Y.; KOIZUMI, Y. Structure of rare earth carboxylates in dimeric and polymeric forms. *Coord. Chem. Rev.*, v. 92, p. 29–43, 1988.

[20] (a) SINGH, U. P.; TYAGI, S.; SHARMA, C. L.; GÖRNER, H.; WEYHERMÜLLER, T. Synthesis, molecular structure and emission properties of benzoato-bridged lanthanide complexes with hydrotris(pyrazolyl)borate. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, v. 0, p. 4464–4470, 2002; (b) WANG, Z.-M.; VAN DE BURGT, L. J.; CHOPPIN, G. R. Spectroscopic study of lanthanide (III) complexes with carboxylic acids. *Inorg. Chim. Acta*, v. 293, p. 167–177, 1999.

[21] (a) BETTENCOURT-DIAS, A.; BARBER, P. S.; VISWANATHAN, S.; DE LILL, D. T.; ROLLET, A.; LING, G.; ALTUN, S. Para-Derivatized Pybox Ligands As Sensitizers in Highly Luminescent Ln(III) Complexes. *Inorg. Chem.*, v. 49, p. 8848–8861, 2010; (b) TIAN, Z.; SONG, Y. S.; FAN, Y.; SHI, S.; WHANG, L. Synthesis and characterization of two new metal-organic materials based on In^{III}/btec. *Inorg. Chim. Acta*, v. 360, p. 3424–3430, 2007.

[22] BETTENCOURT-DIAS, A.; VISWANATHAN, S. Nitro-functionalization and luminescence quantum yield of Eu(III) and Tb(III) benzoic acid complexes. *Dalton Trans.*, p. 4093–4103, 2006.

[23] DE OLIVEIRA, C. K. Novas Redes de Coordenação com Íons Lantanídeos: Sínteses In Situ, Efeito do Substituinte e Propriedades Espectroscópicas, Tese de doutorado, PPG-Química, UFPE, 2012.

[24] ZHOU, X.-P.; XU, Z.; HE, J.; ZELLER, M.; HUNTER, A. D.; CLÉRAC, R.; MATHONIÈRE, C.; CHUI, S. S.-Y.; CHE, C.-M. Coordination Networks from Cu Cations and Tetrakis(methylthio)benzene dicarboxylic Acid: Tunable Bonding Patterns and Selective Sensing for NH₃ Gas. *Inorg. Chem.*, v. 49, p. 10191–10198, 2010.

[25] (a) BETTENCOURT-DIAS, A. Isophthalato-Based 2D Coordination Polymers of Eu(III), Gd(III), and Tb(III): Enhancement of the Terbium-Centered Luminescence through

Thiophene Derivatization. *Inorg. Chem.*, v. 44, p. 2734–2741, 2005; **(b)** VISWANATHAN, S.; BETTENCOURT-DIAS, A. Eu(III) and Tb(III) Luminescence Sensitized by Thiophenyl-Derivatized Nitrobenzoato Antennas. *Inorg. Chem.*, v. 45, p. 10138–10146, 2006; **(c)** BETTENCOURT-DIAS, A.; VISWANATHAN, S. Luminescent Ln³⁺ nitrobenzoato complexes: first examples of sensitization of green and red emission. *Chem. Commun.*, p. 1024–1025, 2004.

[26] PEARSON, R. G. Hard and Soft Acids and Bases. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 85, p. 3533–3539, 1963.

[27] **(a)** FENG, S.-Y.; LI, W.-X.; GUO, F.; CAO, X.-F. Luminescence enhancement of terbium(III) perchlorate by 2,2'-dipyridyl on bis(benzylsulfinyl)methane complex and luminescence mechanism. *J. Lumin.*, v. 29, p. 791–797, 2014; **(b)** LI, W.-X.; ZHENG, Y.-S.; SUN, X.-J.; SHI, X.-Y.; CHAI, W.-J.; REN, T. Synthesis and luminescence properties of two novel lanthanide (III) complexes of acetophenonylcarboxymethylsulphoxide. *J. Fluoresc.*, v. 20, p. 235–241, 2010.

[28] **(a)** ROWSELL, J. L. C.; SPENCER, E. C.; ECKERT, J.; HOWARD, J. A. K.; YAGHI, O. M. Gas Adsorption Sites in a Large-Pore Metal-Organic Framework. *Science*, v. 309, p. 1350–1354, 2005; **(b)** CHEETHAM, A. K.; RAO, C. N. R. There's Room in the Middle. *Science*, v. 318, p. 58–59, 2007.

[29] RUBIO-MARTINEZ, M.; AVCI-CAMUR, C.; THORNTON, A. W.; IMAZ, I.; MASPOCH, D.; HILL, M. R. New synthetic routes towards MOF production at scale. *Chem. Soc. Rev.*, v. 46, p. 3453–3480, 2017.

[30] CAMPELLO, S. L.; GENTIL, G.; ALVES Jr, S.; AZEVEDO, W. M. Laser ablation: A new technique for the preparation of metal-organic frameworks Cu₃(BTC)₂(H₂O)₃. *Mater. Lett.*, v. 1, p. 1–5, 2015.

[31] FENG, S.; XU, E R. New Materials in Hydrothermal Synthesis. *Acc. Chem. Res.*, v. 34, p. 239–247, 2001.

[32] **a)** QIU, S.; ZHU, G. Molecular engineering for synthesizing novel structures of metal-organic frameworks with multifunctional properties. *Coord. Chem. Rev.*, v. 253, p. 2891–2911, 2009; **b)** Z. Ni e R. I. Masel. Rapid Production of Metal-Organic Frameworks via Microwave-Assisted Solvothermal Synthesis. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 128, p. 12394–12395,

2006; c) PANDA, A. B.; GLASPELL, G.; EL-SHALL, M. S. Microwave Synthesis of Highly Aligned Ultra Narrow Semiconductor Rods and Wires. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 128, p. 2790–2791, 2006.

[33] a) 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.*, v. 121, p. 1651–1657, 1999; b) REINEKE, T. M.; EDDAOUDI, M.; O'KEEFFE, M.; YAGHI, O. M. A Microporous Lanthanide–Organic Framework. *Angew. Chem. Int. Ed.*, v. 38, p. 2590–2594, 1999.

[34] HAQUE, E.; JHUNG, S. H. Synthesis of isostructural metal–organic frameworks, CPO-27s, with ultrasound, microwave, and conventional heating: Effect of synthesis methods and metal ions. *Chem. Eng. J.*, v. 173, p. 866–872, 2011.

[35] (a) VILELA, S. M. F.; FIRMINO, A. D. G.; MENDES, R. F.; FERNANDES, J. A.; ANANIAS, D.; VALENTE, A. A.; OTT, H.; CARLOS, L. D.; ROCHA, J.; TOMÉ, J. P. C.; PAZ, F. A. A. Lanthanide-polyphosphonate coordination polymers combining catalytic and photoluminescence properties. *Chem. Commun.*, v. 49, p. 6400–6402, 2013; (b) VILELA, S. M. F.; ANANIAS, D.; GOMES, A. C.; VALENTE, A. A.; CARLOS, L. D.; CAVALEIRO, J. A. S.; ROCHA, J.; TOMÉ, J. P. C.; PAZ, F.A.A. Multi-functional metal–organic frameworks assembled from a tripodal organic linker. *J. Mater. Chem.*, v. 22, p. 18354–18371, 2012.

[36] KALYAKINA, A. S.; UTOCHNIKOVA, V. V.; BUSHMARINOV, I. S.; ANANYEV, I. V.; EREMENKO, I. L.; VOLZ, D.; RÖNICKE, F.; SCHEPERS, U.; DEUN, R. V.; TRIBUG, A. L.; ZUBAVICHUS, Y. V.; KUZMINA, N. P.; BRÄSE, S. Highly Luminescent, Water-Soluble Lanthanide Fluorobenzoates: Syntheses, Structures and Photophysics, Part I: Lanthanide Pentafluorobenzoates. *Chem. Eur. J.*, v. 21, p. 17921–17932, 2015.

[37] TRANCHEMONTAGNE, D. J.; HUNT, J. R.; YAGHI, O. M. Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0. *Tetrahedron*, v. 64, p. 8553–8557, 2008.

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

- [39] LENG, K.; SUN, Y.; LI, X.; SUN, S.; XU, W. Rapid Synthesis of Metal–Organic Frameworks MIL-101(Cr) Without the Addition of Solvent and Hydrofluoric Acid. *Cryst. Growth Des.*, v. 16, p. 1168–1171, 2016.
- [40] JULIEN, P. A.; UŽAREVIĆ, K.; KATSENIS, A. D.; KIMBER, S. A. J.; WANG, T.; FARHA, O. K.; ZHANG, Y.; CASABAN, J.; GERMANN, L. S.; ETTER, M.; DINNEBIER, R. E.; JAMES, S. L.; HALASZ, I.; FRIŠČIĆ, T. In Situ Monitoring and Mechanism of the Mechanochemical Formation of a Microporous MOF-74 Framework. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 138, p. 2929–2932, 2016.
- [41] BOWMAKER, G. A. Solvent-Assisted Mechanochemistry. *Chem. Comm.*, p. 1–56, 2012.
- [42] RODRÍGUEZ, S.; ELIZONDO, P.; BERNÈS, S.; PÉREZ, N.; BUSTOS, R.; GARCÍA-ESPAÑA, E. Mechanochemical synthesis of a Eu(III) complex. Preparation and Luminescence Properties of PMMA:[C₄₂H₃₈N₅O₁₉Eu] Hybrid Films. *Polyhedron*, v. 85, p. 10–14, 2015.
- [43] YUAN, W.; O’CONNOR, J.; JAMES, S. L. Mechanochemical synthesis of homo- and hetero-rare-earth(III) metal–organic frameworks by ball milling. *Cryst. Eng. Comm.*, v. 12, p. 3515–3517, 2010.
- [44] KALINOVSKAYA, I. V.; KARASEV, V. E.; ROMANCHENKO, A. V.; KURYAVYI, V. G. Mechanochemical Synthesis of Mixed-Ligand Europium β -Diketonates with Nitrogen-Containing Neutral Ligands. *Russian J. Inorg. Chem.*, v. 52, p. 518–523, 2007.
- [45] BÜNZLI, J.-C. G. On the design of highly luminescent lanthanide complexes. *Chem. Rev.*, v. 110, p. 2729–2755, 2010.
- [46] (a) ROBSON, R. A net-based approach to coordination polymers. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, p. 3735–3744, 2000; (b) DE SÁ, G. F.; MALTA, O. L.; DONEGA, C. M.; SIMAS, A. M.; LONGO, R. L.; SANTA-CRUZ, P. A.; SILVA Jr, E. F. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. *Coord. Chem. Rev.*, v. 196–195, p. 165, 2000; (c) ELISEEVA, S. V.; BÜNZLI, J.-C. G. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences. *Chem. Soc. Rev.*, v. 39, p. 189–227, 2010; (d) MOORE, E. G.; SAMUEL, A. P. S.; RAYMOND, K. From Antenna to Assay: Lessons Learned in Lanthanide Luminescence. *Acc. Chem. Res.*, v. 42, p. 542–552, 2009.

- [47] LUSTIG, W. P.; MUKHERJEE, S.; RUDD, N. D.; DESAI, A. V.; LI, J.; GHOSH, S. K. Metal–organic frameworks: functional luminescent and photonic materials for sensing applications. *Chem. Soc. Rev.*, v. 46, p. 3242–3285, 2017.
- [48] NASSAR, E. J.; SERRA, O. A.; SOUZA-AGUIAR, E. F. Troca Iônica no Estado Sólido de Európio(3+) em Zeólita Y: Influência do Tempo de Reação. *Quím. Nova*, v. 21, p. 121–124, 1998.
- [49] ZHENG, Z.-P.; ZHANG, X.-X.; LI, T.; YANG, J.; WEI, L.-M.; ZHANG, L.-G.; LIN, X.-M.; CAI, Y.-P. Construction of four low-dimensional NIR-luminescence-tunable Yb(III) complexes. *Dalton Trans.*, v. 43, p. 14009–14015, 2014.
- [50] ZHURAVLYOV, S.; RUSAKOVA, N.; KOROVIN, Y. 4f-Luminescence of ytterbium ions in the complexes with asymmetric porphyrins. *J. Alloys Compds.*, v. 451, p. 334–337, 2008.
- [51] D'ALÉO, A.; POINTILLART, F.; OUAHAB, L.; ANDRAUD, C.; MAURY, O. Charge transfer excited states sensitization of lanthanide emitting from the visible to the near-infrared. *Coord. Chem. Rev.*, v. 256, p. 1604–1620, 2012.
- [52] TAYLOR, K. M. L.; JIN, A.; LIN, W. Surfactant-assisted synthesis of nanoscale gadolinium metal–organic frameworks for potential multimodal imaging. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, v. 47, p. 7722–7725, 2008.
- [53] GUSTAFSSON, M.; BARTOSZEWICZ, A.; MARTÍN-MATUTE, B.; SUN, J.; GRINS, J.; ZHAO, T.; LI, Z.; ZHU, G.; ZOU, X. A Family of Highly Stable Lanthanide Metal–Organic Frameworks: Structural Evolution and Catalytic Activity. *Chem. Mater.*, v. 22, p. 3316, 2010.
- [55] LIU, C. B.; FERREIRA, R. A. S.; PAZ, F. A. A.; CADIAU, A.; CARLOS, L. D.; FU, L. S.; ROCHA, J.; SHI, F. N. Highly emissive Zn–Ln metal–organic frameworks with an unusual 3D inorganic subnetwork. *Chem. Commun.*, v. 48, p. 7964–7966, 2012.
- [56] RAMYA, R.; REDDY, M. L. P.; COWLEY, A. H.; VASUDEVAN, K. V. Synthesis, Crystal Structure, and Photoluminescence of Homodinuclear Lanthanide 4-(Dibenzylamino)benzoate Complexes. *Inorg. Chem.*, v. 49, p. 2407–2415, 2010.

- [57] ZHANG, Y.; LI, B.; MA, H.; ZHANG, L.; JIAN, H.; SONG, H.; ZHANG, L.; LUO, Y. A nanoscaled lanthanide metal–organic framework as a colorimetric fluorescence sensor for dipicolinic acid based on modulating energy transfer. *J. Mater. Chem. C*, v. 4, p. 7294–7301, 2016.
- [58] LUNDBERG, D.; PERSSON, I.; ERIKSSON, L.; D'ANGELO, P.; DE PANFILIS, S. Structural Study of the N,N'-Dimethylpropyleneurea Solvated Lanthanoid(III) Ions in Solution and Solid State with an Analysis of the Ionic Radii of Lanthanoid(III) Ions. *Inorg. Chem.*, v. 49, p. 4420–4432, 2010.
- [59] LILL, D. T.; CAHILL, C. L. An unusually high thermal stability within a novel lanthanide 1,3,5-cyclohexanetricarboxylate framework: synthesis, structure, and thermal data. *Chem. Commun.*, p. 4946–4948, 2006.
- [60] FORMINA, I.; DOBROKHOTOVA, Z.; ALEKSANDROV, G.; EMELINA, A.; BYKOV, M.; MALKEROVA, I.; BOGOMYAKOV, A.; PUNTUS, L.; NOVOTORTSEV, V.; EREMENKO, I. Novel 1D coordination polymer {Tm(Piv)₃}_n: Synthesis, structure, Magnetic properties and thermal behavior. *J. Solid State Chem.*, v. 185, p. 49–55, 2012.
- [61] WANG, G.-M.; DUAN, C.-S.; LIU, H.-L.; LI, H. Poly[diacquapentakis(14-benzene-1,2-dicarboxylato)(13-benzene-1,2-dicarboxylato)tetrathulium(III)]. *Acta Cryst. Section E*, v. E64, p. m468–m469, 2008.
- [62] FRIŠČIĆ, T.; FÁBIÁN, L. Mechanochemical conversion of a metal oxide into coordination polymers and porous frameworks using liquid-assisted grinding (LAG). *Cryst. Eng. Comm.*, v. 11, p. 743–745, 2009.
- [63] ŠTRUKIL, V.; FÁBIÁN, L.; REID, D. G.; DUER, M. J.; JACKSON, G. J.; ECKERT-MAKSIĆ, M.; FRIŠČIĆ, T. Towards an environmentally-friendly laboratory: dimensionality and reactivity in the mechanosynthesis of metal–organic compounds. *Chem. Commun.*, v. 46, p. 9191–9193, 2010.
- [64] NAKAMOTO, K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part B. Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry. 6^a Edition. Wiley, 2009.
- [65] DE OLIVEIRA, C. K.; DE SOUZA, V. P.; DA LUZ, L. L.; VICENTI, J. R. M.; BURROW, R. A.; ALVES Jr, S.; LONGO, R. L.; MALVESTITI, I. Synthesis, Crystal

structure and luminescent properties of lanthanide extended structure with asymmetrical dinuclear units based on 2-(methylthio)benzoic acid. *J. Lumin.*, v. 170, p. 528–537, 2016.

[66] ZHANG, A.-J.; WANG, Y.-W.; DOU, W.; DONG, M.; ZHANG, Y.-L.; TANG, Y.; LIU, Y.-L.; PENG, Y.; Synthesis, crystal structures, luminescent and magnetic properties of homodinuclear lanthanide complexes with a flexible tripodal carboxylate ligand. *Dalton Trans.*, v. 40, p. 2844–2851, 2011.

[67] BINNEMANS, K. Interpretation of europium(III) spectra. *Coord. Chem. Rev.*, v. 295, p. 1–45, 2015.

[68] SOUZA, A. P.; PAZ, F. A.; FREIRE, R. O.; CARLOS, L. D.; MALTA, O. L.; ALVES Jr, S.; DE SÁ, G. F. Synthesis, Crystal structure, and modelling of a new tetramer complex of europium. *J. Phys. Chem B*, v. 111, p. 9228–9238, 2007.

[69] REISFELD, R.; JØRGENSEN, C. K. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth, K. A. Gschneidner, L. Eyring (Eds.), North Holland, Amsterdam, 1984.

[70] SOUZA, E. A.; CAMPOS, B. M.; ROCHA, L. A.; DE FARIA, E. H.; CIUFFI, A. J.; NASSAR, E. J.; SILVA, J. V. L.; OLIVEIRA, M. F.; MAIA, I. A. Modificação de membrana de poliamida via sol-gel e incorporação de composto de európio (III) luminescente. *Quím. Nova*, v. 39, p. 1044–1050, 2016.

[71] BUCHANAN, R. A.; WICKERSHEIM, K. A.; PEARSON, J. J.; HERRMANN, G. F. Energy Levels of Yb^{3+} in Gallium and Aluminum Garnets. I. Spectra, *Phys. Rev.*, v. 159, p. 245–251, 1967.

[72] FOUCAULT-COLLET, A.; GOGICK, K. A.; WHITE, K. A.; VILLETTE, S.; PALLIER, A.; COLLET, G.; KIEDA, C.; LIB, T.; GEIB, S. J.; ROSI, N. L.; PETOU, S. Lanthanide near infrared imaging in living cells with Yb^{3+} nano metal organic frameworks. *PNAS*, v. 110, p. 17199–17204, 2013;

[73] WHITE, K. A.; CHENGELIS, D. A.; ZELLER, M.; GEIB, S. J.; SZAKOS, J.; PETOUD, S.; ROSI, N. L. Near-infrared emitting ytterbium metal-organic frameworks with tunable excitation properties. *Chem. Commun.*, p. 4506–4508, 2009.

[74] ZHANG, H.; CHEN, C.; LIU, R.; XU, Q.; ZHAO, W. Transition-Metal-Free Highly Efficient Aerobic Oxidation of Sulfides to Sulfoxides under Mild Conditions. *Molecules*, v. 15, p. 83–92, 2010.

APÊNDICE A – Cálculo da Taxa Radiativa e Tabela de Caracterização das Séries 1, 2 e 3

Cálculo da taxa não-radiativa de SOEu1 e SOEu2:

$$A_{\text{rad}} = A_{01} n^3 \frac{S_{\text{tot}}}{S_{01}} \quad (\text{Eq. A1})$$

em que n é o índice de refração da amostra, S_{tot} e S_{01} é a área total e da banda 7F_1 no espectro de emissão e $A_{01} = 14,65 \text{ s}^{-1}$. Assumindo $n = 1,5$ e $\frac{S_{\text{tot}}}{S_{01}} = \frac{S_{02}}{S_{01}} + \frac{S_{04}}{S_{01}}$ apresentadas na Tabela 8, fornece,

$$A_{\text{rad}} = (14,65 \text{ s}^{-1})(1,5^3)(3,6 + 2,5) = 301 \text{ s}^{-1} \quad (\text{Eq. A2})$$

e

$$A_{\text{rad}} = (14,65 \text{ s}^{-1})(1,5^3)(3,0 + 2,3) = 262 \text{ s}^{-1} \quad (\text{Eq. A3})$$

Tabela A – Dados de 2θ dos principais picos de difração no difratograma de raios-X de pó (DRXP), das principais bandas no espectro de infravermelho (IV) com intensidades elevadas e análise elementar (AE) para a série 1, 2 e 3.

| Série 1(Síntese Aberta) | | | | |
|-------------------------|---------------------------------|------------------------|----------|-----------|
| Amostra | DRXP (°) | IV (cm ⁻¹) | AE (%) | Rend. (%) |
| SLa1 | 7,6; 7,9; 13,4; 13,8; 14,2; | 1599; 1534; | C: 46,72 | 99 |
| | 15,8; 16,8; 20,0; 20,4; 20,7; | 1402; 741. | H: 3,72 | |
| | 21,2; 25,3; 26,2. | | S: 15,47 | |
| SCe1 | 7,7; 8,0; 8,8; 9,6; 13,9; 13,9; | 1598; 1527; | C: 57,11 | 99 |
| | 14,2; 15,4; 20,1; 20,6; 20,8; | 1385; 744. | H: 4,73 | |
| | 21,2; 23,2; 23,5; 24,0. | | S: 18,92 | |
| STm1 | 7,6; 8,0; 12,7; 13,8; 16,0; | 1589; 1528; | C: 40,49 | 92 |
| | 17,0; 20,3; 21,3; 24,3; 25,7; | 1408; 745. | H: 2,68 | |
| | 26,2; 29,2; 31,5. | | S: 12,68 | |
| SYb1 | 8,0; 12,7; 13,8; 16,0; 17,0; | 1589; 1530; | C: 50,41 | 60 |
| | 21,3; 24,3; 25,7; 26,2; 29,2; | 1409; 746. | H: 3,84 | |
| | 31,5. | | S: 16,90 | |

Série 2(Hidrotermal)

| Amostra | DRXP (°) | IV (cm⁻¹) | AE (%) | Rend. (%) |
|----------------|--|-----------------------------|---------------------|------------------|
| SLa2 | 7,9; 8,1; 13,8; 14,2; 15,9; | 1590, 1566, | C: 40,35 | 98 |
| | 16,3; 21,1; 21,3; 21,7; 24,5. | 1531, 1410, 746. | H: 2,91 S: 13,57 | |
| SCe2 | 7,6; 7,9; 13,4; 14,0; 15,4; | 1593, 1569, | C: 41,40 | 93 |
| | 16,0; 21,0; 26,4. | 1528, 1401, 744. | H: 2,95 S: 13,96 | |
| SEu2 | 7,8; 8,0; 13,4; 14,0; 15,4; | 1593, 1569. | C: 18,89 | 96 |
| | 16,0; 21,0; 26,4. | 1528, 1408, 747. | H: 0,96 S: 0,10 | |
| SGd2 | 7,7; 8,0; 13,4; 14,0; 15,4; | 1593, 1569, | C: 31,72 | 89 |
| | 16,0; 21,0; 26,4. | 1524, 1409, 745. | H: 2,68 S: 10,63 | |
| STb2 | 7,7; 8,0; 13,5; 14,1; 15,4; | 1590, 1566, | C: 42,96 | 96 |
| | 16,1; 16,9; 20,6; 21,0; 21,7; 23,2. | 1527, 1410, 744. | H: 2,98 S: 14,45 | |
| STm2 | 7,7; 8,0; 8,1; 13,8; 14,2; 15,9; | 1592, 1567, | C: 39,78 | 99 |
| | 16,3; 21,1; 21,3; 21,7; 24,5. | 1531, 1409, 746. | H: 2,81 S: 13,43 | |
| SYb2 | 7,9; 8,1; 13,8; 14,2; 15,9; | 1592, 1567, | C: 42,70 | 93 |
| | 16,3; 21,1; 21,3; 21,7; 24,5. | 1533, 1411, 746. | H: 2,96 S: 14,25 | |

Série 3(Mecanoquímica/LAG)

| Amostra | DRXP (°) | IV (cm⁻¹) | Rend. (%) |
|----------------|--|-----------------------------|------------------|
| SLa3 | 7,9; 8,0; 12,7; 13,8; 14,12; | 1589, 1566, 1531, 1412, | 47 |
| | 15,8; 16,1; 20,3; 21,0; 21,3; 21,5; 24,3. | 744. | |
| SCe3 | 7,6; 7,9; 13,3, 13,8; 14,1; | 1589, 1566, 1533, 1412, | 75 |
| | 15,8; 16,8; 20,0; 20,4; 20,7; 21,1; 23,1. | 746. | |

| Amostra | DRXP (°) | IV (cm⁻¹) | Rend. (%) |
|----------------|--|---------------------------------|------------------|
| SEu3 | 7,1; 7,7; 7,9; 8,4; 8,7; 13,4; 14,1; 14,3; 15,6; 16,8; 17,5; 18,7. | 1589, 1568, 1528, 1404, 744. | 92 |
| SGd3 | 7,1; 7,9; 8,4; 14,1; 14,3; 15,6; 18,5; 18,6. | 1591, 1570, 1547, 1409, 742. | 48 |
| STb3 | 7,1; 7,7; 7,9; 8,4; 13,4; 14,1; 14,3; 15,7; 18,4; 18,7. | 1594, 1570, 1544, 1408, 743. | 77 |
| STm3 | 7,9; 8,0; 12,7; 13,8; 14,1; 15,8; 16,1; 20,3; 21,0; 21,2; 21,5. | 1592, 1566, 1531, 1409, 745. | 67 |
| SYb3 | 7,9; 8,0; 12,7; 13,8; 14,0; 15,8; 16,1; 20,3; 21,0; 21,2; 24,3. | 1590, 1566, 1533, 1412, 745. | 81 |

^aPicos de difração mais intensos na faixa de 2 Θ entre 5 e 25°; ^bEstiramentos simétrico e antissimétrico do caboxilato e estiramento da ligação C-S; ^cRendimento calculado com base no consumo do íon lantanídeo.

APÊNDICE B – Difratomogramas de Raios-X de Pó, Espectros de Emissão e Espectros de Ressonância Magnética Nuclear

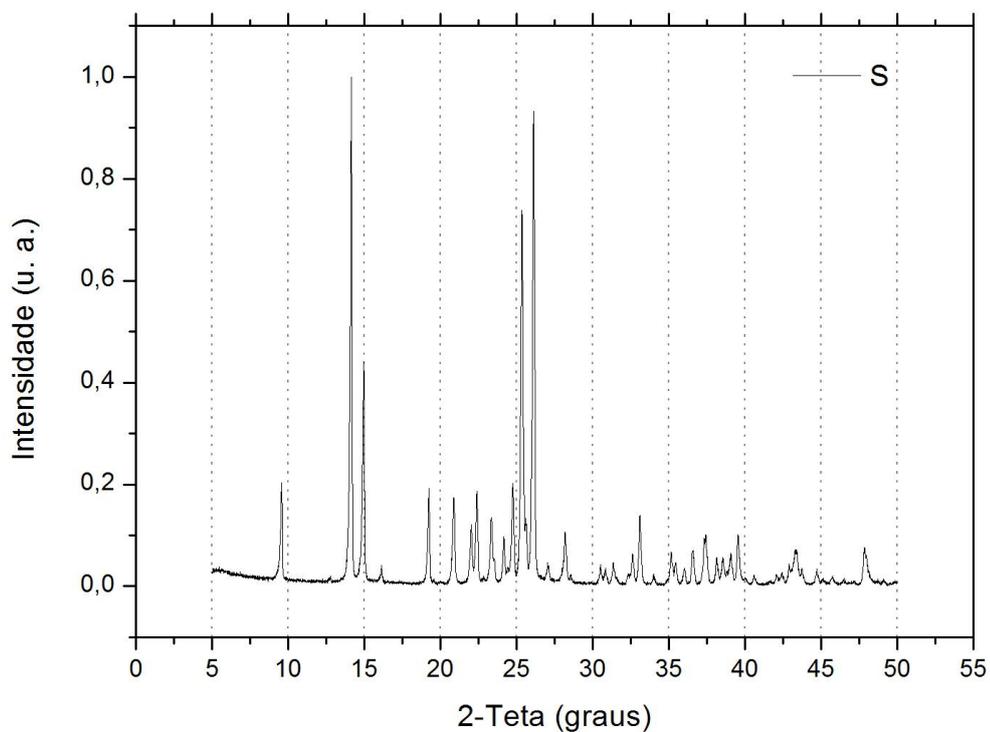


Figura A.1 – Difratomogramas de Raios-X de pó de ácido 2-(metiltio)-benzoico (S).

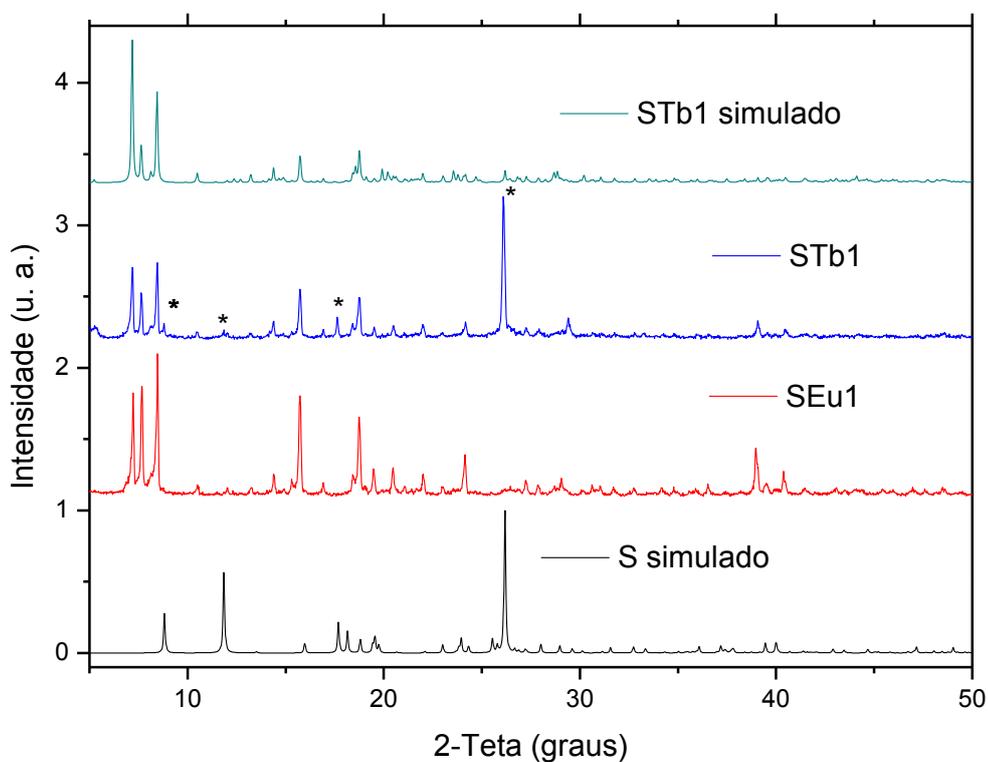


Figura A.2 – Difratomogramas de Raios-X de pó de SEu1, STb1 e simulado do ligante S e de STb1.

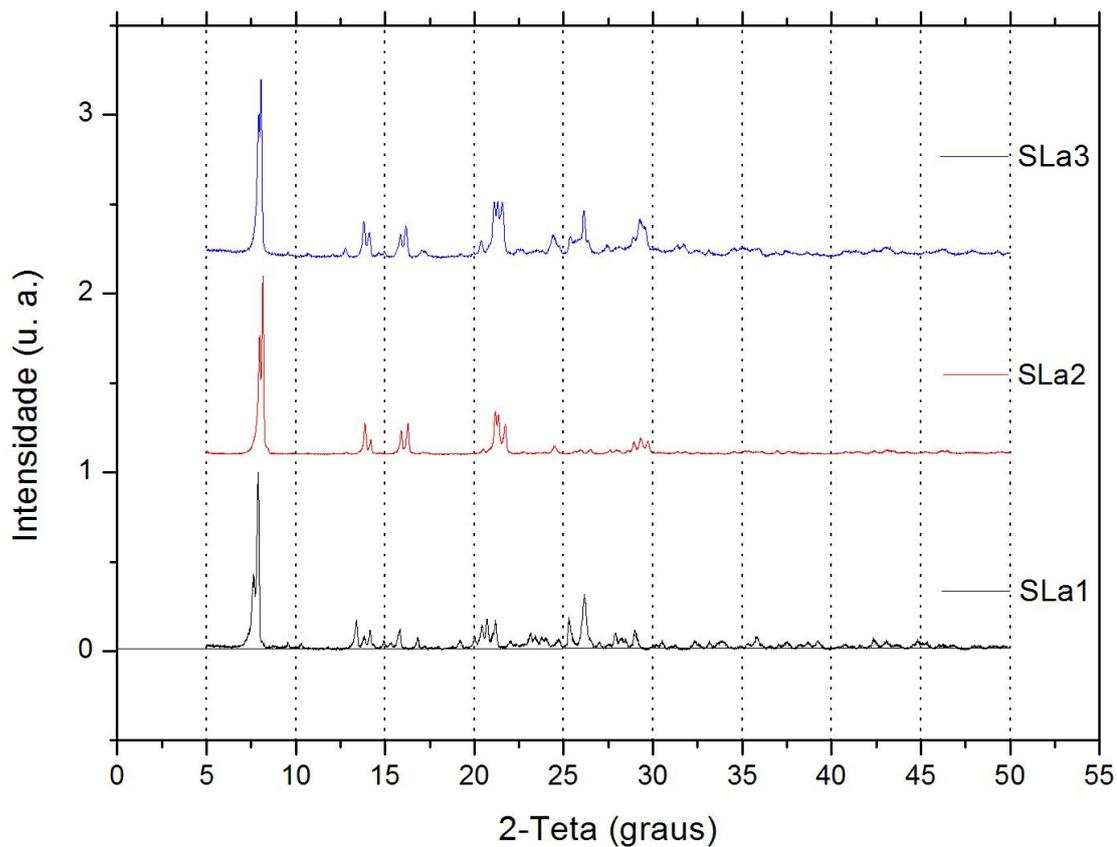


Figura A.3 – Difratomogramas de Raios-X de pó de SLa1, SLa2 e SLa3.

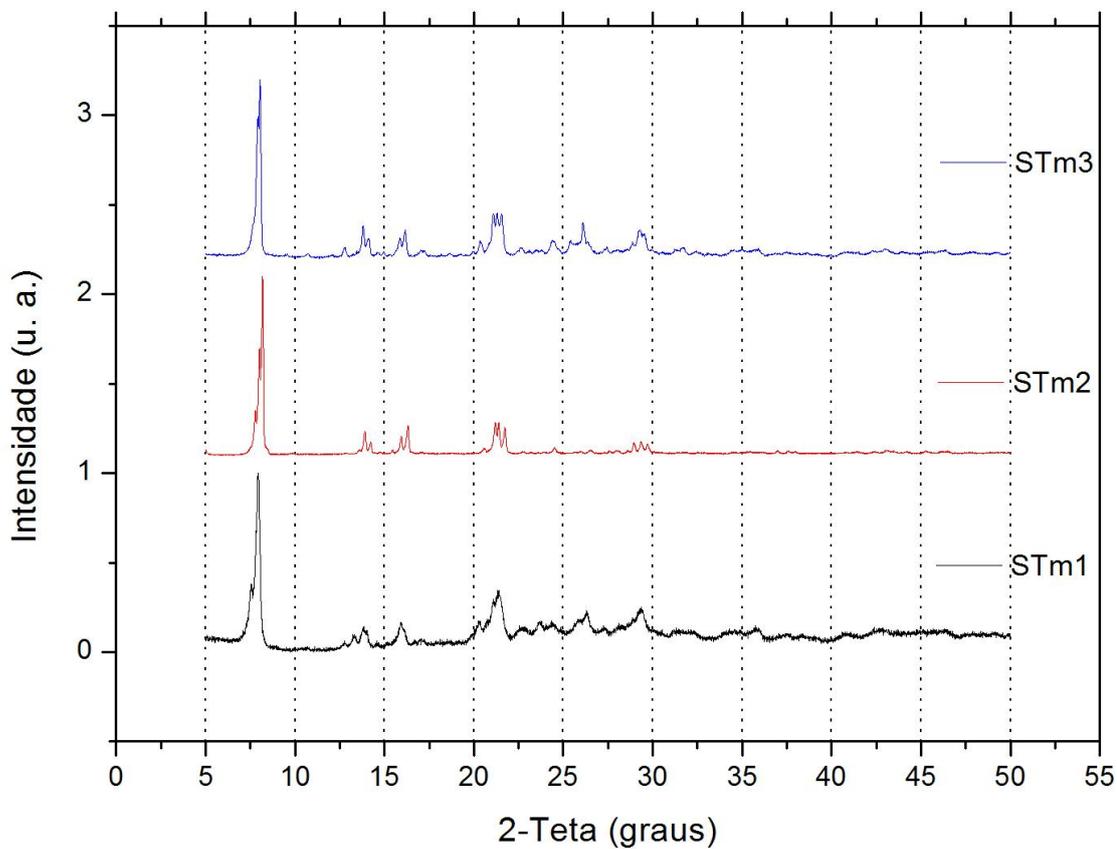


Figura A.4 – Difratomogramas de Raios-X de pó de STm1, STm2 e STm3.

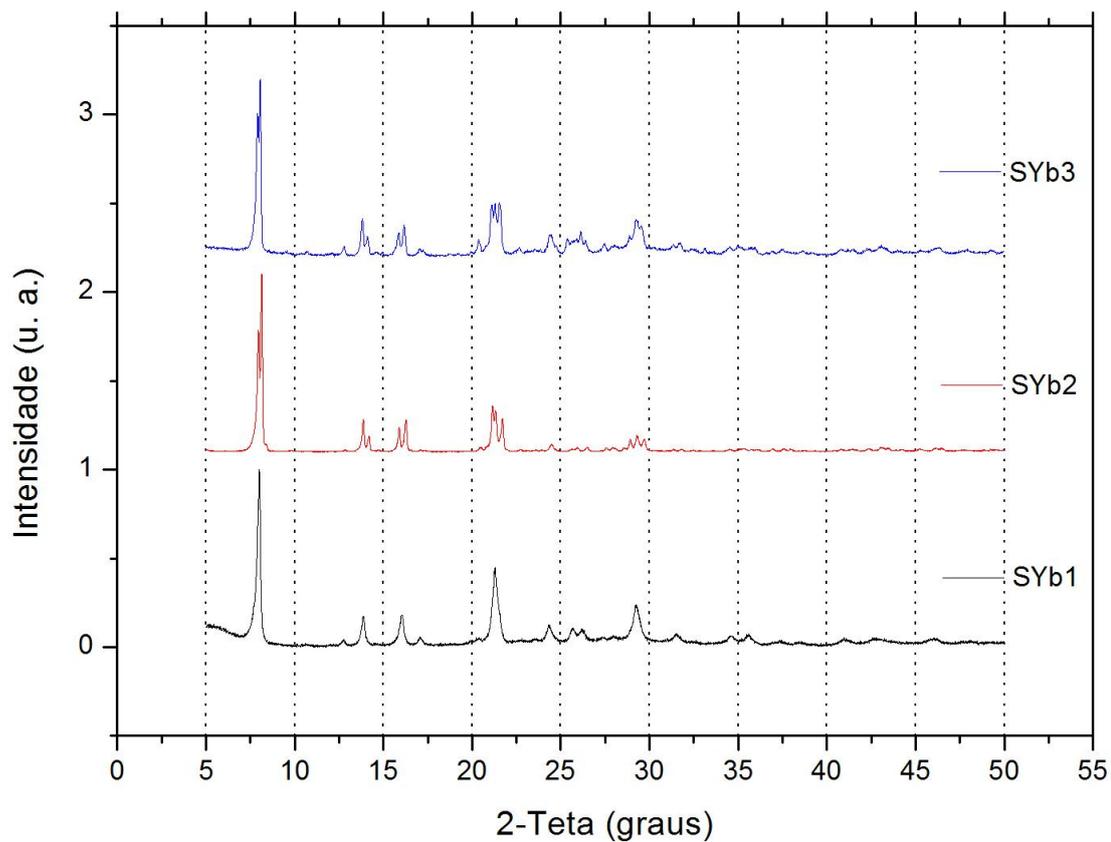


Figura A.5 – Difractogramas de Raios-X de pó de SYb1, SYb2 e SYb3.

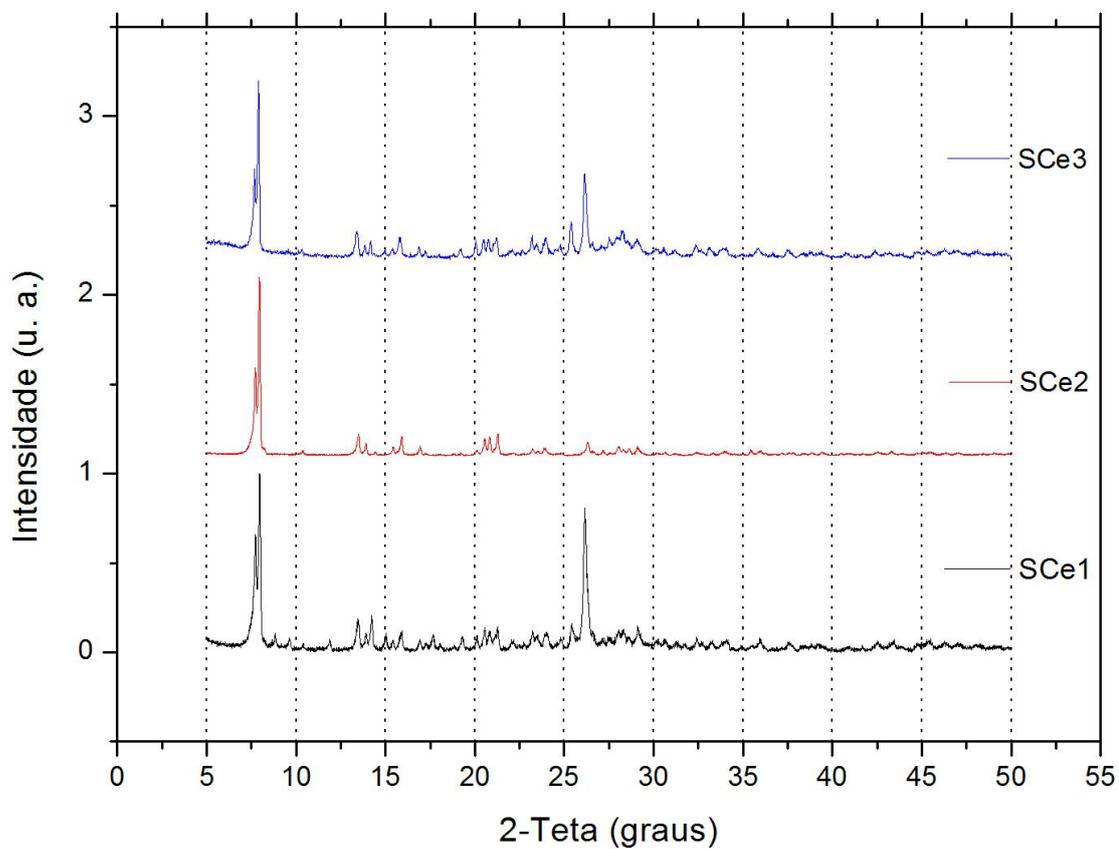


Figura A.6 – Difractogramas de Raios-X de pó de S Ce1, S Ce2 e S Ce3.

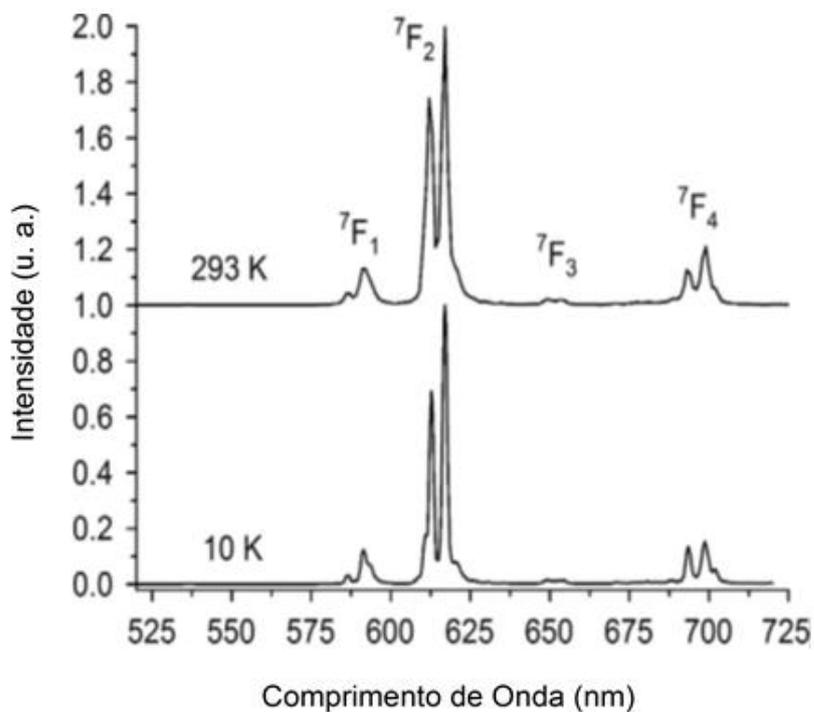


Figura A.7 – Espectro de emissão (525 – 725 nm), excitando em 391 nm, de **SEu1** a temperatura ambiente (293 K, acima) e a baixa temperatura (10 K, abaixo).

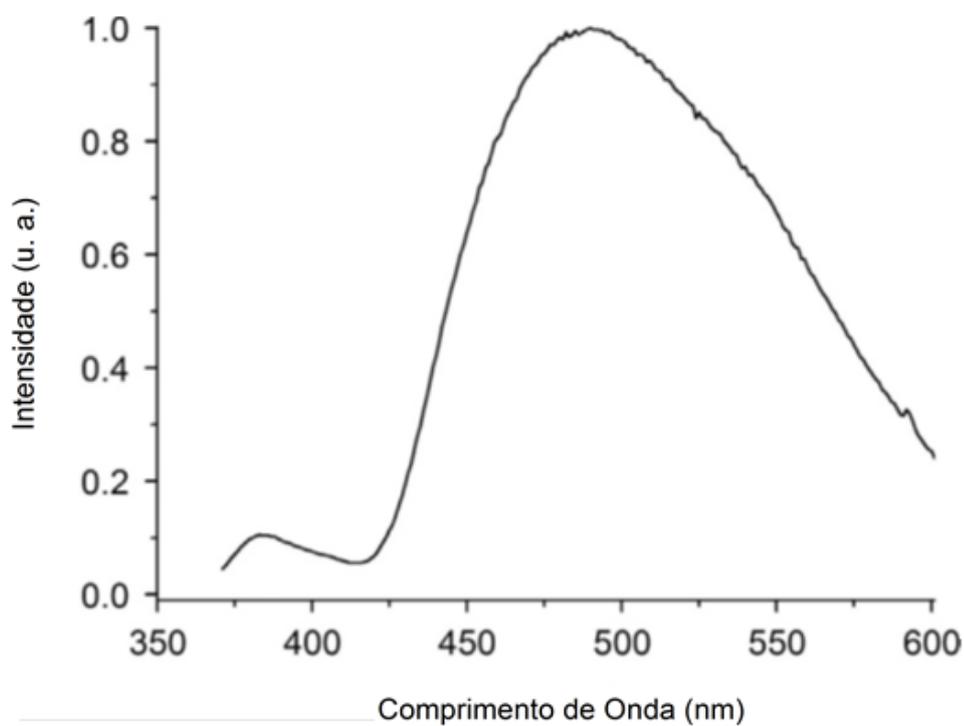


Figura A.8 – Espectro de emissão (375 – 600 nm) de **SGd1** excitando em 340 nm a baixa temperatura (10K).

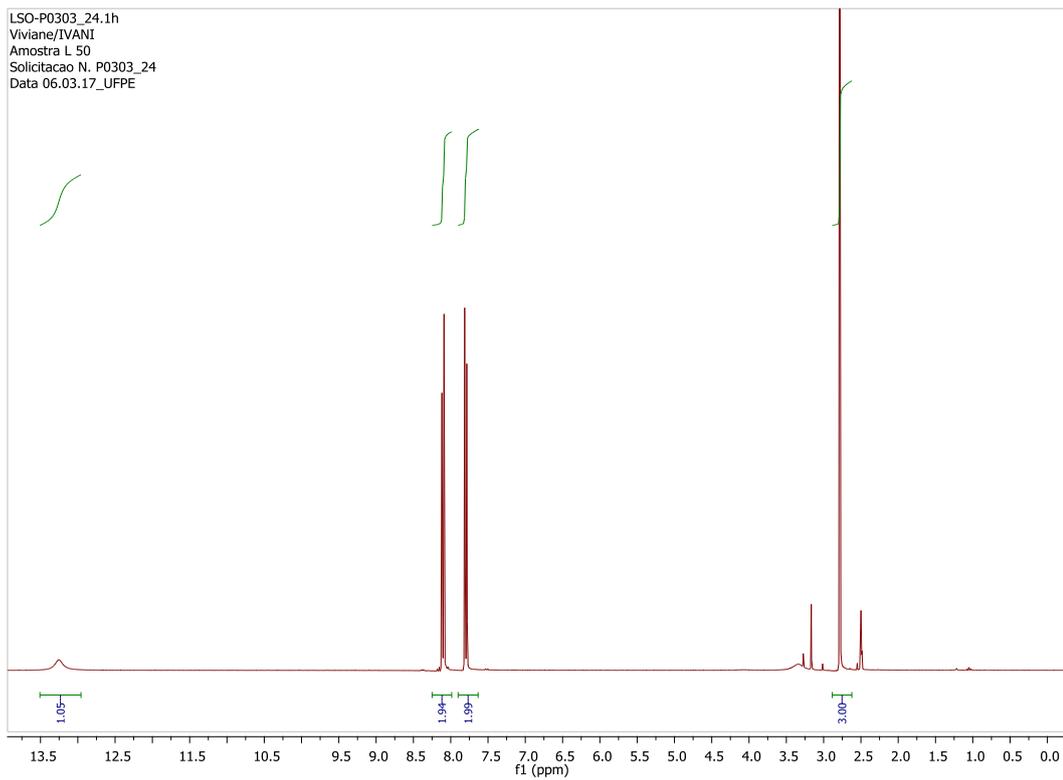


Figura A.9 – Espectro de RMN de ^1H do ácido 4-(metilsulfinil)benzoico (SO) em DMSO-d₆.

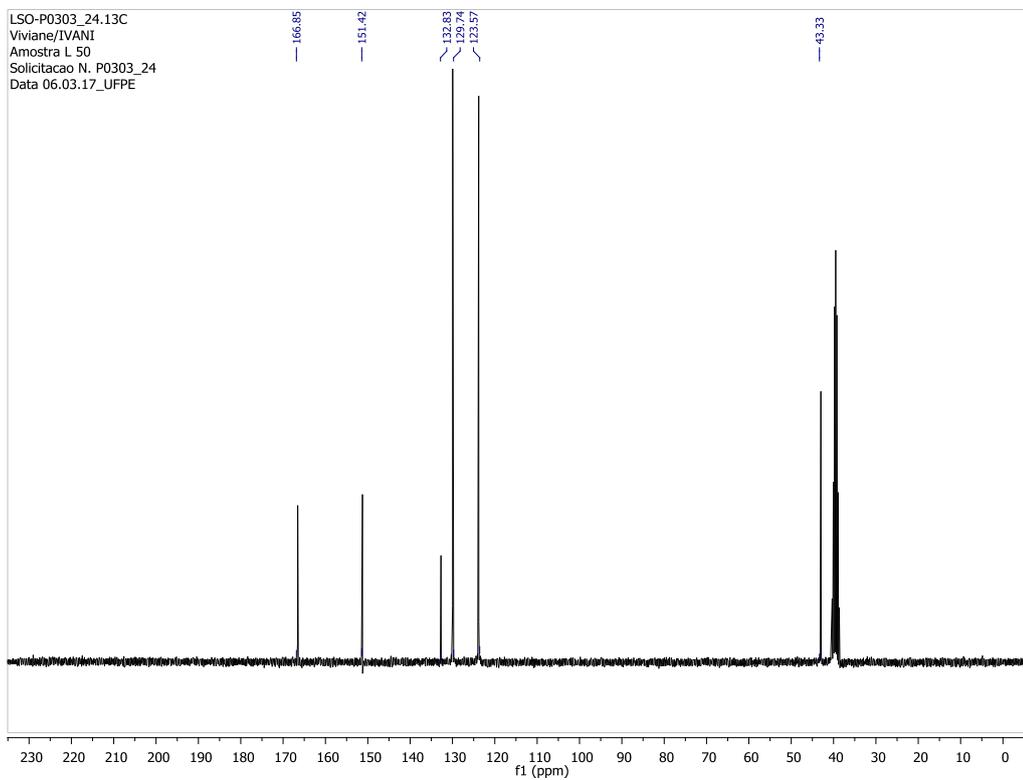


Figura A.10 – Espectro de RMN de ^{13}C do ácido 4-(metilsulfinil)benzoico (SO) em DMSO-d₆.