



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS**

**Síntese e Caracterização de Materiais Metal-Orgânicos
Baseados em Derivados Tiofênicos e Íons Európio (III)**

Alfredo Quirino de Abreu Neto

**RECIFE
2016**

ALFREDO QUIRINO DE ABREU NETO

**Síntese e Caracterização de Materiais Metal-Orgânicos Baseados em
Derivados Tiofênicos e Íons Európio (III)**

**Dissertação apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Ciência de
Materiais, da Universidade Federal de
Pernambuco, como requisito para a
obtenção do título de Mestre em
Ciência de Materiais.**

Orientadores:

Profa. Dra. Rosa Maria Souto Maior

Prof. Dr. Severino Alves Junior

**RECIFE
2016**

Catálogo na fonte
Bibliotecário Jefferson Luiz Alves Nazareno CRB 4-1758

A162s Abreu Neto, Alfredo Quirino de.
 Síntese e caracterização de materiais metal-orgânicos baseados em
 derivados tiofênicos e íons Európio (III) / Alfredo Quirino de Abreu Neto . –
 2016.
 74 f.: fig., tab.

 Orientadora: Rosa Maria Souto Maior.
 Co-orientador: Severino Alves Júnior.
 Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN.
 Ciência de materiais, Recife, 2016.
 Inclui referências e apêndice.

 1. Luminescência. 2. Európio (III) . 3. Polímeros de coordenação I.
 Souto Maior, Rosa Maria (Orientadora). II. Título.

 620.112 95 CDD (22. ed.) UFPE-FQ 2017-24

ALFREDO QUIRINO DE ABREU NETO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS METAL-ORGÂNICOS BASEADOS EM
DERIVADOS TIOFÊNICOS E ÍONS EURÓPIO (III)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Ciência de Materiais.

Aprovada em: 12/ 09/2016.

BANCA EXAMINADORA

Prof^o Severino Alves Júnior (Co-orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a Yeda Medeiros Bastos de Almeida (Examinadora Interna)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o Luiz Gonzaga de França Lopes (Examinador Externo)
Universidade Federal do Ceará

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho primeiramente a minha família que foi o meu exemplo de vida, da qual tive o privilégio de construir o meu caráter. Aos amigos que estavam sempre do meu lado me apoiando, dando força, aconselhando, sofrendo, sorrindo... Fazendo dessa passagem de vida mais um aprendizado, onde tive a oportunidade de sentir sentimentos adversos. Desse modo, pude aprender que nem tudo é tão fácil e que na vida é preciso mais do que dedicação. Mas, precisamos de uma mão amiga que possa nos socorrer com um abraço, com uma palavra de conforto ou com alguns conselhos, que nem sempre são aqueles que gostaríamos de ouvir. Não só dedico a todos, mas agradeço-os.

AGRADECIMENTOS

- Ao CETENE e ao departamento de química por disponibilizar sua infraestrutura.
- A equipe técnica pela realização dos ensaios.
- Aos professores que contribuíram dividindo seus conhecimentos. Em especial ao professor Júnior e a professora Rosa, por doarem seu tempo e ensinamentos.
- Agradeço a Talita Souza pela disponibilidade em me ajudar e pelos conselhos, pela colaboração na realização dos resultados computacionais. E a Leonis pelo tempo cedido e pela paciência, em me ajudar a concluir essa dissertação com suas correções e sugestões.
- Agradeço imensamente, a Rosely Queiroz, que mesmo sem a sua presença, pôde me ajudar a distância em muitos momentos. Dividindo todo seu conhecimento e esclarecendo todas as minhas dúvidas. Obrigado!!! A Márcia e Nathália por me ajudarem nessa caminhada e me incentivarem a concluir o Mestrado.
- Agradeço a professora Janaína por disponibilizar o seu laboratório e toda sua equipe. Em especial a Audrey e Rodolfo, que sempre me deram força, fazendo acreditar na minha capacidade. Desse modo, aprendi que independente do nosso trabalho e da sua importância, só nós sabemos o tempo e a dedicação que doamos para concluir.
- Agradeço a todos aqueles que me ajudaram de forma direta ou indireta e não foram mencionados.
- E por fim, a Deus por me dá força e paciência em não desistir nos momentos de dificuldades.

Resumo

Visando obter novos materiais luminescentes que se desenvolveu o presente trabalho, onde foram sintetizados e caracterizados seis compostos metal-orgânicos luminescentes via método hidrotérmico (80°C), empregando-se 0,065 mmol do íon Eu^{+3} e os ligantes ácido 2,5-tiofenodicarboxílico (TDC) e ácido 2-tiofeno acético (TAC) nas seguintes razões molares (TDC/TAC): 1:0 (A), 1:1 (B), 3:2 (C), 9:1 (D), 2:3 (E) e 1:9 (F). Os materiais luminescentes foram caracterizados por Espectroscopia no Infravermelho, Microscopia Eletrônica de Varredura, Difração de Raios X de Pó, Espectroscopia por Dispersão de Energia, Análise Elementar, Análise Termogravimétrica e Espectroscopia de Luminescência. Os estudos revelaram que a presença do ligante TAC nas estruturas, provocou uma modificação na morfologia do cristal para estruturas em lamelas, em relação ao sistema com 100% TDC cuja morfologia é romboédrica. Todas as amostras apresentam-se cristalinas e pela espectroscopia de emissão, exibiram as transições características do íon Eu^{3+} . Para elucidar as estruturas do ambiente ao redor do íon Eu^{3+} , foram realizados estudos computacionais, somente para os sistemas em que o espectro de luminescência indicava um único sítio para o íon európio (compostos A e B). Para ambos os casos o poliedro de coordenação que mais se aproximava da literatura era o $\text{OCappedSquareAntiprismo}$, o que possibilitou obter os diagramas dos níveis de energia, mostrando os prováveis canais para o mecanismos de transferência de energia intramolecular (TE) e retro-transferência (BT) entre o íon Eu^{3+} e os ligantes e vice-versa.

Palavras-chave: Európio (III). Luminescência. Composto de coordenação. Derivados tiofênicos.

Abstract

In order to obtain new materials with luminescent properties we have developed this work. Six metal-organic luminescent compounds (A-F) were synthesized via the hydrothermal method (80°C), using 0.065 mmol of Eu^{+3} and 2,5-thiophenedicarboxylic acid (TDC) and 2-thiophene acetic acid (TAC) in the molar ratios (TDC / TAC) 1:0 (A); 1: 1 (B); 3: 2 (C); 9: 1 (D); 2: 3 (E); and 1: 9 (F). The luminescent materials were characterized by Infrared Spectroscopy, Scanning Electron Microscopy, X-ray Powder Diffraction, Energy Dispersion Spectroscopy, Elemental Analysis, Thermogravimetric Analysis and Luminescence Spectroscopy. The studies revealed that the presence of the TAC ligand caused a change in the crystal morphology. The rhombohedral structure characteristic of the material containing exclusively the TDC ligand changed to lamella structures in the presence of TAC. All coordination materials were crystalline and exhibited the characteristic transitions for the Eu^{+3} ions in the emission spectra. For systems A and B the luminescence spectra indicated a single site for the Eu^{+3} ions. For these systems computational studies were undertaken to elucidate the structures around the Eu^{+3} ions. Diagrams of the energy levels, showing the possible mechanisms for intramolecular energy transfer (TE) and back-transfer (BT) between the metal ion and the ligands were obtained.

KEYWORDS: Europium (III). Luminescence. Coordination polymer. Thiophene-2,5-dicarboxylic acid. Thiophene-2-acetic acid.

Lista de Figuras

Figura 1 Esquema para formação da estrutura cúbica da MOF5.....	19
Figura 2 Representação dos possíveis modos de coordenação A) estrutura unidimensional (1D), ' E) e F) estrutura bidimensional (2D), B), C) e D) estrutura tridimensional (3D).....	20
Figura 3 Possíveis modos de coordenação para o TDC.....	21
Figura 4: Função de distribuição radial eletrônica dos 4f, 5s e 5p nos lantanídeos.	25
Figura 5 Representação esquemática das interações intra atômicas para o íon livre e na presença do campo ligante agindo sobre a configuração $4f^n$ para o íon lantanídeo.	26
Figura 6 Processo de conversão da luz ultravioleta em visível.....	27
Figura 7 Diagrama hipotetico dos mecanismos de transferência de energia.	28
Figura 8 Esquema gráfico das sínteses	35
Figura 9 Espectro de infravermelho do ácido 2-tiofeno acético realizado em estado sólido e temperatura ambiente.....	39
Figura 10 Espectro de infravermelho do ácido 2,5-Tiofeno dicarboxílico no estado sólido e temperatura ambiente	40
Figura 11 Espectros de infravermelho dos compostos coordenados A, B, C, D, E e F, e dos sais de sódio dos ligantes, SalTDC e SalTAC	41
Figura 12 Espectro de infravermelho do ligante ácido 2,5 tiofeno dicarboxílico e composto coordenado 1TDC:1TAC(B).	42
Figura 13Difratogramas de raio X de pó dos compostos coordenados A-F.	45
Figura 14 Caracterização microestrutural da amostra A (Eu100%TDC) imagem da visão por MEV com aumento de 4000 vezes para ambas imagens.	47
Figura 15 Caracterização microestrutural da amostra B (1TDC: 1TAC) imagem da visão por MEV com aumento de 400 vezes para amostra a esquerda e 4000 vezes para a mostra a direita.	47
Figura 16 Caracterização microestrutural da amostra C (3TDC: 2TAC) imagem da visão por MEV com aumento de 1800 vezes para amostra a esquerda e 4000 vezes para a mostra a direita.	47
Figura 17 Caracterização microestrutural da amostra D (9TDC: 1TAC) imagem da visão por MEV com aumento de 1000 vezes para amostra a esquerda e 1200 vezes para a mostra a direita.....	48

Figura 18 Caracterização microestrutural da amostra E (2TDC: 3TAC) imagem da visão por MEV com aumento de 1000 vezes para amostra a esquerda e 1200 vezes para a mostra a direita.....	48
Figura 19 Caracterização microestrutural da amostra F (1TDC: 9TAC) imagem da visão por MEV com aumento de 5000 vezes para amostra a esquerda e 500 vezes para a mostra a direita.	48
Figura 20 Espectro de excitação dos compostos A-F adquirido através do monitoramento da emissão em 615 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$).	50
Figura 21 Espectro de emissão das amostras A-F, utilizando excitação em 463nm	51
Figura 22 Espectros de excitação do composto B, monitorando a emissão em 612, 615 e 619 nm.....	52
Figura 23 Espectros de emissão dos compostos B (a) e D (b)	53
Figura 24 Curva TGA da decomposição térmica dos compostos (A-B) obtidas com uma razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 800°C	55
Figura 25 Estrutura sugerida a partir dos resultados experimentais, para a amostra A onde contém a presença de um único ligante (TDC), mostrando o ambiente de coordenação do íon Eu^{3+} e o respectivo poliedro de coordenação	58
Figura 26 Estrutura sugerida a partir dos resultados experimentais, para a amostra B na proporção de 1:1 (TDC/TAC), mostrando o ambiente de coordenação do íon Eu^{3+} e o respectivo poliedro de coordenação.....	58
Figura 27 Diagrama de nível de energia para Amostra A, mostrando os prováveis canais para o processo de transferência de energia.	59
Figura 28 Diagrama de nível de energia para Amostra B, mostrando os prováveis canais para o processo de transferência de energia.	72
Figura 29 Microanálise do cristal obtido por Espectroscopia de Raio X por Dispersão e Energia (EDS). Resultado obtido para amostra B.	73
Figura 30 Microanálise do cristal obtido por Espectroscopia de Raio X por Dispersão e Energia (EDS). Resultado obtido para amostra D.	74
Figura A 1 Espectros de emissão da amostra A	70
Figura A 2 Espectros de emissão da amostra C.....	70
Figura A 3 Espectros de emissão da amostra E.....	71

Figura A 4 Espectros de emissão da amostra F	71
--	----

Lista de Tabelas

Tabela 1 Proporção dos ligantes para 0,065mmol de $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ nas sínteses dos compostos complexos A-F.	35
Tabela 2 Valores referentes as transições espectroscópicas ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$; $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$; $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$; $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$; $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_5$) dos dados experimentais, utilizados no desenvolvimento do procedimento computacional.....	37
Tabela 3 Parâmetros de entrada utilizados no procedimento computacional: Tempo de vida (ms) e os parâmetros experimentais ' 2 e ' 4.....	37
Tabela 4 Valores referentes ao μ_{COOR} , μ_{SALTDC} , μ_{SALTAC} e sugestão dos respectivos modos de coordenação estimados para cada ligante.....	43
Tabela 5 Tempos de vida das amostras A e B. As amostras foram realizadas para o comprimento de excitação em 615nm.	54
Tabela 6 Resultados da análise elementar obtidos experimentalmente nas amostras (A-B)	55
Tabela 7 Percentual de decomposição obtidos das curvas do TGA para os compostos (A-B)	56
Tabela 8 Parâmetros de intensidade teóricos e experimental ' 2, ' 4, e ' 6, taxas de transferência de energia radiativas (A_{rad}) e não-radiativas (A_{nrad}) e eficiência quântica ('), referentes a amostra A.	57
Tabela 9 Parâmetros de intensidade teóricos e experimental ' 2, ' 4, e ' 6, taxas de transferência de energia radiativas (A_{rad}) e não-radiativas (A_{nrad}) e eficiência quântica ('), referentes a amostra B.	57
Tabela 10 Parâmetros de intensidade teóricos e experimental ' 2, ' 4, e ' 6, taxas de transferência de energia radiativas (A_{rad}) e não-radiativas (A_{nrad}) e eficiência quântica ('), referentes ao calculo de erro da amostra A.....	72
Tabela 11 Parâmetros de intensidade teóricos e experimental ' 2, ' 4, e ' 6, taxas de transferência de energia radiativas (A_{rad}) e não-radiativas (A_{nrad}) e eficiência quântica ('), referentes ao calculo de erro da amostra B.	73

Lista de Abreviaturas e Siglas

CHNS	Análise Elementar
DE	Dipolo Elétrico
DM	Dipolo Magnético
DRX	Difração de Raio ñX de Pó
EDS	Espectroscopia por Dispersão em Energia
Eu⁺³	Íon Európio
FT-IR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
Gd⁺³	Íon Gadolínio
La⁺³	Íon Lantânio
Ln⁺³	Íons Lantanídeos
Lu⁺³	Íon Lutécio
LUMPAC	LuminescencePackage
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MOF	Metal Organic Framework
MOPAC	Molecular Orbital Package
TAC	Ácido 2-Tiofeno Acético
TDC	Ácido 2,5-Tiofeno Dicarboxílico
TGA	Análise Termogravimétrica
SALTAC	Sal do Ácido 2-Tiofeno Acético
SALTDC	Sal do Ácido 2,5-Tiofeno Dicarboxílico

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	OBJETIVO GERAL.....	16
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	16
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	18
2.1	COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO	18
2.2	O LIGANTE E SUAS APLICAÇÕES.....	23
2.3	LANTANÍDEOS (Ln^{3+})	24
2.3.1	Influência do campo ligante nos níveis de energia dos íons lantanídeos...	25
2.3.2	Processos energéticos relacionados à luminescência de compostos contendo íons Ln^{3+}	27
2.3.3	O íon Eu^{+3}	29
2.4	MODELAGEM ESTUDO ESPECTROSCOPICO DAS PROPRIEDADES LUMINESCENTES DOS Ln^{3+}	30
3	METODOLOGIA.....	31
3.1	CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO.....	31
3.1.1	Difração de Raio X de Pó (DRX-pó)	31
3.1.2	Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR)	31
3.1.3	Análise química (CHNSO)	32
3.1.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Dispersão em Energia (EDS)	32
3.1.5	Análise Termogravimétrica (TGA).....	32
3.1.6	Espectroscopia de Luminescência	33
3.1.6.1	Espectro de emissão, excitação e tempo de vida	33
3.2	SÍNTESE DE CLORETO DE EURÓPIO	33
3.3	PREPARAÇÃO DOS SAIS DOS LIGANTES (salTDC e salTAC)	34
3.4	SÍNTESE DOS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO	34
3.5	MODELAGEM DAS PROPRIEDADES LUMINESCENTES DOS COMPOSTOS COORDENADOS	36
3.5.11°	Módulo: Otimização da geometria	36
3.5.22°	Módulo: Cálculos dos estados excitados.....	36

3.5.3	3ºMódulo: Cálculo das propriedades Espectroscópicas.....	37
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
4.1	CARACTERIZAÇÃODOS LIGANTES	38
4.2	ESTUDO DO COMPORTAMENTO ESPECTROSCÓPICO.....	40
4.3	DIFRAÇÃO DE RAO X (DRX)	45
4.4	ESPECTROSCOPIA DE RAO X POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDS)	46
4.5	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	47
4.6	ESPECTROSCOPIA DE LUMINESCÊNCIA	50
4.6.1	Medidas do tempo de vida.....	53
4.7	ANÁLISE QUÍMICA (CHNS).....	54
4.8	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	55
4.9	ABORDAGEM TEÓRICA	56
5	CONCLUSÃO	61
6	PERSPECTIVAS.....	62
	REFERENCIAS	63
	APENDICE A - RESULTADOS TEORICOS.....	70

1 INTRODUÇÃO

A combinação de componentes químicos, orgânicos e/ou inorgânicos, com propriedades distintas já é uma estratégia difundida para o desenvolvimento de novos materiais[1].Dentre eles estão *Metal Organic Frameworks*(MOFs), polímeros de coordenação, complexos e óclusters. As MOFs formam uma classe de materiais que vem sendo bastante estudada devido ao vasto campo de aplicações, que inclui, armazenamento e separação de gases[3],[4], purificação de ar[5], catálise heterogênea[6], sensores químicos[7], aplicações eletrônicas[8], aplicações na biomedicina[9], magnetismo[10], entre outras.

Esses novos materiais possuem multifuncionalidade e podem ser aplicados em diversas áreas tecnológicas, indo desde suas aplicações industriais à investigações relacionadas à saúde [11].Várias formas podem ser desenvolvidas para obtenção desses materiais, uma delas é a utilização de ligantes distintos em sua estrutura, o que pode se chamar de *mixedligand MOF*. Outra é utilização de mais de um íon metálico, que possuem propriedades luminescentes, dentre eles encontram-se os íons denominados de Lantanídeos (Ln^{3+}). Dentre os Ln^{3+} , o íon Eu^{3+} se destaca, devido às suas linhas de emissão bem definidas e emissão intensa na região vermelha do espectro eletromagnético. Suas propriedades luminescentes são vantajosas.

Contudo, para uma melhor eficiência da emissão de luz torna-se necessário a utilização de compostos orgânicos, pois os íons lantanídeos por si só não possuem alta absorvidade molar. Para resolver este problema, introduz-se ligantes orgânicos com elevada absorvidade molar e que transfiram eficientemente energia para o íon metálico, esse efeito é denominado de efeito antena[12].

Para que o efeito antena ocorra, normalmente se utilizam ligantes orgânicos com grupos funcionalizados. Esses grupos além de viabilizarem uma grande absorção da energia, produzem também diversos modos de coordenação com o íon metálico. Entre os mais diversos ligantes, encontram-se aqueles que possuem os grupos carboxílicos[10], que facilmente reagem com as Ln^{3+} . Foi com base em tais ligantes que o presente trabalho foi desenvolvido.

A literatura relata trabalhos utilizando o ácido 2,5-tiofenodicarboxílico(TDC) como um ligante no desenvolvimento de novas MOFs[15],devido principalmente,a sua estabilidade térmica[16]. Porém nenhum trabalho relaciona esse composto, com o ácido 2-tiofeno acético (TAC), mas sabe-se da possibilidade de obtenção de polímeros de coordenação com TAC, devido ao grupo carboxílico lateral[17]. Portanto, surgeuma nova alternativa de se obter novos materiais que possam atuar como dispositivos de menores dimensões e maior eficiência na luminescência, quando utilizados íons metálicos com propriedades luminescentes [18].

Neste contexto, esse trabalho motivou-nos a estudar aspropriedades espectroscópicas de novos materiais luminescentes com ligantes de tiofeno contendo íons Eu^{3+} , possibilitando realizar um estudo a partir da variação de concentrações molares entre os ligantes e o íon európio para preparação de materiais luminescentes.

1.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizarseis sistemas metal-orgânicos baseados em íons Eu^{3+} e mistura dos ligantes ácido2,5-tiofenodicarboxílico (TDC) e do ácido 2-tiofenoacético (TAC) em diferentes razões estequiométricas, empregando rota hidrotérmica, e analisar suas propriedades luminescentes. Os sistemas sintetizados serão denominados de compostos coordenados.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Determinar composição e relações estruturais através das técnicas de caracterização: Difração de Raios-X de Pó (DRX), Análise Química (CHNS), Análise Termogravimétrica (TGA), Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de

Fourier (FT-IR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia (EDS).

- ✓ Investigar as propriedades luminescentes dos materiais por espectrofluorimetria.
- ✓ Realizar cálculos teóricos das propriedades luminescentes dos materiais, para a obtenção do diagrama dos níveis de energia e os possíveis mecanismos de transferência de energia intramolecular (TE) e retro-transferência (BT).

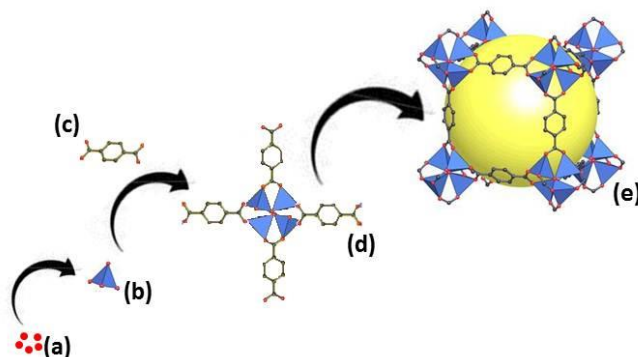
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO

Revolucionando a forma de pensar no século de XIX, em 1893, Alfred Werner, trouxe novos conceitos para química inorgânica, propondo que os íons metálicos se localizam no centro do complexo, com os ligantes orgânicos ao seu redor. A atração entre o metal e o ligante foi denominada de afinidade e as propriedades físicas e químicas poderiam ser determinadas pela natureza da ligação química e geometria dos ligantes[19]. Werner expandiu o conceito tradicional de valência proposto por Kekulé, que defendia a ideia, de que valência era característica do elemento e, portanto invariável. Iniciava-se assim a química de coordenação.

Muitos estudos ocorreram entre o século XIX e XX, e foi utilizando-se dos princípios propostos por Werner, que em 1999, o pesquisador Omar Yaghi desenvolveu a MOF-5 (Figura 1), e propôs o termo Metal Organic Framework. A MOF-5 é representada pela ligação de 4 tetraedros de ZnO_4 em um eixo em comum ligados por seis átomos do grupo carboxilato definindo uma (unidade de repetição secundária) SBU octaédrica unidos por anéis de benzeno. Essa configuração dá origem a uma estrutura cúbica onde os vértices formam octaedros ligados ao íon metálico e o grupo carboxilato, as arestas são os suportes de benzeno e no interior da estrutura cúbica encontra-se as vacâncias. (Figura 1). Desse modo foi desenvolvido um novo material poroso de alta estabilidade [20].

Figura 1 Esquema para formação da estrutura cúbica da MOF5.



(a) Zinco , (b) formação do tetraedro ZnO_4 (c) ligante dicarboxilato com anel de benzeno (d) expansão da SBU octaédrica para formação da MOF (e) estrutura cúbica que representa a MOF 5.

Fonte: Próprio autor

As MOFs formam estruturas estáveis e ordenadas que possuem elevada área de superfície, o que resulta em materiais estáveis cinética e termodinamicamente[21]. Resumidamente, as MOFs são o resultado da união de *clusters* (íon metálico) que atuam como articulações na estrutura e os ligantes orgânicos que são os *linkers*. A junção *clusters-linkers* forma uma matriz na sua forma mais elementar, o que resulta em fascinantes estruturas cristalográficas [20], [21].

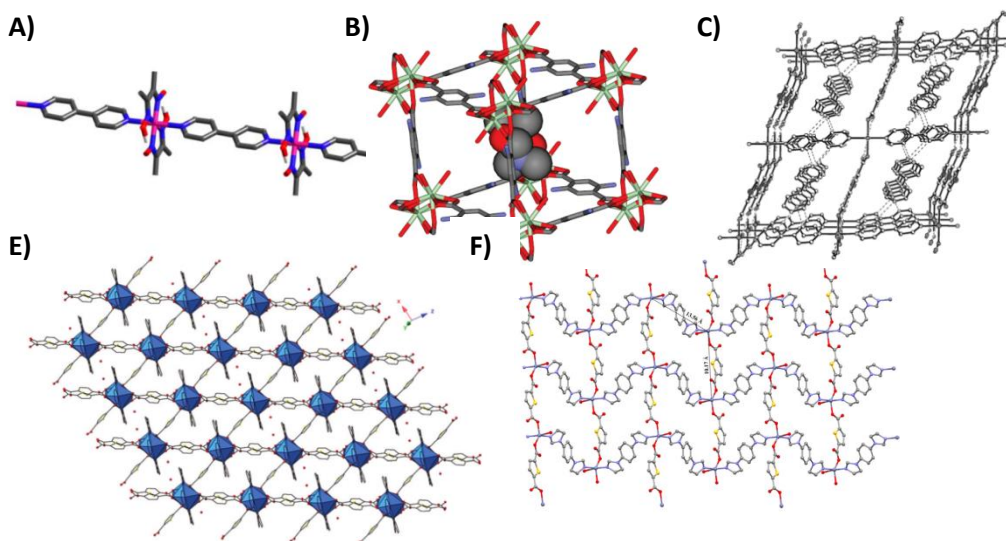
Devido à diversidade de aplicações, as MOFs são uma classe de novos materiais que vem atraindo a atenção, o que resultou no grande aumento no número de publicações voltadas para solucionar/melhorar problemáticas em torno da qualidade de vida[22]. Que inclui, as melhorias nas áreas industriais e concomitantemente a elas, existe a busca de soluções para melhorar as aplicações biomédicas, como o combate ao câncer e a aterosclerose, quando utilizadas como carreadores de fármacos[79]. Dentre as aplicações já estudadas encontram-se: armazenamento e separação de gases[3],[4], purificação de ar[5], catalise heterogênea[6], sensores químicos[7], aplicações eletrônicas[8], aplicações na biomedicina[9], magnetismo[10], entre outras. Esse é o resultado da grande diversidade de ligantes orgânicos existentes e da variedade de coordenação, o que possibilita desenvolver grande variedade de materiais.

Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada-IUPAC [23], para ser considerada uma MOF precisa-se atender os seguintes pré-requisitos: não é necessário que seja um material cristalino, mas sim, uma rede de coordenação com potenciais vazios para

potenciais aplicações e com estrutura bidimensional (2D) e/ou tridimensional-3D (Figura 2(b)). Contudo, essas estruturas juntamente com as estruturas unidimensionais (1D) são consideradas polímeros de coordenação[23]. Esses materiais são desenvolvidos variando diversos fatores que necessitam ser rigorosamente controlados, como: temperatura, pressão e estímulos externos (concentração dos ligantes, solventes utilizados entre outros).

A Figura 2 a seguir representa os possíveis modos de coordenação para os polímeros de coordenação, sugerido pela IUPAC.

Figura 2 Representação dos possíveis modos de coordenação A) estrutura unidimensional (1D), B) e F) estrutura bidimensional (2D), C) e D) estrutura tridimensional (3D)



Fonte: Referências[23], [24][25][26][27]

Diversos fatores influenciam na formação das estruturas cristalográficas, tais como temperatura, pressão, concentração dos ligantes e íons metálicos, taxa de resfriamento e pH [29], de forma a coordenar a interação do hospede-hospedeiro, dentre eles encontram-se as características do ligante como : (1) ângulo de formação, volume e quiralidade; (2) tendência do íon metálico ou agrupamento metálico ã disponibilidade do metal.. As sínteses das MOFö são relativamente simples, existindo diferentes rotas de obtenção, de forma a render diferentes características multifuncionais a essas estruturas. As principais rotas de síntese são: hidrotermal, solvotermal, síntese eletroquímica, síntese mecanoquímica, ultrassom, e à

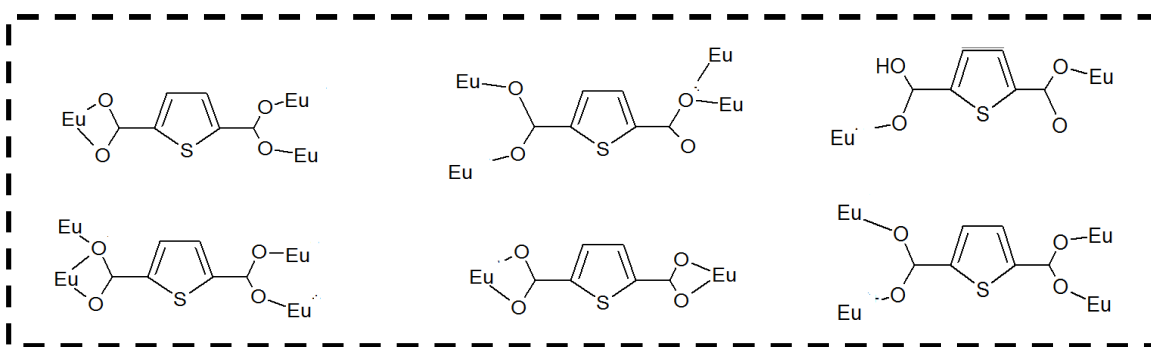
temperatura ambiente, [28] sendo as sínteses hidrotermais e solvotermiais as mais comuns, para obtenção das MOFs e polímeros de coordenação.[29][30].

Mas mesmo conhecendo esses fatores a grande maioria das reações, são realizadas na base da tentativa e erro, para encontrar as condições ideais de se obter um monocristal.

Para as MOFs é comum escolher-se como ligantes compostos orgânicos de estrutura rígida[31] e grupos funcionalizados, como os ácidos carboxílicos[32], que são os ligantes mais utilizados na síntese de MOFs, por formar ligações estáveis com o íon metálico [32]. Dentre eles destaca-se o ácido 2,5-tiofenodicarboxílico que é um ligante que pode ser utilizado como um sensibilizador cromóforo¹ e que por ser multicarboxilado, pode influenciar no comportamento de transferência de energia, assim com desempenhar um papel versátil para os diferentes íons lantanídeos por formar estruturas tridimensionais híbridas e apresentar diferentes modos de coordenação possibilitando uma grande variedade na cristalografia .[33],[25],[34]

A Figura 3 representa os possíveis modos de coordenação para o ácido 2,5-tiofenodicarboxílico (TDC).[35]

Figura 3 Possíveis modos de coordenação para o TDC



Fonte: referência [35]

Contudo, a criatividade humana ultrapassa diversas barreiras, e na tentativa de obter estruturas inovadoras com novas propriedades e com diferentes funcionalidades, iniciou-se uma nova tentativa, na qual, utiliza-se um número de íons ou ligantes distintos em uma

¹ Cromóforo – grupo dos átomos que produz absorção. Quando a radiação ultravioleta é absorvida, os núcleos determinam a força pela qual os elétrons se ligam e espaçamento da energia do estado fundamental para o excitado, sendo assim a energia de transição e o comprimento de onda da radiação. São propriedades dos átomos e não dos elétrons.[76]

mesma matriz.[36] Como consequência é possível observar a mudança nas propriedades fotoluminescentes e na orientação na rede de coordenação, decorrente da utilização dos ligantes diferentes em uma mesma rede cristalográfica. Esta estratégia se aplica a toda a classe de compostos de coordenação (complexos, polímeros de coordenação e MOFs). É em virtude da versatilidade na utilização dos diferentes ligantes que se pode atingir diferentes áreas na tecnologia.

Desse modo, diversas pesquisas são desenvolvidas com a finalidade de utilizar a mistura de ligantes na tentativa da elucidação de novos materiais. Essa tática já foi aplicada utilizando-se de complexos para o tratamento de doenças como o câncer de próstata e mama [37],[38]ou na estratégia do aumento das propriedades luminescentes dos materiais [39]. Pesquisas também já foram realizadas estudando o potencial das MOFs, e a nova tentativa de obtenção das *MixedMOFs*, diversos trabalhos publicados, onde pesquisadores aproveitaram dessa técnica para desenvolver novos materiais [24], [41]. Como ponto positivo, o modo de obtenção e caracterização desses materiais se assemelham aos dos *MetalsOrganics Frameworks*.

Na literatura é possível encontrar trabalhos utilizando-se dessa estratégia(a *Mixed MOF*), para melhorar as propriedades condutoras dos materiais. Como por exemplo a união das *MOFs* com materiais de carbono ou eletrodos de pasta de carbono feitos apartir do pó do grafite, onde a modificação na estrutura irá apresentar todas as propriedades benéficas e seletivas para aplicação eletroquímica.[42] Ou a utilização da *Mixed MOF* nos processos de sorção o que surge uma nova estratégia seletiva do dióxido de carbono (CO_2), nitrogênio (N_2) e metano (CH_4).[43]

2.2 O LIGANTE E SUAS APLICAÇÕES

Na literatura encontra-se diversos estudos que abordam a utilização do ácido 2,5-tiofeno dicarboxílico (TDC) para o desenvolvimento de novos materiais, temos como exemplo, o desenvolvimento de materiais com propriedades luminescentes, magnéticas e biestabilidade dielétrica. Existindo a possibilidade de desenvolver dispositivos eletrônicos de menores dimensões com propriedades luminescentes.

A aplicação do TDC com a biestabilidade dielétrica em *MOFs* foi estudada por Chen et al. (2013), onde os autores conseguiram desenvolver uma MOF monoclinica via método solvotermal e quando a amostra era imposta a um regime de baixa frequência a temperaturas elevadas a biestabilidade dielétrica era observada. Essa propriedade segundo os autores mostrava o potencial desses novos materiais em serem aplicados em sensores moleculares, interruptores, dispositivos de armazenamento de dados entre outros.[44] Os estudos revelam propriedades magnéticas e luminescentes quando está utilizando TDC em sua estrutura, desse modo é possível deter o conhecimento em diferentes campos da pesquisa científica e buscar novas aplicações, a cadeias poliméricas onde se utiliza o tiofeno como um espaçador nos materiais, vale ressaltar que as propriedades luminescentes desses novos materiais estão relacionadas com o íon metálico que está sendo utilizado.[35], [45].

É importante referenciar que apesar da utilização de diferentes elementos como *clusters* no processo de obtenção das *MOFs* são os lantanídeos que se destacam. Em virtude de suas propriedades espectroscópicas, existindo interesse na utilização do mesmo, decorrente das vantagens inerentes ao Ln^{+3} , como: longos tempos de vida, banda de emissão finas e bem definidas. O que destaca o interesse na utilização desses novos materiais em diversas aplicações, como exemplo dispositivos eletroluminescentes, biomarcadores luminescentes, sensores luminescentes e ópticos entre outras [46]. Uma outra vantagem na utilização desses materiais está no alto número de coordenação, entre 6 e 12, e na geometria de coordenação em torno do íon, o que favorece a obtenção de novas geometrias cristalográficas, inerente a variedade da estereoquímica que esses materiais apresentam, o que causa dissimetrias nos centros metálicos.[47]

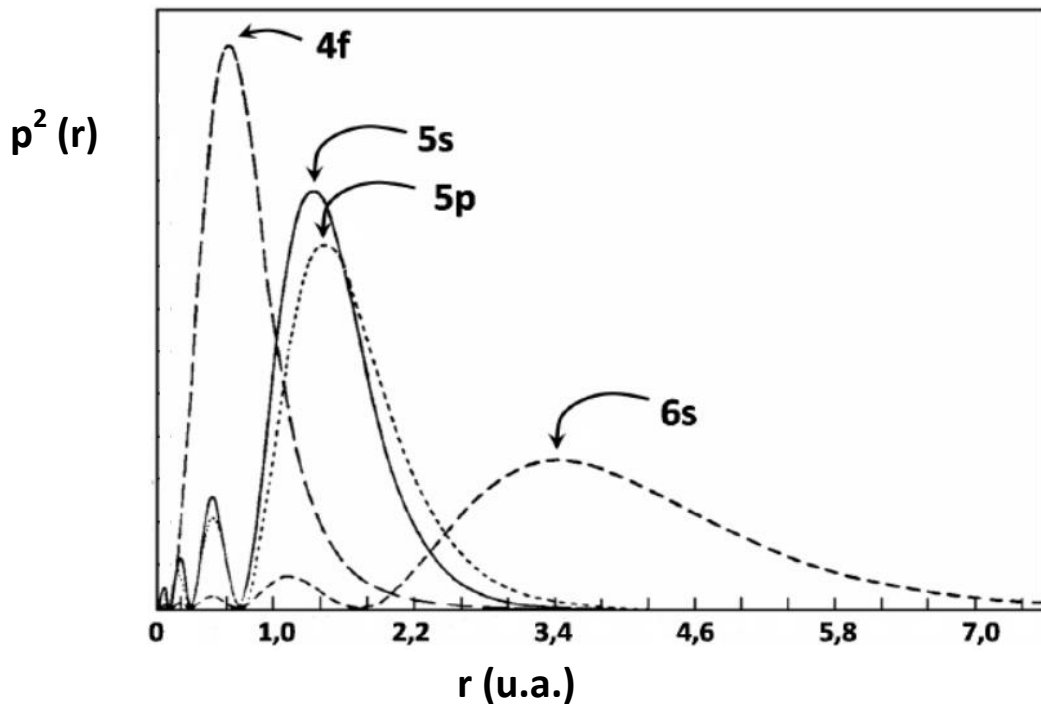
2.3 LANTANÍDEOS (Ln^{3+})

Os lantanídeos são elementos químicos representados pela família 4f da tabela periódica, uma série que vai do lantânio ao lutécio, onde seus íon possuem características singulares[48] como: luminescência, propriedades magnéticas, altos números de coordenação, tipicamente 8 e 9, e formação de complexos de alta estabilidade.[49]

Os íons lantanídeos trivalentes apresentam configuração eletrônica $[\text{Xe}] 4f^n$, em que n assume valores de (0, 1, 2, 3 ... 14). Os lantanídeos normalmente apresentam estado de oxidação +3, mais em alguns casos podem apresentar estados de oxidação +2 e +4, como é o caso do európio e dotérbio, respectivamente.

As propriedades dos íons lantanídeos estão intimamente ligadas ao semipreenchimento da sub-camada 4f que possui extensão radial inferior as camadas 5s e 5p (ver Figura 4), o que ocasiona o efeito de blindagem e, conseqüentemente, faz com que estes elétrons sejam protegidos e sofram pouca interação com o campo ligante, sendo considerada insensível à mudança do ambiente químico. Entretanto, a propriedade de luminescência não é observada para todos os íons lantanídeos, aqueles que apresentam a subcamada 4f vazia ou completamente preenchida não apresentam luminescência, como é o caso do La^{3+} e Lu^{3+} . Um outro caso, é quando o nível de mais baixa energia do íon metálico encontra-se muito mais elevado do que o primeiro estado excitado da grande maioria dos ligantes, o que não ocasiona a população energética, isso ocorre com o íon Gd^{3+} , uma vez que seu nível de energia mais baixo ($^6\text{P}_{7/2}$) encontra-se em $\sim 32000 \text{ cm}^{-1}$. Por esse motivo o íon gadolínio é utilizado para se determinar a posição do nível tripleto do ligante, devido não ocorrer transferência de energia entre o (ligante-íon metálico), o que ocasiona a observação da fosforescência do ligante[50].

Figura 4: Função de distribuição radial eletrônica dos 4f, 5s e 5p nos lantanídeos.



Fonte: Referência [77]

2.3.1 Influência do campo ligante nos níveis de energia dos íons lantanídeos

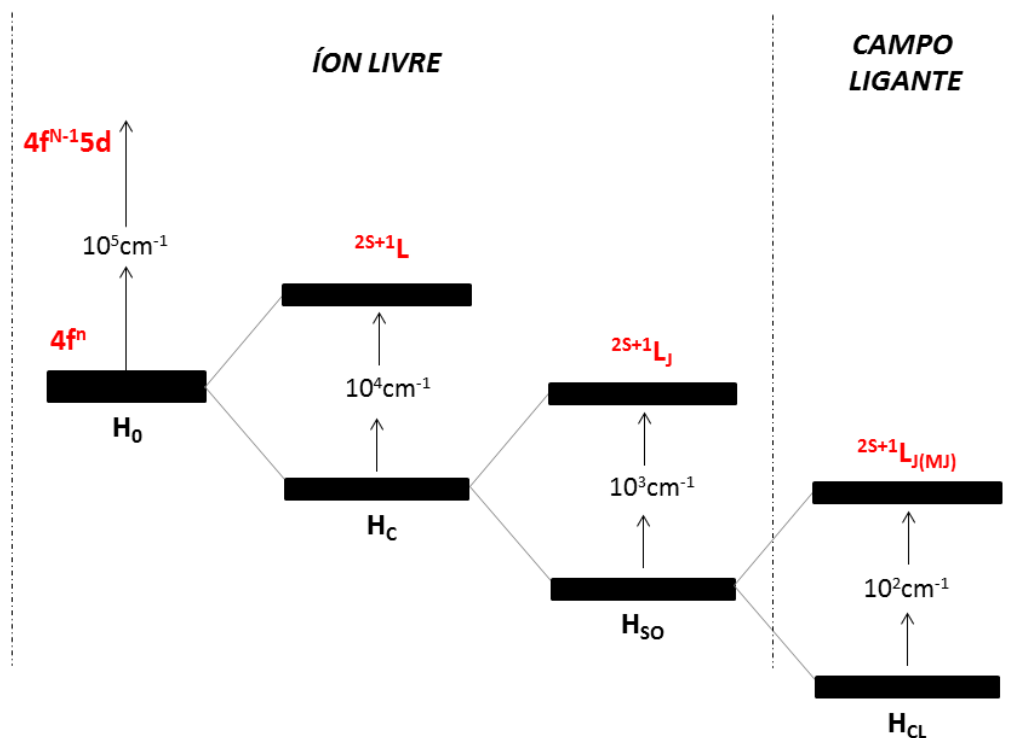
As configurações $4f^n$ dos íons lantanídeos geram uma grande quantidade de níveis eletrônicos representados por termos espectroscópicos $^{2s+1}L_J$, em que $2s+1$ representa a multiplicidade de spin, s representa o número quântico de momento angular de spin total, L é o número quântico de momento angular orbital total e J é o número quântico de momento angular total ($J = L + S$) [51].

Em uma menor magnitude devido à blindagem dos orbitais 4f (Figura 4), o efeito do campo ligante promove a separação (ou quebra de degenerescência) dos níveis de energia com separação da ordem de 100cm^{-1} . A remoção da degenerescência ocorre devido às interações intra-atômicas, para o íon livre numa simetria esférica: interação do campo central (H_0), repulsão intereletrônica coulombiana (H_C) e interação spin-orbita (H_{SO}). Juntas, essas interações compõem um hamiltoniano para o íon livre e descrevem a distribuição energética dos elétrons e seus respectivos níveis de energia.

Na presença de um campo ligante, a simetria esferossimétrica dos íons Ln^{3+} é quebrada e o efeito do campo criado pelos ligantes, sobre os elétrons 4f, passa a atuar, com magnitude da ordem de 10^2 cm^{-1} . Como resultado desta interação, verifica-se a remoção parcialmente da degenerescência dos estados $2J+1$, o que gera o que chamamos de efeito Stark. Na figura 5 encontra-se o esquema das interações do íon livre na presença do campo ligante.

O efeito Stark é responsável não só pela mudança na simetria do íon Ln^{3+} , como também pela mistura de números quânticos M_J ocasionando o fenômeno conhecido como mistura dos J 's. Até então, as transições eletrônicas entre os estados f-f eram proibidas pela regra da paridade (regra de *Laporte*). Entretanto, a presença do campo ligante ocasiona a modificação da simetria do íon, fazendo com que os níveis não tenham mais paridade bem definida, quando não existe centro de inversão, fazendo com que as regras de seleção tornem-se menos restritivas.

Figura 5 Representação esquemática das interações intra atômicas para o íon livre e na presença do campo ligante agindo sobre a configuração $4f^n$ para o íon lantanídeo.

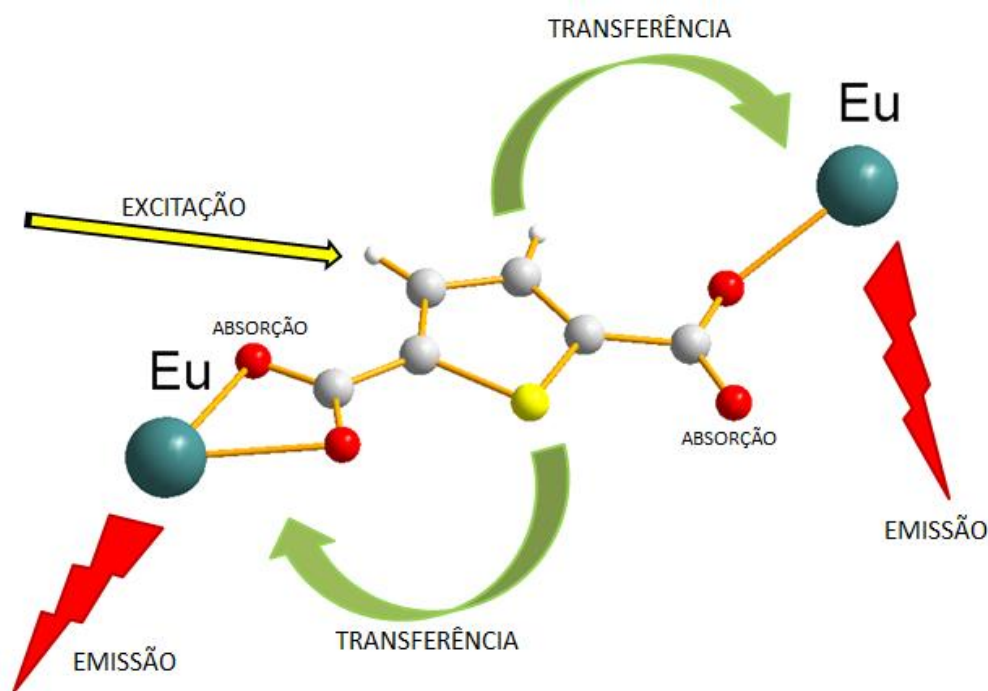


Fonte: próprio autor

2.3.2 Processos energéticos relacionados à luminescência de compostos contendo íons Ln^{3+}

É devido à baixa absorvidade molar, que tem como consequência uma baixa luminescência, que foram propostas por Weissman[52] novas rotas de excitação do íon metálico; para se obter altas taxas de emissão a partir dos íons Ln^{3+} . Uma alternativa é a utilização de ligantes orgânicos para absorver energia e, por sua vez, transferir esta energia absorvida para os íons lantanídeos que posteriormente emitem a luz. Esse efeito é denominado de efeito antena (Figura 66), e a cor de fotoluminescência apresentada pelo material, depende da natureza do íon lantanídeo utilizado.[53]

Figura 66 Processo de conversão da luz ultravioleta em visível

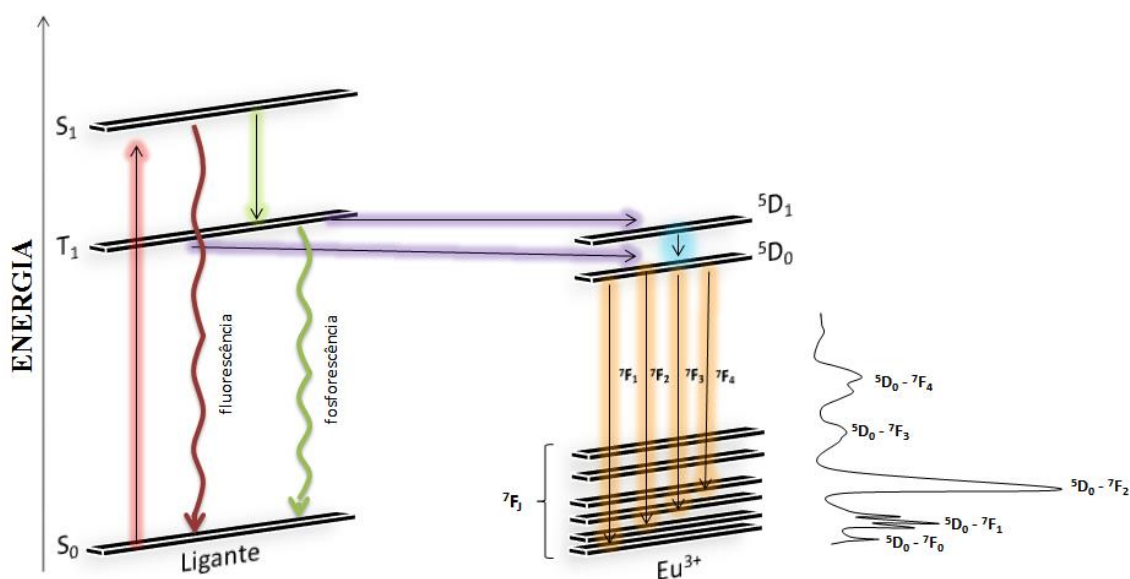


Fonte: próprio autor

Luminescência é o processo de emissão de luz, que pode ser descrito por dois diferentes mecanismos: Fluorescência, que consiste no processo de decaimento radiativo envolvendo dois estados eletrônicos com mesma multiplicidade de spin, e fosforescência, que envolve dois estados eletrônicos com multiplicidades de spin diferente. O processo energético envolvendo a luminescência de compostos metal-orgânicos contendo íons Ln^{3+} , pode ser representado por um diagrama de níveis de energia, conhecido como diagrama de

Jablonski(Figura 7).A primeira etapa refere-se à absorção de energia pelos ligantes,correspondendo à transição do estado eletrônico fundamental(S_0) para o estado excitado S_1 .

Figura 7 Diagrama hipotetico dos mecanismos de transferência de energia.



Fonte: próprio autor

Após a absorção de energia, o estado excitado (S_1) do ligante pode ser desativado segundo os processos de conversão de energia a seguir: i) desativação radiativa para o estado eletrônico fundamental ($S_1 \rightarrow S_0$).ii) Desativação não-radiativa para o estado fundamental ou para o estado eletrônico excitado T_1 (cruzamento intersistemas), que por sua vez pode ser desativado de duas formas: radiativa, para o estado fundamental ($T_1 \rightarrow S_0$), chamada de fosforescência, ou não-radiativa, com a transferência da energia da excitação para o íon Eu^{3+} . Este processo de conversão de energia em cascata, a partir do ligante, e terminando na sensibilização do íon Eu^{3+} é chamado de efeito antena e permite a obtenção de materiais baseados em íons Ln^{3+} com maiores rendimentos quânticos e intensidade de emissão[12], [54]. A eficiência no processo de sensibilização dos íons Ln^{3+} é diretamente dependente do balanço entre a incidência de processos de desativação radiativos e não-radiativos (acoplamento vibrônico e fônons) e, dessa forma, tornam a escolha do ligante um passo chave no design de materiais com alta eficiência fotoluminescente.

2.3.3 O íon Eu^{3+}

O íon európio é o único que pode ser utilizado como sonda espectroscópica, devido ao fato do estado fundamental $^7\text{F}_0$ e do estado excitado $^5\text{D}_0$ serem degenerados e não serem divididos pelo efeito do campo ligante, permitindo obter-se informações a respeito do poliedro de coordenação do íon. Essas características fazem com que, a partir dos espectros de absorção e emissão do íon Eu^{3+} , obtenham-se mais informações que para os demais íons Ln^{3+} .

Dessa forma, se utiliza o íon Eu^{3+} em diversas classes de materiais para a elucidação da simetria ao redor do íon, uma vez que, a multiplicidade máxima de cada nível emissor não pode ser ultrapassada, fazendo com que cada simetria apresente um conjunto de linhas típico. Quando observada, transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ apresenta-se como uma ferramenta importante pois sugere que o íon Eu^{3+} pode estar inserido em um ambiente com simetria local igual a C_s , C_1 , C_n ou C_{nv} , em que n é um número inteiro e diferente de 1. Pelo fato dos níveis $^5\text{D}_0$ e $^7\text{F}_0$ apresentarem multiplicidade máxima igual a 1, ou seja, serem degenerados, espera-se obter apenas uma banda simétrica de absorção ou emissão correspondendo à uma transição eletrônica entre estes níveis. A observação de mais de uma banda, ou de uma banda assimétrica, indica que no material existe mais de um ambiente químico para o íon Eu^{3+} .

A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ é conhecida como hipersensível, pois sofre grandes alterações no seu perfil espectral com a mudança de simetria local do íon, e na grande maioria dos compostos apresenta-se como principal responsável pela emissão de luz vermelha dos materiais contendo íon Eu^{3+} . [55] É decorrente dessas vantagens que existe uma grande quantidade de estudos utilizando o íon Eu^{3+} como sonda estrutural, biomarcadores luminescente, lasers e outros.

2.4 MODELAGEM ESTUDO ESPECTROSCOPICO DAS PROPRIEDADES LUMINESCENTES DOS Ln^{3+}

Além dos estudos experimentais, estudos teóricos são desenvolvidos com a finalidade de elucidar possíveis geometrias dos ligantes em torno dos íons Ln^{3+} e os aspectos decorrentes à luminescência de sistemas coordenados com íons Ln^{3+} [46]. Diversos estudos já se beneficiam dessas vantagens para obter explicações do comportamento espectroscópicos dos diferentes materiais[56-57].Dentre os programas computacionais utilizados, se destaca o LUMPAC, que realiza um estudo teórico da luminescência em sistemas contendo íons lantanídeos[58].Dessa forma à abordagem teórica concomitante aos métodos semiempíricos que atuam na compreensão do mecanismo de transferência de energia, que estão baseados na interações das transições 4f-4f,[59]ñ[62] possibilita desenvolver a construção do diagrama de Jablonski dos sistemas estudados. Para tal fim, é utilizada ferramentas específicas que auxiliam na obtenção desses resultados como o MOPACque atua na otimização da geometriacom a contribuição de métodos semiempíricos,como exemplo: RM1,PM3 e PM7[63]e no estudo da energia dos estados excitados (singleto e tripleto)que é realizado a partir do software (INDO/S-CIS ORCA)[64].

Dessa forma é provável encontrar explicações para os questionamentos referentes aos resultados experimentais,a respeito do comportamento das taxas não-radiativas(A_{nrad}) e radiativas(A_{rad}), explicações para os tempos de vida (curtos ou longos), sobre o rendimento quântico,possíveis mecanismos de transferência de energia intramolecular (TE) e retro-transferência (BT), dentre outros.

3 METODOLOGIA

Todos reagentes de grau analítico foram adquiridos comercialmente: ácido 2,5-tiofeno dicarboxílico (Sigma-Aldrich, 99%), ácido 2-tiofeno acético (Sigma-Aldrich, 98%), óxido de európio (Sigma-Aldrich, 99,9%), exceto o $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ obtido como descrito na seção 3.2.

Após cada reação os reatores utilizados para as sínteses foram limpos adicionando 5mL de ácido nítrico a 10% durante 24h/100°C e posteriormente adicionava-se 5mL de água deionizada durante 24h/100°C. Foram realizadas 6 repetições para cada amostra.

3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO

3.1.1 Difração de Raio X de Pó (DRX-pó)

Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro de Raio-X Bruker, modelo D8 Advance com uma fonte de cobre ($K\alpha = 1,54 \text{ \AA}$), incremento de $0,02^\circ$, tempo de aquisição de 1 segundo, velocidade de varredura $0,02^\circ/\text{min}$ e janela angular de (2°) de $5^\circ - 40^\circ$. As amostras foram previamente maceradas e secas a vácuo durante 3 dias. Análises foram realizadas no Centro de Tecnologia Estratégicas do Nordeste (CETENE-PE).

3.1.2 Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho, foram obtidos em um espectrofotômetro de FT-IR, marca Bruker, modelo Vertex 70, laser 1064 nm, na temperatura ambiente, no intervalo de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , utilizando pastilhas de KBr. As amostras foram analisadas no Centro de Tecnologia Estratégicas do Nordeste (CETENE-PE).

3.1.3 Análise química (CHNSO)

As análises elementares, CHNS, foram obtidas em equipamento modelo EA 1110 da Carlo ErbaInstrument, onde o gás de arraste foi o hélio. Os resultados foram obtidos na central analítica da Universidade Federal de Pernambuco.

3.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Dispersão em Energia (EDS)

Uma pequena quantidade de amostra previamente seca a vácuo foi fixada a uma fita de carbono dupla face sobre *stub*, posteriormente as amostras foram revestidas por uma pequena película de ouro de 15 nm de espessura. O metalizador utilizado é o modelo SC701 marcaSanyoe o microscópio utilizado foi Shimadzu SS-550. Espectroscopia por dispersão em energia foi realizada acoplada ao (MEV).As análises foram realizadas na Central Analítica do Departamento de Química Fundamental-UFPE.

3.1.5 Análise Termogravimétrica (TGA)

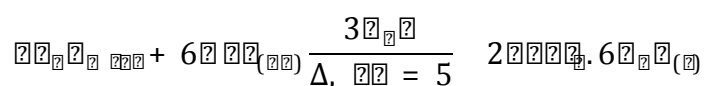
As análises foram realizadas utilizando 10mg das amostras, previamente secas a vácuo, sob atmosfera inerte de nitrogênio (50 mL/min), em uma faixa de temperatura variando entre 35 °C a 800°C com taxa de aquecimento de 10°C/min. As análises foram realizadas na Universidade Federal de Pernambuco, no Departamento de Química Fundamental.

3.1.6 Espectroscopia de Luminescência

3.1.6.1 Espectro de Emissão, Espectro de Excitação e Tempo de vida

As medidas de fluorescência foram realizadas em um espectrofluorímetro HORIBA Jobin Yvon, FluoroLog, modelo Fluorolog- 3ISA. Os resultados foram coletados em amostras no estado sólido, onde se adicionou o material a ser analisado em uma fita de carbono dupla face, e os dados foram coletados em um ângulo de 60°. As medidas foram realizadas utilizando intervalos de 240-600 nm para os espectros de excitação e de 400-720 nm para os espectros de emissão. As fendas utilizadas foram de 3 nm para excitação e 1 nm para emissão. As análises foram realizadas na Universidade Federal de Pernambuco no Departamento de Química Fundamental - Laboratório de Terras Raras.

3.2 SÍNTESE DE CLORETO DE EURÓPIO



Em um béquer (50mL) adicionou 10mL de água deionizada e 0,5g Eu_2O_3 , em seguida adicionou-se ácido clorídrico p.a lentamente até que a solução passasse de turva a transparente. O béquer foi aquecido em uma chapa a 100°C sob agitação, deixando a água evaporar e adicionando sucessivamente pequenas volumes de água até atingir o pH 5 da solução. Quando a solução chegou no pH correto todo o solvente foi evaporado e o sal, $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, foi recolhido e armazenado em ambiente livre de umidade.

3.3 PREPARAÇÃO DOS SAIS DOS LIGANTES (salTDC e salTAC)

Em um béquer de 100 mL foram adicionados 0,5g (2,9mmol) de TDC, 5 mL de água deionizada e 2,9mL (2,9mmol) de solução 1M de NaOH em água. Com auxílio de uma barra magnética agitou-se a solução a uma temperatura constante de 105 °C. O pH da solução foi medido constantemente alternando com a adição de água deionizada até que a solução se encontrasse com o pH entre 6-6,5, quando atingiu o valor de pH ideal, deixou evaporar todo o solvente. O sólido formado foi seco sob vácuo por 3 dias. O sal formado (salTDC e salTAC) foi caracterizado por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR). O mesmo procedimento foi utilizado para a obtenção do sal do TAC.

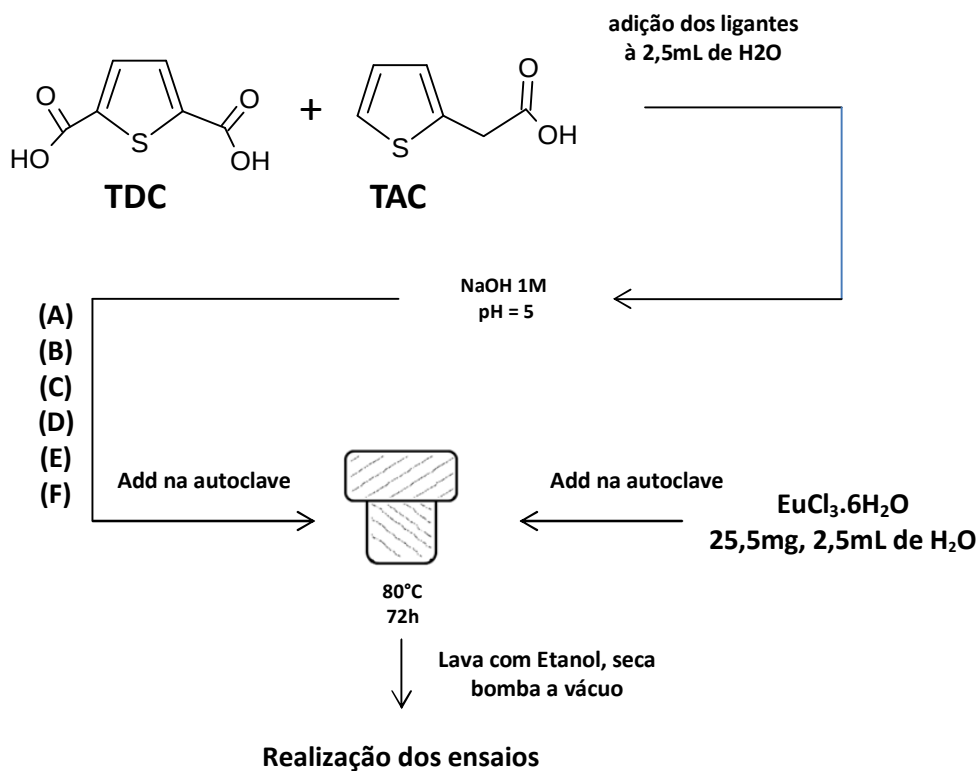
3.4 SÍNTESE DOS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO

Todos os compostos de coordenação obtidos nesse trabalho foram sintetizados por via hidrotermal em um reator de teflon (25mL) a 80 °C e sob pressão de 1 atm. Ao sal dos ligantes (quantidade mostrada na Tabela 1), dissolvido em 2,5 mL de água deionizada, adicionou-se solução de NaOH 1M, até atingir-se pH 5. Em seguida foram adicionados mais 2,5 mL de água e 0,065mmol de $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. As reações foram aquecidas durante 72 horas em estufa automática com taxa de aquecimento 10°C/min com temperatura máxima de 80°C para todas as amostras e taxa de resfriamento de 5°C/min.

Tabela 1 Proporção dos ligantes para 0,065 mmol de $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ nas sínteses dos compostos complexos A-F.s

Ensaio	Quantidade em mmol dos ligantes
Amostra A	0,20 mmol de ácido 2,5-tiofenodicarboxílico
Amostra B	0,10 mmol de ácido 2,5-tiofenodicarboxílico + 0,10 mmol de ácido 2-tiofeno acético
Amostra C	0,15 mmol de ácido 2,5-tiofenodicarboxílico + 0,10 mmol de ácido 2-tiofeno acético
Amostra D	0,27 mmol de ácido 2,5-tiofenodicarboxílico + 0,03 mmol de ácido 2-tiofeno acético
Amostra E	0,10 mmol de ácido 2,5-tiofenodicarboxílico + 0,15 mmol de ácido 2-tiofeno acético
Amostra F	0,03 mmol de ácido 2,5-tiofenodicarboxílico + 0,27 mmol de ácido 2-tiofeno acético

Figura 8 Esquema gráfico das sínteses



3.5 MODELAGEM DAS PROPRIEDADES LUMINESCENTES DOS COMPOSTOS COORDENADOS

Para realização da modelagem das propriedades luminescentes, utilizou-se os resultados dos ensaios experimentais, com a finalidade de propor uma geometria (poliedro de coordenação) que melhor se adequa-se aos resultados experimentais quando comparados ao estudo teórico; esses resultados estão descritos nas tabelas 8 e 9. A abordagem teórica foi realizada utilizando os programas LUMPAC[58], INDO/S-CIS ORCA e MOPAC[63], seguindo três procedimentos, representados em módulos.

3.5.1 1º Módulo: Otimização da geometria

Os métodos de otimização utilizados foram os modelos semiempíricos RM1, PM3 e PM7, na presença e na ausência do cloro na primeira esfera de coordenação do európio, obtendo-se resultados distintos para cada geometria.

3.5.2 2º Módulo: Cálculos dos estados excitados

Os resultados das energias dos estados excitados singletos (S1) e tripletos (T1) foram obtidos utilizando-se o módulo INDO/S-CIS ORCA, a partir da geometria otimizada que melhor se adequou aos resultados experimentais. Nesse módulo foi modificada a janela de excitação, devido à natureza do ligante com anéis de tiofeno. Como reportado na literatura,[72] o cálculo fica subestimado perante o número de orbitais. Foi utilizada uma aproximação 5x5.

3.5.3 3º Módulo: Cálculo das propriedades Espectroscópicas

Os decaimentos radioativos e não radiativos, as eficiências de emissão foram determinadas pela metodologia de Judd-Ofelt[65], [66], e pelo modelo de Malta[56], utilizando-se o LUMPAC. Nesta etapa os dados de entrada dependiam da estrutura a qual os cálculos estavam sendo realizados, onde foram empregados os tempos de vida analisados via fotoluminescência, contudo, as amostras apresentaram diferentes tempos de vida e parâmetros de intensidade (τ_2 , τ_4), e os mesmos valores para as taxas de transição. Os resultados estão dispostos na Tabela 2 e na Tabela 3. Os dados de entrada utilizados foram índice de refração 1,500 e offset incremento 15. Desse modo foram obtidos os cálculos teóricos para os parâmetros de intensidade das diferentes estruturas otimizadas.

Tabela 2 Valores referentes as transições espectroscópicas ($^5D_0 \rightarrow ^7F_0$; $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$; $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$; $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$; $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_5$) dos dados experimentais, utilizados no desenvolvimento do procedimento computacional

Transições	$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	$^5D_0 \rightarrow ^7F_5$
Faixa das transições	585.- 588.75	593.0- 598.75	610.- 623	645.- 652.	681.- 684	690-693

Tabela 3 Parâmetros de entrada utilizados no procedimento computacional: Tempo de vida (ms) e os parâmetros experimentais τ_2 e τ_4 .

Estrutura	Tempo de vida (ms)	$\tau_2 (10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\tau_4 (10^{-20} \text{ cm}^2)$
A	0,238	11,07	6,94
B	0,280	11,66	6,94
C	0,272	12,64	6,97
D	0,280	9,46	0,97
E	0,281	12,05	6,78
F	0,281	11,29	6,27

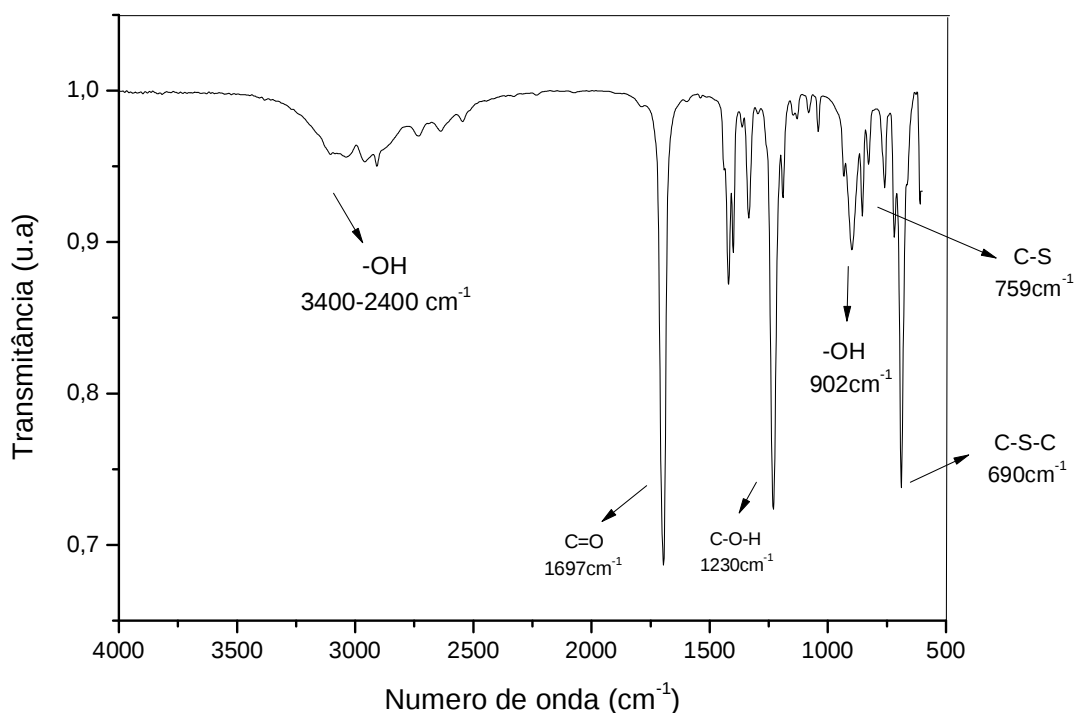
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os materiais obtidos neste trabalho foram sintetizados utilizando a técnica hidrotermal, essa metodologia foi utilizada devido à otimização do tempo de reação. A temperatura é um fator determinante, uma vez que, em temperaturas mais elevadas, superiores a 100°C quando adicionado o TAC, observava-se a decomposição do produto (o mesmo apresentava-se preto). Todavia, existe relato na literatura [78] que indica a temperatura de 80°C para o processo de polimerização do TDC, essa foi a mesma temperatura utilizada neste trabalho, o que motivou essa escolha. Todos os cristais obtidos luminescem na cor vermelha, característica do íon Eu^{3+} , o que indica que o metal encontra-se presente nas amostras.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS LIGANTES

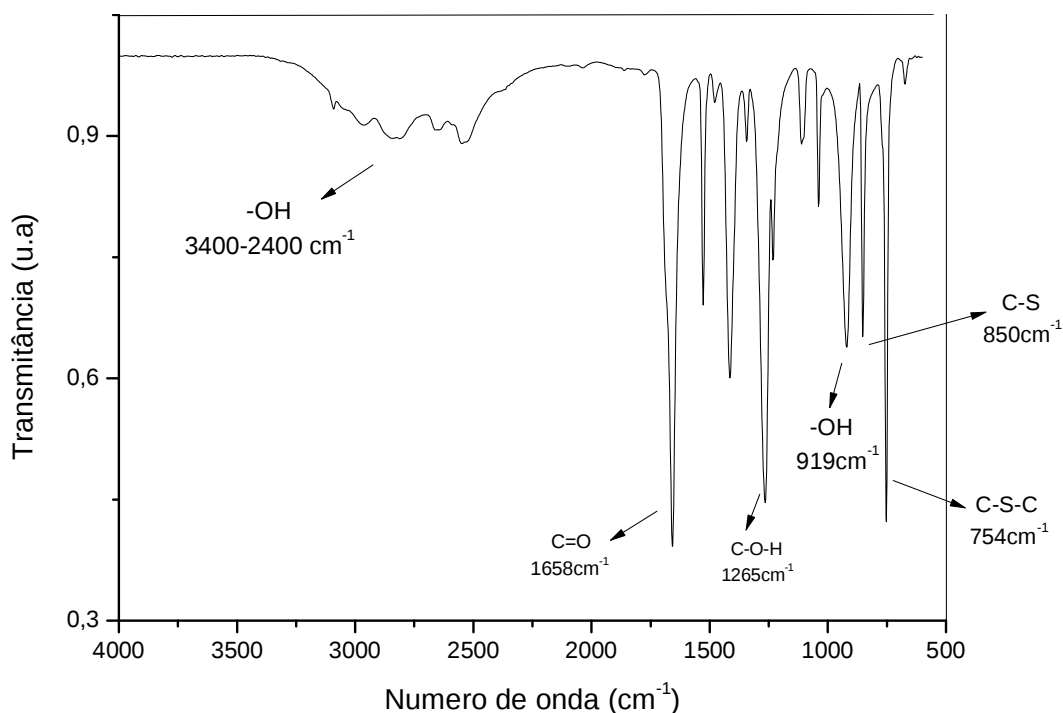
A caracterização por espectroscopia no infravermelho do ácido 2-tiofenoacético (Figura 9) e do ácido 2,5-tiofenodicarboxílico (Figura 10) foi realizada para atribuir os principais estiramentos aos grupos funcionais dos ligantes. A partir dessas atribuições foi possível, posteriormente, fazer um estudo do comportamento dos compostos quando os compostos estão coordenados com o íon metálico Eu^{3+} .

Figura 9 Espectro de infravermelho do ácido 2-tiofeno acético realizado em estado sólido e temperatura ambiente



O espectro da Figura 9 apresenta uma banda larga e de baixa intensidade na região de 3400-2400 cm⁻¹, referente ao estiramento O-H do grupo carboxílico, também é possível observar para a ligação O-H, o estiramento fora do plano em 902 cm⁻¹ [67]. O espectro revela uma banda estreita e intensa em 1697 cm⁻¹, que representa uma vibração do estiramento C=O do ácido carboxílico [67]. Ainda para o grupo carboxílico observa-se o estiramento da ligação C-O em 1230 cm⁻¹. Observa-se ainda uma banda de alta intensidade em 690 cm⁻¹ devida ao estiramento C-S-C e em 759 cm⁻¹ associada ao estiramento C-S [67].

Figura 10 Espectro de infravermelho do ácido 2,5-Tiofeno dicarboxílico no estado sólido e temperatura ambiente .

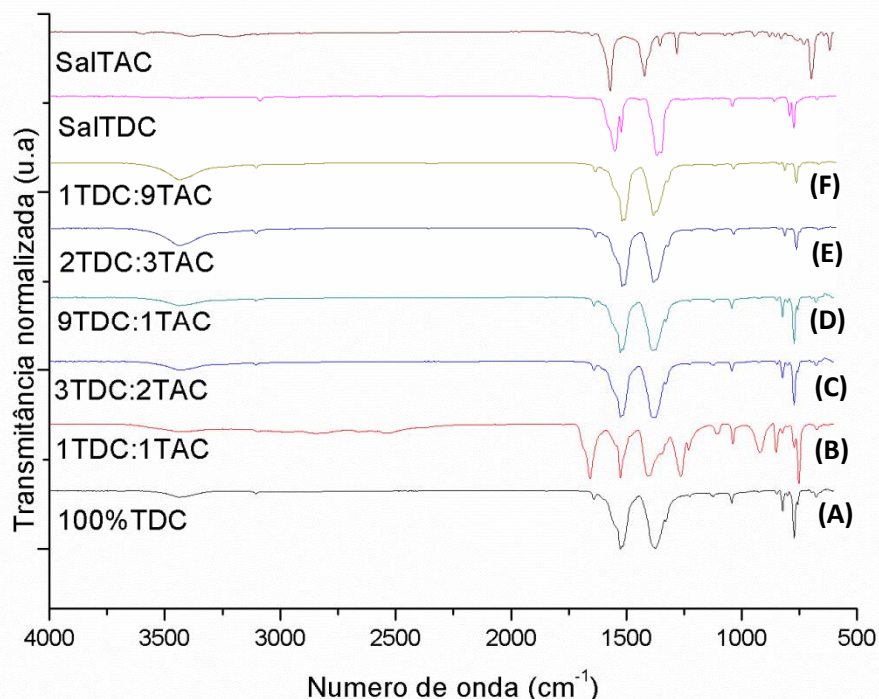


O espectro representado na Figura 10 revela as mesmas bandas características do TAC, pois a mesma possui os mesmos grupos funcionais. Uma banda larga e de baixa intensidade na região de $3400\text{--}2400\text{ cm}^{-1}$, referente ao estiramento O-H do grupo carboxílico e o estiramento fora do plano em 919 cm^{-1} [67]. O espectro revela a mesma banda fina e intensa característica em ácidos carboxílicos referente ao estiramento C=O na intensidade 1658 cm^{-1} [67]. O grupo funcional C-O está sendo representado no estiramento em 1265 cm^{-1} . Uma banda de alta intensidade que é representada pelo estiramento C-S-C em 754 cm^{-1} e a banda em 850 cm^{-1} associou-se o estiramento C-S [67].

4.2 ESTUDO DO COMPORTAMENTO ESPECTROSCÓPICO

Dando continuidade ao estudo espectroscópico por FT-IR, a Figura 11 apresenta os espectros de infravermelho dos compostos coordenados A, B, C, D, E e Fe dos sais de sódio dos ligantes, SalTDC e SalTAC.

Figura 11 Espectros de infravermelho dos compostos coordenados A, B, C, D, E e F, e dos sais de sódio dos ligantes, SalTDC e SalTAC



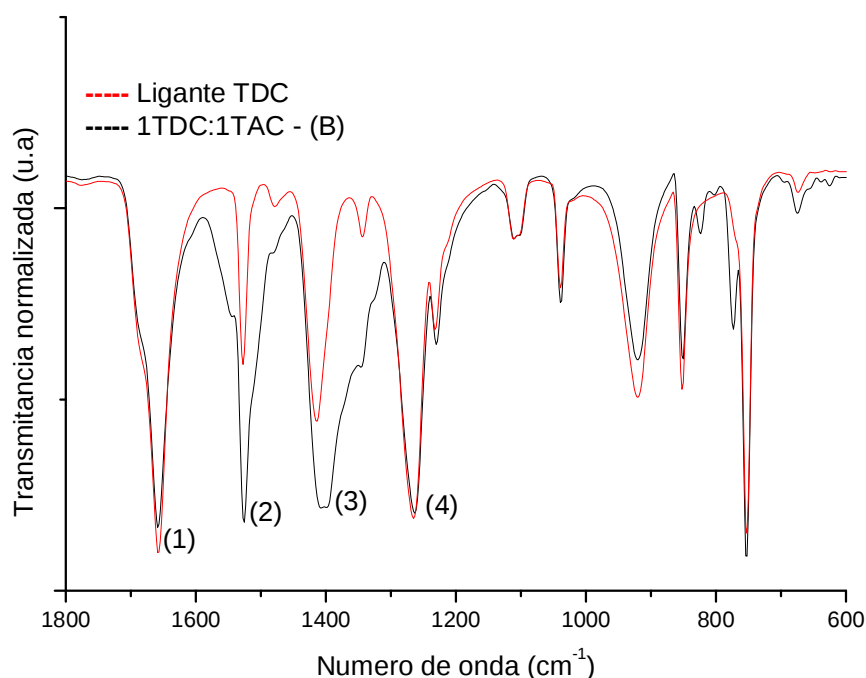
Os espectros de infravermelho revelam um deslocamento da banda referente ao estiramento C=O da carbonila para números de onda mais baixos para A, C, D, E e F, quando comparamos aos dos sais dos ligantes. Por outro lado observa-se o deslocamento da banda referente ao estiramento C-O para valores de número de onda maiores, comportamento indicativo de coordenação [72].

A Figura 11 também revela que quando a razão estequiométrica é de 1TDC:1TAC, observa uma diferença no comportamento espectroscópico, diferente do que ocorre com as demais amostras.

Na Figura 12 estão representados os espectros de infravermelho em estado sólido e temperatura ambiente do ligante TDC e da amostra de razão estequiométrica 1TDC:1TAC. Nessa figura, são identificadas 4 bandas com a numeração (1)-(4) para a amostra 1TDC:1TAC. Para a numeração (2) e (3) é atribuída respectivamente ao estiramento C=O da carbonila e o estiramento C-O da amostra quando coordenada com o íon Eu^{3+} . Para a numeração (1) e (4) é atribuída respectivamente ao estiramento C=O da carbonila e o estiramento C-O ao carboxilato do ligante diácido. Desse modo surge duas hipóteses, a

primeira seria atribuir a frequência de vibração molecular a um dos carboxilatos do ligante TDC que ao se coordenar encontra-se com um dos carboxilatos livre na estrutura cristalina e a segunda hipótese é uma possível contaminação do ligante no momento da preparação da amostra. O que justifica a semelhança dos estiramentos (1) e (4), na amostra de razão estequiométrica 1TDC:1TAC.

Figura 12 Espectro de infravermelho do ligante ácido 2,5 tiofeno dicarboxílico e composto coordenado 1TDC:1TAC(B).



É possível que a grande variedade de coordenação do grupo carboxílico e a competição dos ligantes, fazem com que ocorra mais de um tipo de coordenação na estrutura cristalizada [35]. Para todas as sínteses (A, B, C, D, E e F), observa-se a presença de uma banda de O-H aproximadamente na intensidade de 3500 cm^{-1} , indicativo de presença de água quando as amostras estão coordenadas como pode ser observado nos termogramas do TGA[68].

Segundo Nakamoto,[69] que estudou os possíveis modos de coordenação do ácido carboxílico, relatou que é possível estimar os modos de coordenação, quando o ligante está complexado com o íon metálico. Em seu estudo, Nakamoto descreveu que a diferença do

estiramento simétrico (ν_s) e assimétrico (ν_{as}) do estiramento CO_2^- do composto [$\nu_{as}(\text{CO}_2^-)$] subtraídos da diferença entre o estiramento simétrico (ν_s) e assimétrico (ν_{as}) do composto iônico [$\nu_s(\text{CO}_2^-)$], podem revelar o provável modo de coordenação da estrutura, conforme a equação 1.

$$(\Delta) = [\nu_{as}(\text{CO}_2^-) - \nu_s(\text{CO}_2^-)] \quad \text{Equação 1}$$

Nakamoto afirma que:

- (1) Quando a diferença de valores do (μ) para o composto de coordenação forem maior do que o composto iônico, o modo de coordenação será monodentado;
- (2) Quando a diferença de valores do (μ) para o composto de coordenação forem menor do que o composto iônico, o modo de coordenação será quelato;
- (3) Quando a diferença de valores do (μ) para o composto de coordenação forem maior do que o valor delta obtido para o composto de coordenação do tipo quelato, mas próxima do valor do μ do composto iônico, estabelece que o modo de coordenação nesse caso será ponte bidentada.

Desse modo, foi utilizando o método estudado por Nakamoto, que sugerimos os possíveis modos de coordenação, para os compostos que foram estudados nesse trabalho. A partir dos sais dos ligantes TAC e TDC, representados na Tabela 4.

Tabela 4 Valores referentes ao $\mu_{\text{COOR.}}$, μ_{SALTDC} , μ_{SALTAC} e sugestão dos respectivos modos de coordenação estimados para cada ligante

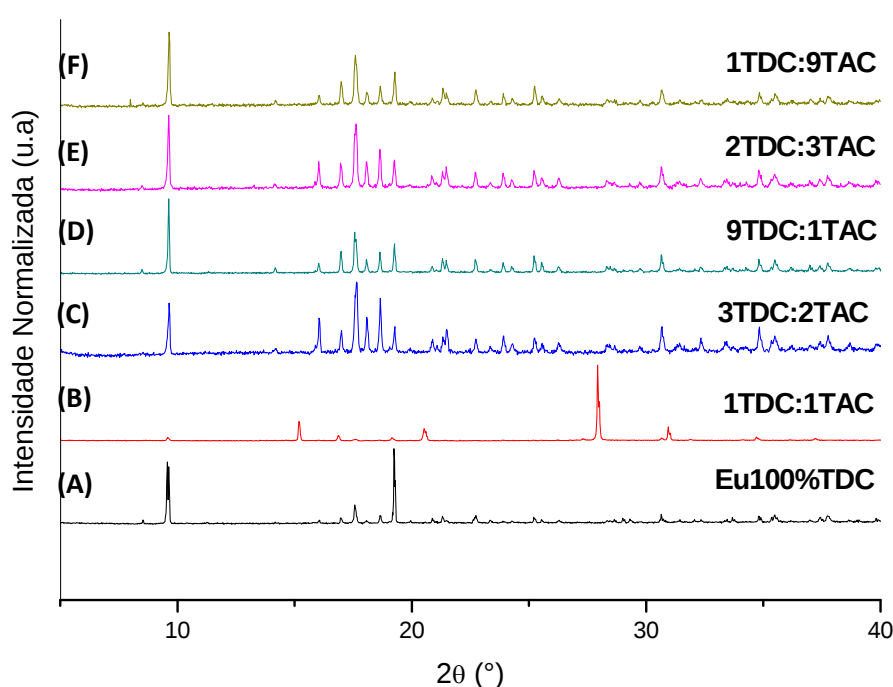
	$\mu_{\text{COOR.}}$	μ_{SALTDC}	Modos de coordenação	μ_{SALTAC}	Modos de coordenação
A	152,4	181	Quelato	-	-
B	124	181	Quelato	145,5	quelato
C	137	181	Quelato	148,5	quelato
D	139	181	Quelato	148,5	quelato
E	135,1	181	Quelato	148,5	quelato
F	133,6	181	Quelato	148,5	quelato

Relata-se que o composto iônico do ligante TDC possui um alto valor de coordenação quando está complexado com NaOH, sugere-se então, que o modo de coordenação para esse composto em todas as sínteses é quelato. Uma vez que, os valores μ para os compostos de coordenação são inferiores do que o μ do composto iônico. O mesmo ocorre, para o TAC que possui o μ do composto coordenado inferior ao composto iônico.

4.3 DIFRAÇÃO DE RAIO X (DRX)

A Figura 13 mostra os padrões de difração das amostras de A a F.

Figura 13 Difrátogramas de raio X de pó dos compostos coordenados A-F.



Nos difratogramas das amostras C, D, E e F observa-se uma semelhança indicando que, possivelmente, elas são isoestruturais, todavia é possível afirmar que a intensidade dos picos semelhantes indicam que não existe orientação cristalográfica preferencial da amostra. Pode-se visualizar nos difratogramas a presença de picos característicos em 2θ 14,1 ; 23,8 e 24,2 , que não são observados na Eu100%TDC, um possível indicativo de coordenação. Mas, para o composto coordenado (B a 1TDC:1TAC) o difratograma revela que uma nova estrutura cristalográfica. A coordenação entre os ligantes TDC e TAC é possível devido à presença do grupo carboxílico [78]. Vale ressaltar que a análise foi repetida a fim de confirmar a possível existência de orientação cristalográfica preferencial, contudo o resultado mostrou-se o mesmo.

Na literatura presença de picos abaixo da região 10° é um indicativo de estruturas 3D [77], observando os difratogramas das Figura 13, pode concluir que o modo de coordenação dos compostos coordenados, equivale a uma estrutura 2D ou 1D (polímero de coordenação). Não se observa presença de fase amorfa [70].

4.4 ESPECTROSCOPIA DE RAO X POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDS)

Com o intuito de caracterizar os compostos coordenados foi realizado um mapeamento químico a partir da técnica de espectroscopia de raio-X por dispersão em energia (EDS). Foi realizada uma análise química nos cristais, em todas as amostras, sugerindo desse modo a presença dos principais elementos químicos obtidos nas sínteses realizadas. Essa técnica foi realizada em conjunto com a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), onde foi possível atribuir à presença de oxigênio, enxofre, carbono e európio em todas as amostras (Figura 30) a presença desses elementos químicos é indicativo da formação dos cristais luminescentes, exceto a amostra B que apresentou a presença de Cloro (Figura 29). Apesar de utilizar o cloreto de európio em todas as amostras, somente para a amostra B apresentou presença de cloro no EDS, desse modo, existe a possibilidade do cloro estar na primeira ou segunda esfera de coordenação.

4.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A análise de Microscopia por varredura (MEV) mostrou a formação de cristais com morfologias distintas para os compostos de coordenação A-F. As Figura 14-19 mostram as imagens obtidas.

Figura 14 Caracterização microestrutural da amostra A (Eu100%TDC) imagem da visão por MEV com aumento de 4000 vezes para ambas imagens.

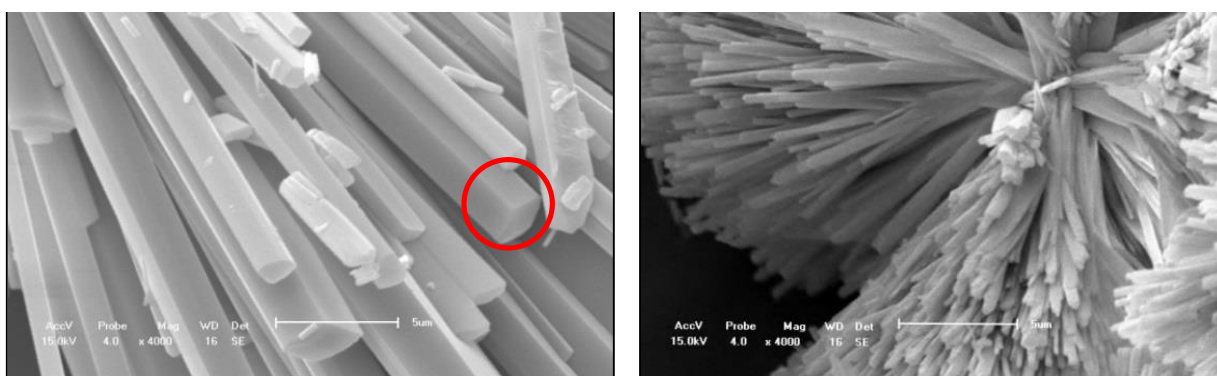


Figura 15 Caracterização microestrutural da amostra B (1TDC: 1TAC) imagem da visão por MEV com aumento de 400 vezes para amostra a esquerda e 4000 vezes para a mostra a direita.

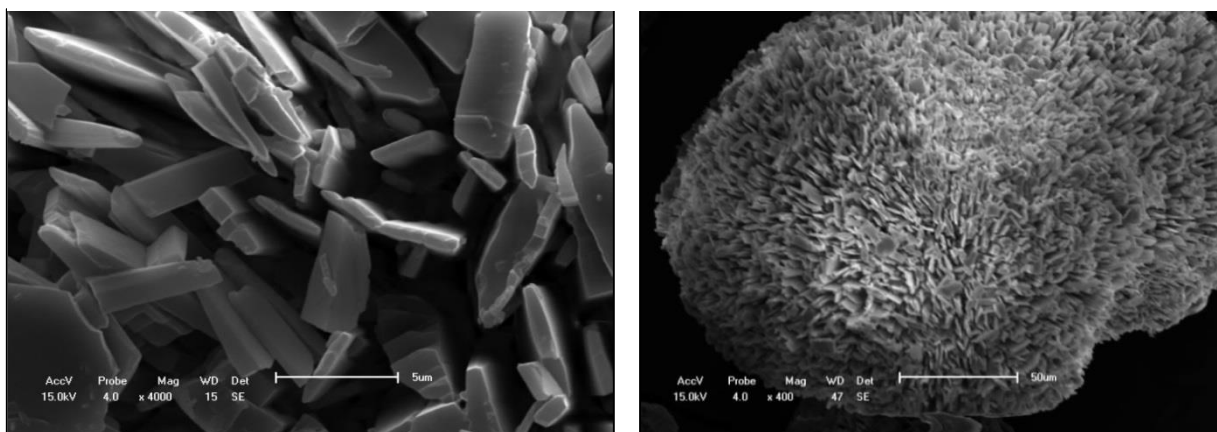


Figura 16 Caracterização microestrutural da amostra C (3TDC: 2TAC) imagem da visão por MEV com aumento de 1800 vezes para amostra a esquerda e 4000 vezes para a mostra a direita.

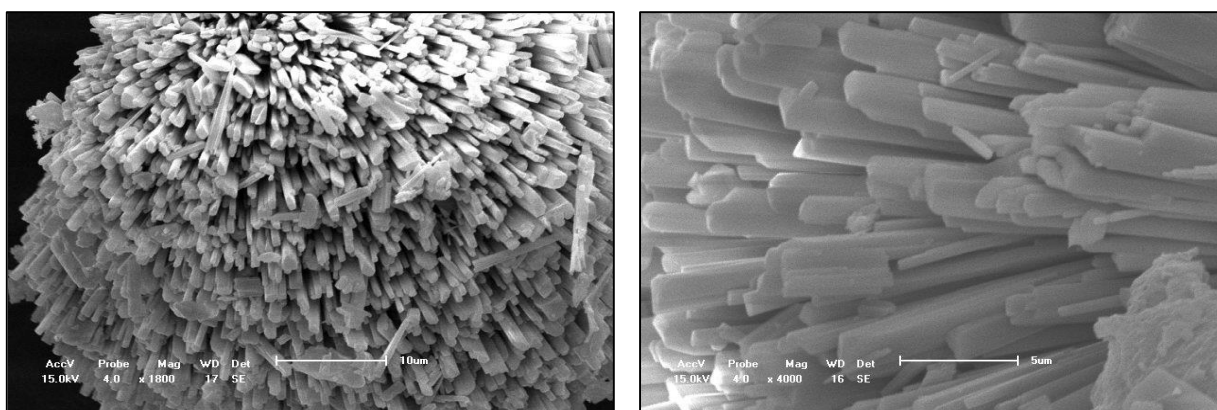


Figura 17 Caracterização microestrutural da amostra D (9TDC: 1TAC) imagem da visão por MEV com aumento de 1000 vezes para amostra a esquerda e 1200 vezes para a mostra a direita.

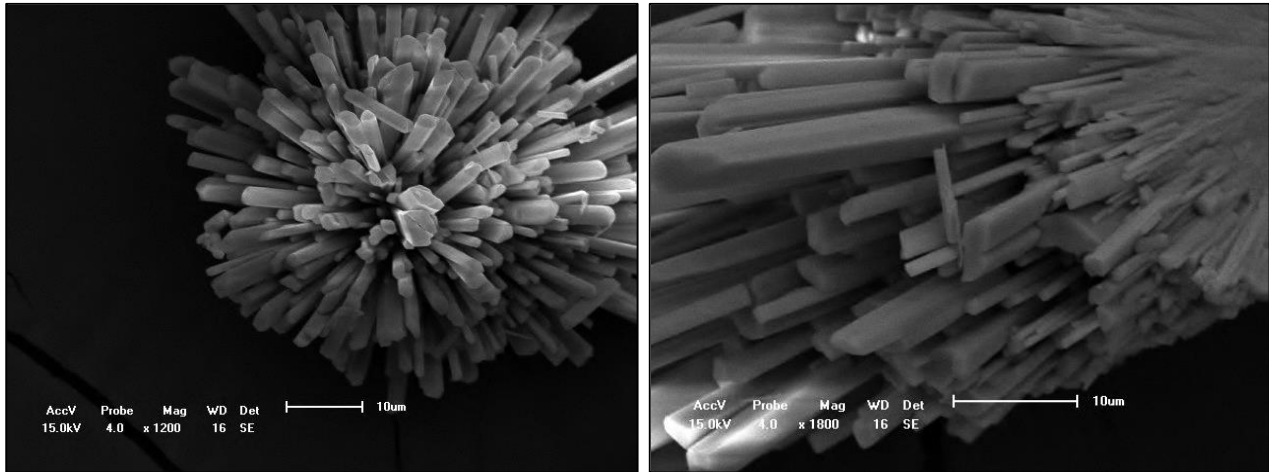


Figura 18 Caracterização microestrutural da amostra E (2TDC: 3TAC) imagem da visão por MEV com aumento de 1000 vezes para amostra a esquerda e 1200 vezes para a mostra a direita.

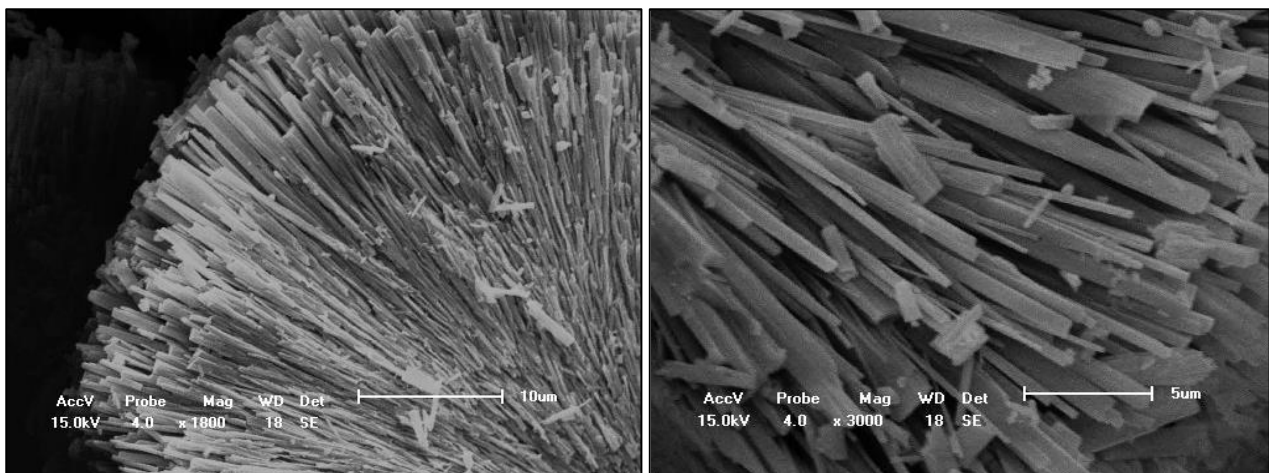
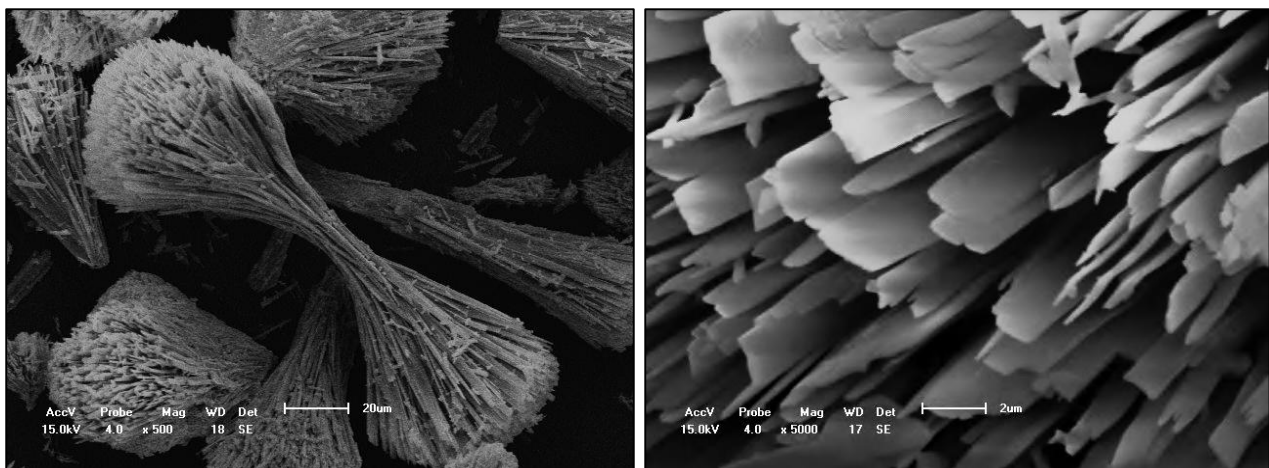


Figura 19 Caracterização microestrutural da amostra F (1TDC: 9TAC) imagem da visão por MEV com aumento de 5000 vezes para amostra a esquerda e 500 vezes para a mostra a direita.



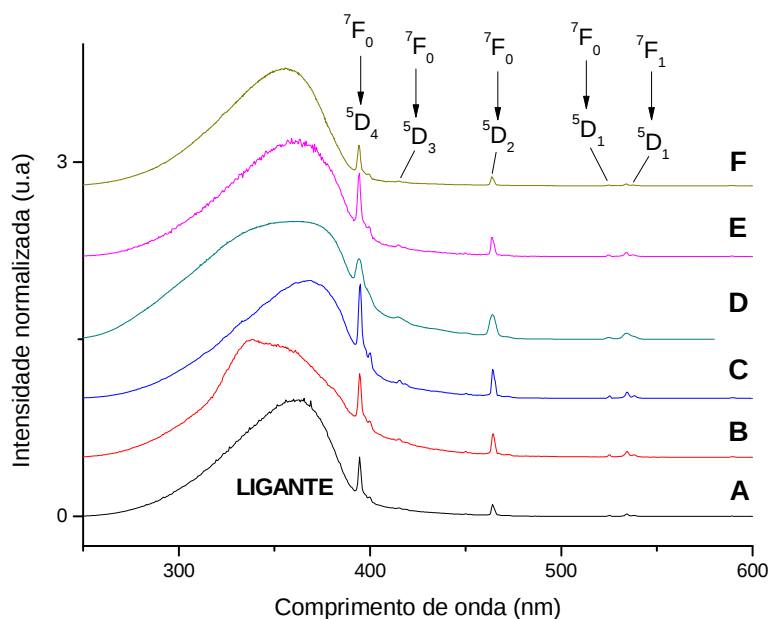
Os resultados de microscopia de varredura apresentados na microfotografia da amostra A Figura 14, com o aumento de 4000 vezes observou-se cristais de estrutura romboédrica, lisos e estruturas regulares, onde é possível visualizar a formação de um ângulo de 90° (círculo vermelho). Na Figura A é possível observar que eles crescem germinados não sendo possível obter um monocristal, umas das possíveis causas que levaram à geminação, pode ter sido o curto tempo de cristalização, uma vez que, a cristalização foi realizada em reatores com elevada temperatura e pressão.

A partir das microfotografias, observa-se que as amostras sintetizadas que utilizaram o ligante TAC (Figuras 15-19) em sua estrutura, formam cristais de forma irregular e superfície lisa. Constata-se, observando as imagens Figuras 15-19, que com o aumento da concentração do TAC, é possível visualizar a perda do formato regular de 90° observados nos compostos complexos onde encontra-se presente somente o ligante TDC conforme Figura 14. Pode-se afirmar que devido à presença do TAC as novas estruturas, que possuem como ligante (TDC/TAC) não possuem nenhuma angulação definida, o que constata que o ligante TAC tende a formar estruturas lamelares Figura 19, quando a concentração de TAC é nove vezes maior do que o TDC.

4.6 ESPECTROSCOPIA DE LUMINESCÊNCIA

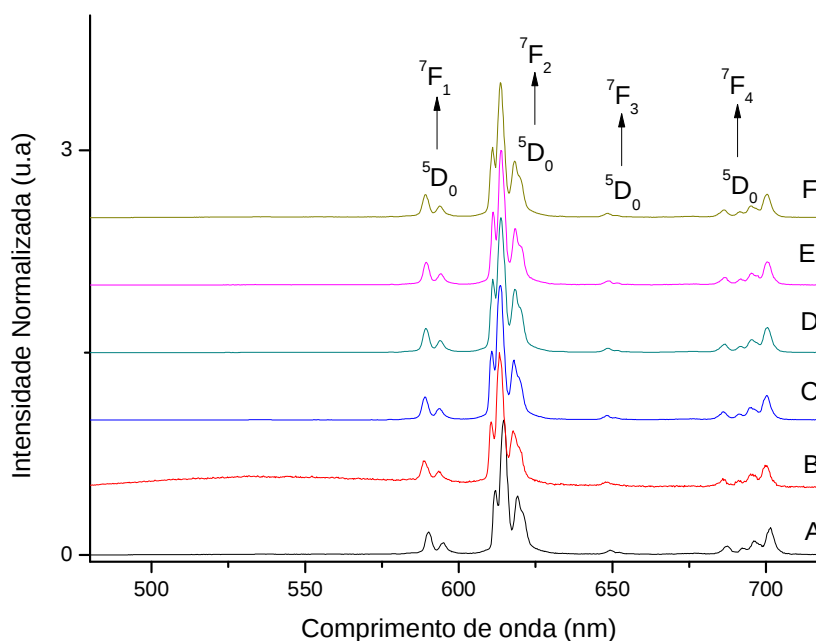
As propriedades fotoluminescentes dos compostos A-F foram investigadas em estado sólido e à temperatura ambiente. Os espectros de excitação (Figura 20) foram adquiridos a partir do monitoramento da emissão em 615nm, correspondendo à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. Nestes espectros, é possível observar as transições intraconfiguracionais 4f-4f, típicas do íon európio trivalente, entre 390 e 550 nm. Essas transições ocorrem em 394 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_0$), 415nm ($^5D_3 \rightarrow ^7F_0$), 464nm ($^5D_2 \rightarrow ^7F_0$), 525 nm ($^5D_1 \rightarrow ^7F_0$) e 534 nm ($^5D_1 \rightarrow ^7F_1$) [51]. Na região entre 250 e 420 nm verifica-se a presença de uma banda larga e mais intensa que as transições f-f, atribuída a transição $\pi-\pi^*$ do ligante. Esta característica sugere que o ligante atua eficientemente na transferência de energia para o íon Eu^{3+} , ou seja, apresenta-se como um bom sensibilizador (ou antena). Apesar da similaridade nos perfis espectrais das regiões de excitação correspondentes à absorção pelo ligante, para os compostos B e D nota-se um alargamento destas bandas pode sugerir a presença de uma segunda espécie orgânica atuando como antena.

Figura 20 Espectro de excitação dos compostos A-F adquirido através do monitoramento da emissão em 615 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$).



Por conta das mudanças (deformação da banda) observadas nas regiões de absorção do ligante entre os compostos A-F, utilizou-se luz com comprimento de onda de 463 nm ($^5D_2 \rightarrow ^7F_0$) para excitar estes materiais, na investigação preliminar dos perfis espectrais de emissão dos mesmos. A Figura 21 apresenta os espectros de emissão dos compostos A-F à temperatura de 298K e em estado sólido. Todos os materiais apresentaram as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$ ($j = 0, 1, 2, 3$ e 4), características do íon Eu^{3+} em baixa simetria uma vez que a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (dipolo elétrico forçado) é mais intensa que a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (dipolo magnético) e mais pronunciada em todo o espectro. Adicionalmente, verifica-se que todos os espectros exibiam perfis de luminescência semelhantes, indicando que os íons responsáveis por estas emissões estão contidos num ambiente com mesma simetria.

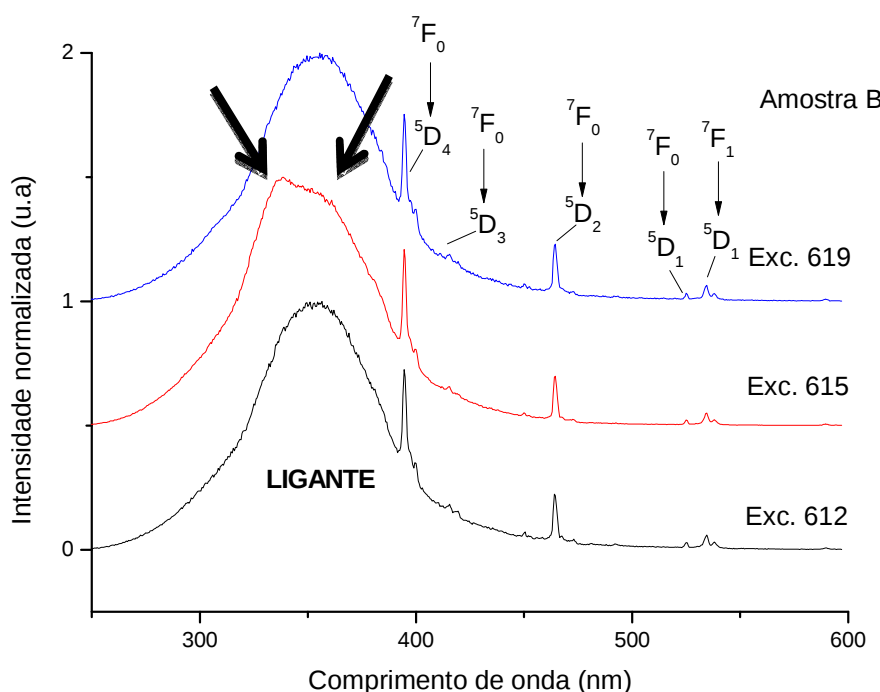
Figura 21 Espectro de emissão das amostras A-F, utilizando excitação em 463nm



Para um melhor entendimento da mudança observada no espectro de excitação (Figura 22) do composto B, realizou-se a aquisição do espectro de excitação através do monitoramento das componentes starks da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ em 612, 615 e 619 nm. Os perfis dos espectros de excitação, quando monitorada a emissão em 619 e 612 nm são semelhantes. Entretanto, quando a emissão é monitorada em 615 nm, observa-se o surgimento

de um ombro à esquerda do máximo da banda de absorção observada nos espectros mencionados anteriormente. Como já descrito anteriormente, este comportamento pode estar associado à existência de uma outra espécie orgânica absorvedora ou ao decaimento de energia dos outros estados do singlete excitado. Para se determinar a origem desse comportamento ter-se-ia que realizar experimentos de excitação seletiva da emissão em 615nm (Figura 22)

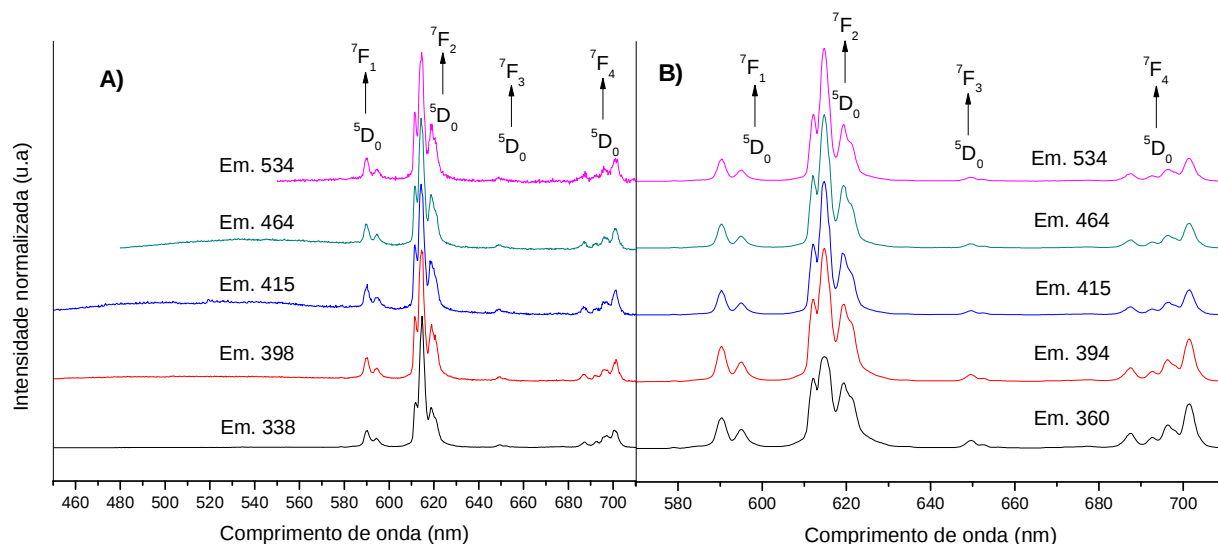
Figura 22 Espectros de excitação do composto B, monitorando a emissão em 612, 615 e 619 nm.



A partir das informações obtidas para o composto B, através dos espectros de excitação monitorando-se as emissões nas diferentes linhas das componentes Starkes, adquiriu-se espectros de emissão com excitações variando de 330 à 540. Para os compostos A (ver Figura A1), C (ver Figura A2), E (ver Figura A3) e F(ver Figura A4) não apresentaram mudanças nos perfis espectrais, indicando a existência de apenas um ambiente de simetria ao qual os íons Eu^{3+} estão inserido nestes materiais. Contudo, para os compostos B e D, foram observadas mudanças nas intensidades relativas das componentes Starkes da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, como pode ser visto na figura 23. Verifica-se que, quando a excitação é feita em 338 nm, para o composto B, as bandas em 612 e 619 nm diminuem de intensidade em relação à banda em 615 nm, em comparação aos espectros quando a excitação é feita em

398 (sobreposição entre as bandas do ligante, $\pi \rightarrow \pi^*$, e do íon, ${}^5L_6 \rightarrow {}^7F_0$), 415, 465 e 535 nm. Para o composto D, verifica-se um comportamento contrário, ou seja, quando excitado em 360 nm, a componente Stark em 615 nm diminui de intensidade em relação às componentes em 612 e 619 nm, relativamente à excitação em 394, 415, 464 e 534 nm. Estes comportamentos sugerem a existência de dois ambientes de coordenação distintos para os íons Eu^{3+} , sintonizáveis através da excitação seletiva com lâmpada. Segundo relatos em nosso grupo de pesquisa, este tipo de comportamento só é possível em sistemas polimórficos [71].

Figura 23 Espectros de emissão dos compostos B (a) e D (b)



4.6.1 Medidas do tempo de vida

As curvas para o decaimento do nível emissor 5D_0 para o íon európio, foram determinadas utilizando-se uma curva exponencial de primeiro ordem (Equação 1) para as amostras A e B

$$\text{Equação 1} \quad I = I_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) + I_b$$

As curvas de tempo de vida das amostras A e B, apresentaram perfil monoexponencial, descritas respectivamente pela equação (3) $I = 5,7072 \cdot \exp\left[-\frac{t}{0,24}\right] + 118985,3$ e equação (4) $y = 1,9132 \cdot \exp\left[-\frac{t}{0,29}\right] + 46638$.

Os baixos tempos de vida e eficiências quânticas estão relacionados à grande incidência de processos não-radiativos, como pode ser visto nas tabelas 8 e 9. Este comportamento pode estar correlacionado à existência de moléculas de água coordenadas ao íon Eu^{3+} , uma vez que os osciladores O-H desativam eficientemente seu estado emissor $^5\text{D}_0$ devido o acoplamento vibrônico com as moléculas de água[49][53].

Tabela 5 Tempos de vida das amostras A e B. As amostras foram realizadas para o comprimento de excitação em 615nm.

Amostra	Tempo 1 (ms)
A	$0,24 \pm 0,000$
B	$0,29 \pm 0,005$

4.7 ANÁLISE QUÍMICA (CHNS)

A análise elementar (CHNS) foi realizada em todos os compostos. Entretanto, podem ser conferidos na Tabela 6, os percentuais de carbono, hidrogênio e enxofre, európio, cloro e oxigênio, somente das amostras para as quais foram propostas uma fórmula mínima.

Os resultados obtidos para análise elementar foram utilizados para elucidar a fórmula mínima das amostras [A $\rightarrow \text{Eu}(\text{TDC})_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}$] e [B $\rightarrow \text{Eu}(\text{TDC})(\text{TAC})(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}$]. Para aquelas amostras onde se sugeriu uma estrutura observou que os resultados obtidos apresentam valores próximos entre os resultados experimentais, com erro menor que 5%. Contudo para o hidrogênio esse erro foi um pouco maior do que o esperado uma vez que equipamento estava descalibrado para esse elemento.

Tabela 6 Resultados da análise elementar obtidos experimentalmente nas amostras (A-B)

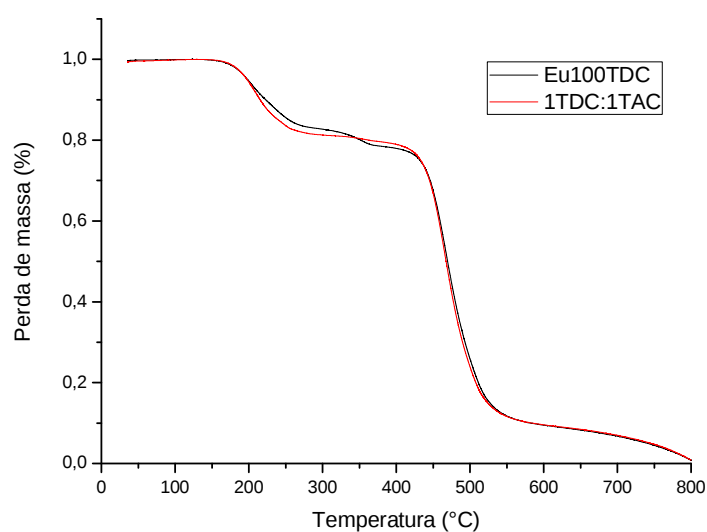
	Carbono (%)	Hidrogênio (%)	Enxofre (%)	Európio (%)	Oxigênio (%)	Cloro (%)
Amostra A	24,03(24,58)	2,02(1,46)	10,69(10,63)	35,34	32,01	10,69
Amostra B	25,21(24,98)	2,82(1,48)	11,22(11,14)	26,58	27,98	6,20

*Os erros referentes ao hidrogênio é decorrente uma variação do equipamento que apresentava uma variação de 2%, os valores em parênteses são os valores reais.

4.8 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A análise térmica é uma importante ferramenta para elucidar o comportamento quando a amostra encontra-se sobre uma influência de temperatura sendo determinante, para entender a decomposição do material, os produtos voláteis e o resíduo formado. Os termogramas são mostrados na Figura 24. Para as condições de análise, utilizou-se uma razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ de 35°C até 800°C .

Figura 24 Curva TGA da decomposição térmica dos compostos (A-B) obtidas com uma razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 800°C .



As curvas revelam a decomposição dos polímeros de coordenação em três eventos térmicos para as amostras A e B, que estão bem definidos. O primeiro evento térmico nas duas amostras pode ser explicado com a perda de moléculas de água na estrutura. Admite-se que as moléculas de água presentes na estrutura sejam oriundas da primeira esfera de coordenação, uma vez que o decaimento inicia-se em temperatura próxima a 200°C. Para o evento seguinte (200°C ã 550°C), sugere-se a decomposição dos ligantes na estrutura. Para o ultimo decaimento (550°C ã 800°C) sugere-se que é devido à presença do íon Európio que em temperaturas mais elevadas se transforma em óxido de európio.

Com base nos resultados da análise elementar juntamente com as curvas de TGA, foram propostas as fórmulas mínimas, e utilizando-se desses resultados foram sugeridas possíveis estruturas. Utilizando os programas MOPAC, ORCA e LUMPAC, calcularam-se os parâmetros de intensidade teóricos σ^2 , σ^4 , e σ^6 , taxas de transferência de energia radiativas (A_{rad}) e não-radiativas (A_{nrad}) e eficiência quântica (ϕ), que serão discutidos no tópico abordagem teórica.

Com as fórmulas mínimas: amostra A - $\text{Eu}(\text{TDC})(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}$ e amostra B ã $\text{Eu}(\text{TDC})(\text{TAC})(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}$ sugeriu-se o percentual de decomposição para cada evento ocorrido nas curvas TGA, das amostras A e B, representados na Tabela 7a seguir.

Tabela 7 Percentual de decomposição obtidos das curvas do TGA para os compostos (A-B)

	Primeiro Evento (%)	Segundo Evento (%)	Terceiro Evento (%)
Amostra A	17,92	46,74	35,34
Amostra B	18,80	54,62	26,58

4.9 ABORDAGEM TEÓRICA

A partir da interpretação dos ensaios experimentais foram propostas algumas estruturas e foram realizados cálculos computacionais, através do software LUMPAC, utilizado para validar a estrutura mais provável e obter o diagrama de transferência de energia do sistema. Os resultados obtidos com relação às propriedades espectroscópicas, eficiência quântica, e taxas de transferência de energia estão dispostos na Tabela 8 que apresenta os resultados referentes à Amostra A e na Tabela 9 apresenta os resultados da Amostra B.

Tabela 8 Parâmetros de intensidade teóricos e experimental σ_2 , σ_4 , e σ_6 , taxas de transferência de energia radiativas (A_{rad}) e não-radiativas (A_{nrad}) e eficiência quântica (η), referentes a amostra A.

Estruturas	Parâmetros de Intensidade			Propriedades Espectroscópicas			
	σ_2	σ_4	σ_6	$A_{rad}(s^{-1})$	$A_{nrad}(s^{-1})$	$\eta(ms)$	(%)
	$10^{-20}cm^2$						
A_{exp}	11,07	6,949	-	499,90	3701,77	0,238	12
Alumpac	9.22	0.51	-	391.98	3809.70	-	9.33
A_{com} CI_RM1	12.03	3.82	0.1857	466.38	3735.30	-	11.10
A_{sem} CI_RM1	8.26	1.55	0.1695	320.72	3880.96	-	7.63
A_{com} CI_PM3	11.05	6.94	0.0683	486.16	3715.52	-	11.57
A_{sem} CI_PM3	12.02	2.68	0.2484	450.63	3750.93	-	10.73
A_{com} CI_PM7	7.39	1.25	0.2224	446.21	3755.47	-	10.62
A_{sem} CI_PM7	11.38	0.67	0.2215	401.01	3800.67	-	9.54

Tabela 9 Parâmetros de intensidade teóricos e experimental σ_2 , σ_4 , e σ_6 , taxas de transferência de energia radiativas (A_{rad}) e não-radiativas (A_{nrad}) e eficiência quântica (η), referentes a amostra B.

Estruturas	Parâmetros de Intensidade			Propriedades Espectroscópicas			
	σ_2	σ_4	σ_6	$A_{rad}(s^{-1})$	$A_{nrad}(s^{-1})$	$\eta(ms)$	(%)
	$10^{-20}cm^2$						
B_{exp}	11,66	6,949	-	511,14	2961,08	0,28	14
B_{com} CI_RM1	12.57	2.85	0.1718	469.68	3101.66	-	13.15
B_{sem} CI_RM1	12.56	2.42	0.2595	463.10	3108.42	-	12.96
B_{com} CI_PM3	11.60	7.00	0.2003	503.75	3698.00	-	11.99
B_{sem} CI_PM3	12.61	2.85	0.2610	471.04	3100.39	-	13.19
B_{com} CI_PM7	12.45	2.76	0.8852	465.39	3106.03	-	13.03
B_{sem} CI_PM7	12.92	0.77	0.2565	448.77	3122.66	-	12.57

Os resultados nas tabelas acima mostram baixos tempos de vida e eficiências quânticas que estão associados à presença de moléculas de água que desativam eficientemente o processo de transferência de energia, o que resulta em elevadas taxas não-radiativas [48]-[72]. A partir dos resultados das Tabelas 9 e 10 verificou-se que o método com melhor ajuste aos resultados experimentais, foi o PM3. Na presença de cloro na primeira esfera de coordenação do Eu^{3+} , para ambas as amostras. As estruturas das amostras A e B estão dispostas nas Figuras 25 e 26. Para as amostras C, D, E e F não ocorreu convergência. De qualquer forma, seria interessante realizar novos cálculos para os complexos obtidos com um Eu^{3+} , considerando agora que o composto A e B obtido trata-se de um sólido estendido, devido aos difratogramas.

Figura 25 Estrutura sugerida a partir dos resultados experimentais, para a amostra A onde contém a presença de um único ligante (TDC), mostrando o ambiente de coordenação do íon Eu^{3+} e o respectivo poliedro de coordenação

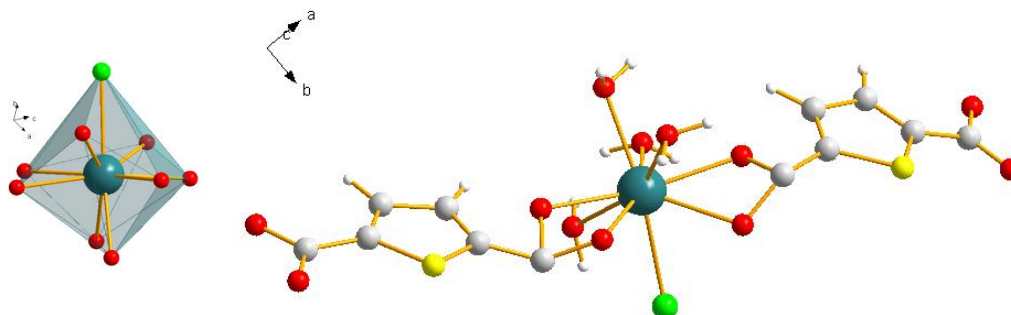
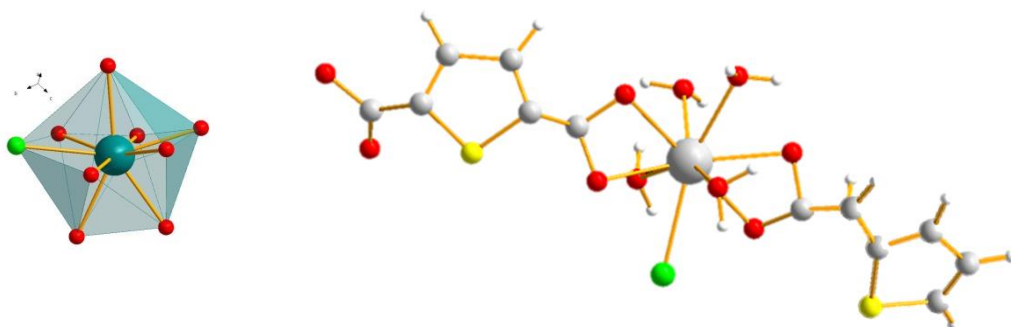


Figura 26 Estrutura sugerida a partir dos resultados experimentais, para a amostra B na proporção de 1:1 (TDC/TAC), mostrando o ambiente de coordenação do íon Eu^{3+} e o respectivo poliedro de coordenação.



Vários trabalhos contendo ligantes carboxílicos são reportados na literatura [73]. Nas Figuras 25 e 26 é possível observar os respectivos poliedros de coordenação das estruturas sugeridas no presente trabalho, que propõem que o poliedro de coordenação que mais se aproxima com a literatura seria o capped square antiprism. [74]

Todavia é reportado na literatura a dificuldade do ajuste de resultados envolvendo estruturas com anéis de tiofeno[72], o que justifica os erros maiores que 3% para amostra B. As tabelas com os cálculos dos erros são encontradas no apêndice A.

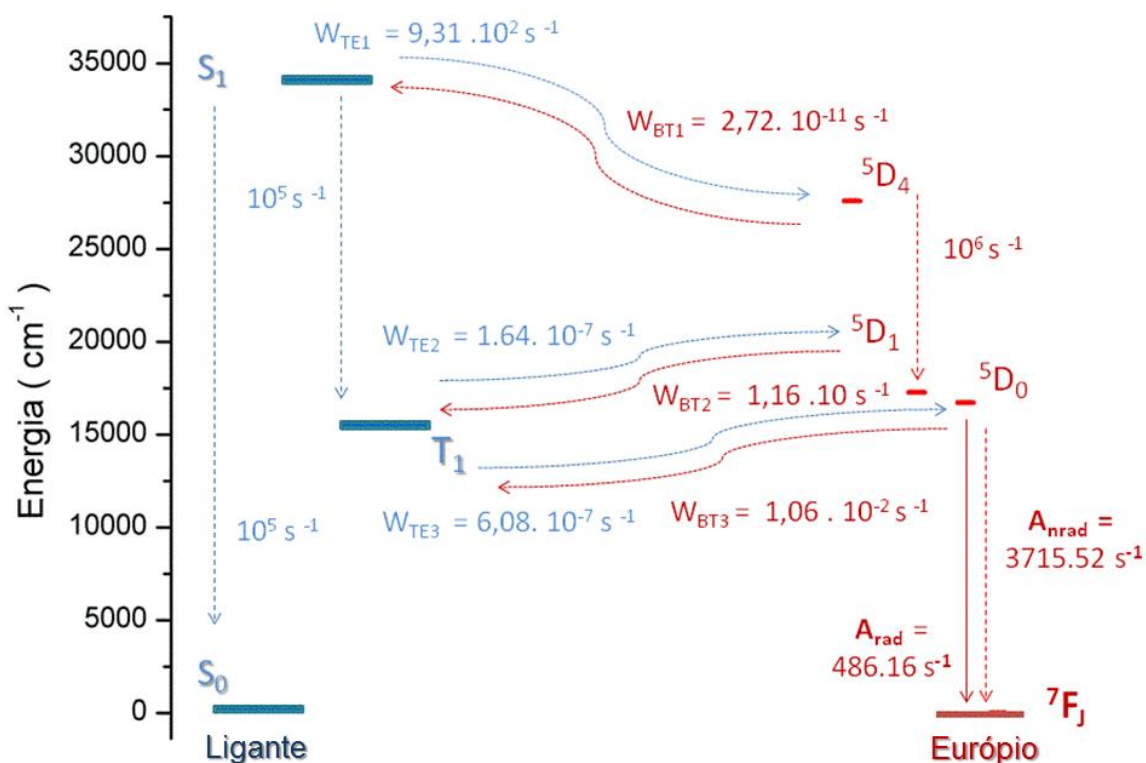
Descrição da estrutura com as distâncias de ligação, em Angstroms.

Amostra A: $\text{Eu} \cdots \text{Cl} = 2.83853$; $\text{Eu} \cdots \text{H}_2\text{O} = 2.50942$; $\text{Eu} \cdots \text{O}(\text{ligante}) = 2.52261$;

Amostra B: $\text{Eu} \cdots \text{Cl} = 2.83694$; $\text{Eu} \cdots \text{H}_2\text{O} = 2.50930$; $\text{Eu} \cdots \text{O}(\text{ligante}) = 2.52072$;

A Figura 27 relata o diagrama dos níveis de energia para os possíveis mecanismos de transferência de energia intramolecular (TE) e retro-transferência (BT) para a amostra A, considerando que a energia do estado singleto encontra-se inferior a 38000 cm^{-1} . Vale ressaltar que para o desenvolvimento do diagrama, como tentativa de corrigir a diferença dos níveis de energia do estado tripleto com relação aos níveis de energia do íon európio, foram empregados os níveis $^5\text{D}_1$ e $^5\text{D}_0$ extraídos a partir do espectro de emissão.

Figura 27 Diagrama de nível de energia para Amostra A, mostrando os prováveis canais para o processo de transferência de energia.



*Estado de energia do ligante (cm^{-1}): singleto(34084) e tripleto (15257)
Estado 4f (cm^{-1}): $^5\text{D}_0$ (16715), $^5\text{D}_1$ (17267) e $^5\text{D}_4$ (27586)

Como é descrito no diagrama a sensibilização do íon ocorrer pela transferência de energia entre o ligante e o metal através da desativação da transição $\pi \rightarrow \pi^*$ nos compostos de coordenação, seguidos dos processos não radiativos do tripleto ou singleto para o nível emissor 5D_0 do metal, decaindo radiativamente (A_{rad}) para os estados 7F_J . Contudo, quando o diagrama é observado, percebe-se que o nível tripleto do ligante é de mesma ordem de grandeza que o estado emissor do íon európio. Um dos motivos para que isso ocorra é uma característica do próprio ligante, por apresentar em sua estrutura enxofre do anel do tiofeno. Essa aproximação entre o tripleto/nível emissor do íon európio favorece a retro-transferência de energia o que desativa o processo de transferência energético colaborando com o baixo tempo de vida[75].

As altas taxas não radioativas dispostas no diagrama favorecem a hipótese de presença de água na estrutura, derivadas do acoplamento vibrônico dos osciladores O-H, por agir como um eficiente canal de transferência não-radioativa para emissão do íon Eu^{+3} , mas uma vez esse fato auxilia na conclusão do tempo de vida curto[48].

O diagrama da amostra Bestá disposto no apêndice A, por apresentar semelhança de resultados.

5 CONCLUSÃO

- Os ligantes utilizados neste estudo foram efetivos para formação de novos compostos coordenados, todos exibiam efeito antena;
- Os resultados apresentaram baixa eficiência quântica para as amostras A ($\sim 12\%$) e B ($\sim 14\%$) e baixos tempos de vida A- 0,238ms e B- 0,28ms, para as demais amostras não foram calculadas as eficiências quânticas de emissão.
- Os espectros de infravermelho, juntamente com as análises de TGA e análise elementar, sugerem a presença de moléculas de água na primeira esfera de coordenação, o que implica no aumento da taxa não radiativa dos sistemas obtidos para a amostra A $\sim 3701,77 \text{ s}^{-1}$ e B $\sim 2961,08 \text{ s}^{-1}$;
- A presença do ligante TAC na estrutura mudou a morfologia dos cristais formados em comparação com o composto que possuía somente TDC na estrutura.
- Para a síntese da amostra B, observou o potencial que ligante apresenta em formar mais de um tipo de coordenação (monodentado, quelato ou bidentado).

6 PERSPECTIVAS

- Realizar os próximos complexos com a série dos lantanídeos e verificar a possibilidade de utilizar diferentes rotas de síntese para obtenção de compostos luminescentes fotoestáveis a base de tiofeno.
- Desenvolvimento de projeto a fim de estudar outras rotas de síntese para aumentar a luminescência dos compostos à base de tiofeno sintetizados e realizar medidas de luminescência a baixa temperatura para ver o empilhamento π - π^* .
- Realizar medidas físicas nos cristais obtidos, tal como: eletrônicas, uma vez que foi investigada uma futura aplicabilidade dos complexos, podendo desse modo, investigar a possibilidade de obter dispositivos eletroluminescentes, já que se trata de um composto híbrido (orgânico/inorgânico), com cadeia de tiofeno. Investigando o comportamento espectroscópico quando aplicado um campo elétrico.
- A fim de otimizar os cálculos realizados, poderia ser testados posteriormente outros valores para o offset incremental: 5, 30 e 50. Otimizar os resultados computacionais, uma opção é realizar os cálculos TDDFT com funcional CAM-B3LYP e função de base com polarização e difusa.
- Realizar a obtenção dos compostos coordenados somente utilizando o ligante TAC, a fim de comparar os resultados de luminescência e DRX.
- Realizar a luminescência dos ligantes TAC e TDC.

REFERÊNCIAS

- [1] K. Binnemans, **“Lanthanide-based luminescent hybrid materials”** *Chem. Rev.*, vol. 109, pp. 4283–4374, 2009.
- [2] H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, **“Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework”** *Nature*, vol. 402, no. November, pp. 276–279, 1999.
- [3] M. P. Suh, H. J. Park, T. K. Prasad, D. Lim, **“Hydrogen Storage in Metal–Organic Frameworks”** *Chem. Rev.*, pp. 782–835, 2012.
- [4] J. Li, J. Sculley, H. Zhou, **“Metal–Organic Frameworks for Separations”** *Chem. Rev.*, pp. 869–932, 2012.
- [5] J. B. Decoste and G. W. Peterson, **“Metal–Organic Frameworks for Air Purification of Toxic Chemicals”** *Chem. Rev.*, p. 5695–5727, 2014.
- [6] M. Yoon, R. Srirambalaji, K. Kim, **“Homochiral metal-organic frameworks for asymmetric heterogeneous catalysis”** *Chem. Rev.*, vol. 112, pp. 1196–1231, 2012.
- [7] K. Müller-Buschbaum, F. Beuerle, C. Feldmann, **“MOF based luminescence tuning and chemical/physical sensing”** *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 216, pp. 171–199, 2015.
- [8] S. Du, H. Zhang, **“Metal-Organic Frameworks for photonics applications”** pp. 145–166. 2014
- [9] P. Horcajada, R. Gref, T. Baati, P. K. Allan, G. Maurin, P. Couvreur, **“Metal–Organic Frameworks in Biomedicine”** pp. 1232–1268, 2012.
- [10] W. Xu, Y. Zhou, D. Huang, W. Xiong, M. Su, K. Wang, S. Han, M. Hong, **“Crystal structure, multiplex photoluminescence, and magnetic properties of a series of lanthanide coordination polymers based on quinoline carboxylate ligand”** *Cryst. Growth Des.*, vol. 13, pp. 5420–5432, 2013.
- [11] B. C. Bin Li, Hui-Min Wen, Yuanjing Cui, Guodong Qian, **“Multifunctional lanthanide coordination polymers”** *Prog. Polym. Sci.*, vol. 48, pp. 40–84, 2015.
- [12] J. Heine and K. Müller-Buschbaum, **“Engineering metal-based luminescence in coordination polymers and metal–organic frameworks”** *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, p. 9232, 2013.
- [13] E. G. Morales-Espinoza, E. Aguilar-Ortíz, A. Vázquez-Arce, E. Rodríguez-Alba, H. Vázquez-Torres, E. Rivera, **“Synthesis and characterization of novel luminescent polythiophenes containing pyrene units and oligo(ethylene glycol) spacers: Thermal and optical properties”** *Synth. Met.*, vol. 199, pp. 223–231, 2015.

- [14] I. Fuks-Janczarek, I. V. Kityk, R. Miedziński, E. Gondek, a. Danel, M. Zagorska, **Specific features of UV-vis absorption spectra of cis- and trans-polythiophenes** *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 64, pp. 264–271, 2006.
- [15] W. J. F. S.H.Li, **Hydrothermal Synthesis and crystal structure of thiophene-2,5-dicarboxylate cadmium(II)** *Asian J. Chem.*, vol. 27, no. 2, pp. 773–774, 2015.
- [16] X.-Z. Sun, Z.-L. Huang, H.-Z. Wang, B.-H. Ye, X.-M. Chen, **Syntheses and Crystal Structures of Cadmium Complexes with Thiophenedicarboxylate and Bipyridine-like Ligands** *Z. Anorg. Allg. Chem.*, vol. 631, pp. 919–923, 2005.
- [17] F. Cagnin.; M. R. Davolos; E. E. Castellano. **Estudo da fotoluminescência de um complexo polimérico de Eu (III) com ácido tiofeno-2-carboxílico**, 32º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007.
- [18] R. Gomes, **Síntese e caracterização de polímeros de coordenação de cobalto, níquel e paládio**, 2007. 66f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) - Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2007
- [19] H. E. Toma, **Alfred Werner e Heinrich Rheinboldt: Genealogia e Legado Científico** *Quim. Nov.*, vol. 37, no. 3, pp. 574–581, 2014.
- [20] J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, **Metal-organic frameworks: A new class of porous materials** *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 73, pp. 3–14, 2004.
- [21] Salman Shahid., **"Polymer-Metal Organic Frameworks (MOFs) Mixed Matrix Membranes for Gas Separation Applications"** University of Twente, 2015
- [22] R. J. Kuppler, D. J. Timmons, Q. R. Fang, J. R. Li, T. a Makal, M. D. Young, D. Q. Yuan, D. Zhao, W. J. Zhuang, H. C. Zhou, **Potential applications of metal-organic frameworks** *Coord. Chem. Rev.*, vol. 253, pp. 3042–3066, 2009.
- [23] S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O'Keeffe, M. Paik Suh, J. Reedijk, **Terminology of metal-organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013)** *Pure Appl. Chem.*, vol. 85, no. 8, pp. 1715–1724, 2013.
- [24] H. Erer, O. Z. Yeşilel, M. Arici, S. Keskin, O. Büyükgüngör, **2D 3D polycatenated and 3D 3D interpenetrated metal-organic frameworks constructed from thiophene-2,5-dicarboxylate and rigid bis(imidazole) ligands** *J. Solid State Chem.*, vol. 210, pp. 261–266, 2014.
- [25] K. P. Carter, C. H. F. Zulato, E. M. Rodrigues, S. J. Pope, F. Sigoli, C. L. Cahill, **Controlling dimensionality via a dual ligand strategy in Ln-thiophene-2,5-dicarboxylic acid-terpyridine coordination polymers** *Dalt. Trans.*, vol. 44, pp. 15843–15854, 2015.
- [26] C. A. Black, J. S. Costa, W. T. Fu, C. Massera, O. Roubeau, S. J. Teat, G. Aromí, P. Gamez, J. Reedijk, **3-D lanthanide metal-organic frameworks: Structure,**

- photoluminescence, and magnetism***Inorg. Chem.*, vol. 48, no. 3, pp. 1062–1068, 2009.
- [27] X.-Z. Sun, Y.-F. Sun, B.-H. Ye, X.-M. Chen, **Hydrogen-bonding organization of (4,4) coordination layers into a 3-D molecular architecture with channels clathrating guest molecules [Cu(tdc)(bpy)(H₂O)](bpy) (tdc=thiophene-2,5-dicarboxylate; bpy=4,4'-bipyridine)***Inorg. Chem. Commun.*, vol. 6, pp. 1412–1414, 2003.
- [28] N. Stock, S. Biswas, **Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites***Chem. Rev.*, pp. 933–969, 2012.
- [29] Q. Xu, *"Nanoporous Materials Synthesis and Applications"*. CRC Press Taylor & Francis Group 2013.
- [30] C. Dey, T. Kundu, B. P. Biswal, A. Mallick, R. Banerjee, **Crystalline metal-Organic frameworks (MOFs): Synthesis, structure and function***Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.*, vol. 70, pp. 3–10, 2014.
- [31] M. L. Vasconcellos, **A teoria de pearson para a disciplina de química orgânica: Um exercício prático e teórico aplicado em sala de aula***Quim. Nova*, vol. 37, no. 1, pp. 171–175, 2014.
- [32] Y. Gong, T. Wang, M. Zhang, C. W. Hu, **Synthesis, structure and property of metal thiophene 2,5-dicarboxylates: Novel three dimensional coordination polymers***J. Mol. Struct.*, vol. 833, pp. 1–7, 2007.
- [33] C. S. Tsai, W. T. Chen, J. H. Liao, **Synthesis, Structure and Photoluminescence of Lanthanide Metal-Organic Frameworks, Ln(4)(TDC)(6)(DMF)(4)(H₂O)(2), where TDC²⁻ = thiophene-2,5-dicarboxylate, DMF = N,N-dimethylformamide***J. Chinese Chem. Soc.*, vol. 60, pp. 755–761, 2013.
- [34] J. Xu, J. Cheng, W. Su, M. Hong, **Effect of lanthanide contraction on crystal structures of three-dimensional lanthanide based metal-organic frameworks with thiophene-2,5-dicarboxylate and oxalate***Cryst. Growth Des.*, vol. 11, pp. 2294–2301, 2011.
- [35] W. Huang, D. Wu, P. Zhou, W. Yan, D. Guo, Chunying Duan, Q. Meng, **Luminescent and Magnetic Properties of Lanthanide-Thiophene-2,5-dicarboxylate Hybrid Materials***Cryst Growth Des.*, vol. 9, pp. 1361–1369, 2009.
- [36] Y. Cui, H. Xu, Y. Yue, Z. Guo, J. Yu, Z. Chen, J. Gao, Y. Yang, G. Qian, B. Chen, **A luminescent mixed-lanthanide metal-organic framework thermometer***J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, pp. 3979–3982, 2012.
- [37] M. Diab, Z. El-Sonbati, El-Bindary, S. M. Morgan, M. K. A. El-Kader, **Geometrical structures, molecular docking, spectroscopic characterization of mixed ligand and Schiff base metal complexes***J. Mol. Liq.*, vol. 218, pp. 571–585, 2016.

- [38] K. Kubeřová, A. Dořáková, Z. Trávnířek, Z. Dvořák, **Mixed-ligand copper(II) complexes activate aryl hydrocarbon receptor AhR and induce CYP1A genes expression in human hepatocytes and human cell lines***Toxicol. Lett.*, vol. 255, pp. 24–35, 2016.
- [39] N. B. D. Lima, A. I. S. Silva, S. M. C. Gonçalves, A. M. Simas, **Synthesis of mixed ligand europium complexes: Verification of predicted luminescence intensification***J. Lumin.*, vol. 170, pp. 505–512, 2016.
- [40] Y.-L. Sun, X. Feng, N. Guo, L.-Y. Wang, R.-F. Li, R.-F. Bai, **A novel europium coordination polymer based on mixed carboxylic acid ligands: Synthesis, structure and luminescence***Inorg. Chem. Commun.*, vol. 67, pp. 90–94, 2016.
- [41] A. Ben, J. Chékir-mzali, K. Ezzayani, S. Freslon, M. Salah, **Intramolecular energy transfer studies of a new mixed isopolymolybdate characterization and europium (III) luminescence properties** vol. 70, pp. 56–64, 2016.
- [42] W. Liu, X.-B. Yin, **Metal organic frameworks for electrochemical applications***TrAC Trends Anal. Chem.*, vol. 5, p. 9269, 2015.
- [43] D. M. Chen, N. Xu, X. H. Qiu, P. Cheng, **Functionalization of metal-organic framework via mixed-ligand strategy for selective CO₂ sorption at ambient conditions***Cryst. Growth Des.*, vol. 15, pp. 961–965, 2015.
- [44] Q. Chen, P.-C. Guo, S.-P. Zhao, J.-L. Liu, X.-M. Ren, **A rhombus channel metal-organic framework comprised of Sr²⁺ and thiophene-2,5-dicarboxylic acid exhibiting novel dielectric bistability***CrystEngComm*, vol. 15, pp. 1264–1270, 2013.
- [45] Ren Jia, Liu Yue, Chen Zhi, **Structures and magnetic properties of several novel lanthanide coordination polymers based on thiophene-2,5-dicarboxylic acid** vol. 55, no. 6, pp. 1073–1078, 2012.
- [46] F. R. Gonçalves Silva, R. G. Capelo, R. Q. Albuquerque, **Recent advances in lanthanide spectroscopy in Brazil***J. Lumin.*, vol. 170, pp. 472–483, 2016.
- [47] G. Broker, M. Klingshirn, R. D. Rogers, **Green chemistry and lanthanide-based crystal engineering***J. Alloys Compd.*, vol. 344, pp. 123–127, 2002.
- [48] J. Vuojola, T. Soukka, **Luminescent lanthanide reporters: new concepts for use in bioanalytical applications***Methods Appl. Fluoresc.*, vol. 2, p. 012001, 2014.
- [49] F. S. Richardson, **Terbium (III) and Europium (III) Ions as Luminescent Probes and Stains for Biomolecular Systems***Chem. Rev.*, vol. 82, pp. 541–552, 1982.
- [50] R. F. Martins, C. R. Neri, P. C. De Sousa Filho, O. A. Serra, K. T. De Oliveira, **Estudos fotoluminescentes em compostos de íons terras raras coordenados por um derivado carbazólico***Quim. Nova*, vol. 33, no. 10, pp. 2118–2123, 2010.
- [51] K. Binnemans, **Interpretation of europium(III) spectra***Coord. Chem. Rev.*, vol. 295, pp. 1–45, 2015.

- [52] S.I. Weissman, *J. Chem. Phys.* 10 (1942) 214–217.
- [53] H. Maas, A. Currao, G. Calzaferri, **“Encapsulated lanthanides as luminescent materials”** *Angew Chem.* vol. 41, pp. 2495–2497, 2002.
- [54] J.-C. G. Bünzli, **“Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Science -- Theory and Practice”** no. january 1989, pp. 219–239, 1989.
- [55] X. Chen, Y. Liu, D. Tu, **“Lanthanide-Doped Luminescent Nanomaterials”** Ed. Springer. p. 217. 2014
- [56] O. L. Malta, F. R. Gonçalves e Silva, **“A theoretical approach to intramolecular energy transfer and emission quantum yields in coordination compounds of rare earth ions”** *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 54, pp. 1593–1599, 1998.
- [57] Lima, N. B. D., Dutra, J. D. L, Gonçalves, S. M. C., Freire, R. O., Simas, **“Chemical Partition of the Radiative Decay Rate of Luminescence of Europium Complexes”** no. February, pp. 1–12, 2015.
- [58] J. D. L. Dutra, T. D. Bispo, R. O. Freire, **“LUMPAC lanthanide luminescence software: Efficient and user friendly”** *J. Comput. Chem.*, vol. 35, pp. 772–775, 2014.
- [59] O. L. Malta, **“Mechanisms of non-radiative energy transfer involving lanthanide ions revisited”** *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 354, no. 42–44, pp. 4770–4776, 2008.
- [60] R. Ilmi, K. Iftikhar, **“Structure elucidation by sparkle/RM1, effect of lanthanide contraction and photophysical properties of lanthanide(III) trifluoroacetylacetonate complexes with 1,10-phenanthroline”** *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 325, pp. 68–82, 2016.
- [61] P. Praveen, R. R. Babu, K. Ramamurthi, **“Validation of PM6 & PM7 semiempirical methods on polarizability calculations”** no. July 2016, p. 090011, 2015.
- [62] C. Steffen, K. Thomas, U. Huniar, A. Hellweg, O. Rubner, A. Schroer, **“TmoleX--a graphical user interface for TURBOMOLE”** *J. Comput. Chem.*, vol. 31, pp. 2967–2970, 2010.
- [63] **“MOPAC2016, HTTP://OpenMOPAC.net/, Version 15.052w, J.J.P. Stewart, Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA.”** 2015.
- [64] F. Neese, *WIREs Comput. Mol. Sci.* 2012, 2, 73–78
- [65] M. H. V. Werts, R. T. F. Jukes, J. W. Verhoeven, **“The emission spectrum and the radiative lifetime of Eu³⁺ in luminescent lanthanide complexes”** *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 4, pp. 1542–1548, 2002.
- [66] O. L. Malta, H. F. Brito, J. F. S. Menezes, F. R. G. E. Silva, S. Alves, F. S. Farias, V. M. de Andrade, **“Spectroscopic properties of a new light-converting device”**

- Eu(thenoyltrifluoroacetate)₃ 2(dibenzyl sulfoxide). A theoretical analysis based on structural data obtained from a sparkle model** *J. Lumin.*, vol. 75, pp. 255–268, 1997.
- [67] D. L. Paiva, G. M. L. G. S. K. J. R. V., *Introdução a Espectroscopia*, 4 ed. Bellingham, Washington, 2010.
- [68] S. C. Manna, S. Mistri, A. D. Jana, **A rare supramolecular assembly involving ion pairs of coordination complexes with a host-guest relationship: synthesis, crystal structure, photoluminescence and thermal study** *CrystEngComm*, vol. 14, p. 7415, 2012.
- [69] K. Nakamoto, **"Infrared and Raman Spectra of Inorganic and coordination compounds"** Fourth Edition. 1986.
- [70] D. Saha, S. Deng, **Hydrogen adsorption on metal-organic framework MOF-177** *Tsinghua Sci. Technol.*, vol. 15, no. 4, pp. 363–376, Aug. 2010.
- [71] Barbosa, C. D. A. do E. S. **"Polímeros de Coordenação Homo/Heterometálicos Baseados em Pb²⁺ e Eu³⁺: Estrutura e Propriedades Fotofísicas"**. Tese (Doutorado em Programa de Pós-Graduação em Química - Universidade Federal de Pernambuco) - Universidade Federal de Pernambuco, 2016.
- [72] L. F. Marques, C. C. Correa, S. J. L. Ribeiro, M. V. dos Santos, J. D. L. Dutra, R. O. Freire, F. C. Machado, **Synthesis, structural characterization, luminescent properties and theoretical study of three novel lanthanide metal-organic frameworks of Ho(III), Gd(III) and Eu(III) with 2,5-thiophenedicarboxylate anion** *J. Solid State Chem.*, vol. 227, pp. 68–78, 2015.
- [73] L.-L. Miao, M.-Y. Guo, J. Wu, Y.-M. Lu, Q. Wu, Y. Bai, Q.-Y. Li, G.-W. Yang, **Counter anion and pH directed assembly of europium(III) compounds based on tetrazole containing carboxylic acids** *Inorganica Chim. Acta*, vol. 450, pp. 176–181, 2016.
- [74] A. Ruiz-Martínez, D. Casanova, and S. Alvarez, **Polyhedral structures with an odd number of vertices: Nine-coordinate metal compounds**, *Chem. - A Eur. J.*, vol. 14, pp. 1291–1303, 2008.
- [75] P. P. Lima, O. L. Malta, S. Alves, **Spectroscopic study of the Eu³⁺, Tb³⁺ and Gd³⁺ complexes with ligands derived from dicarboxylic acids** *Quim. Nova*, vol. 28, no. 5, pp. 805–808, 2005.
- [76] D. L. . G. M. L. G. S. K. J. R. V. Paiva, *Introdução a Espectroscopia Vibracional*, 4 ed. Bellingham, Washington, 2010, p. 371.
- [77] Romão, R. M., **Termometria óptica baseada em vidros fosfatos dopados com Er³⁺** *Dissertação (Mestrado em Programa de Pós graduação em física da matéria condensada - Universidade Federal de Alagoas) Universidade Federal de Alagoas*, 2011.

- [78] Sun, Y. G et. al **“Solvothermal synthesis, Crystal structure, and properties of lanthanide-organic frameworks based on thiophene-2,5-dicarboxylic acid”** Dalton Trans, 2011, 40, 11581.
- [79] Zhichao Hu, Benjamin J. D., Jing Li, **“Luminescent metal-organic frameworks for chemical sensing and explosive detection”** Chem. Soc. Rev. 2014. 43. 5815.

APÊNDICE A ã RESULTADOS TEÓRICOS

Figura A 1 Espectros de emissão da amostra A

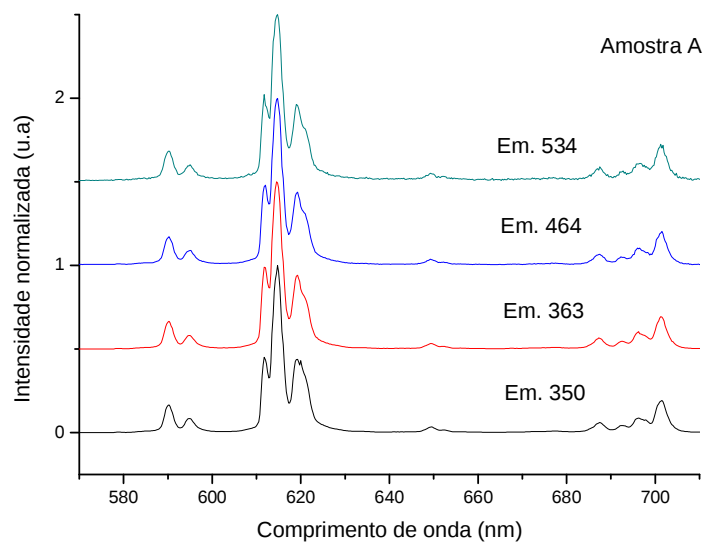


Figura A 2 Espectros de emissão da amostra C

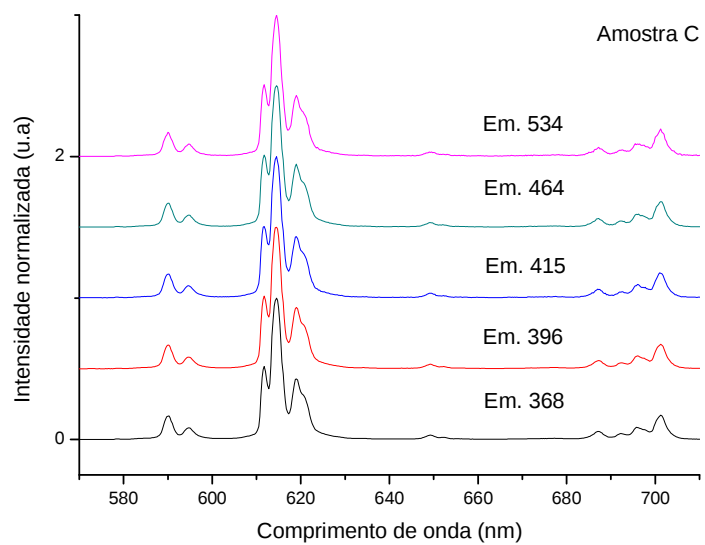


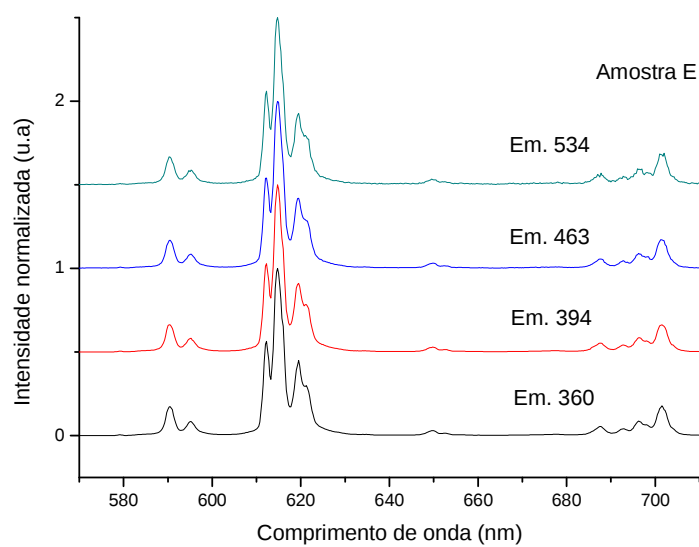
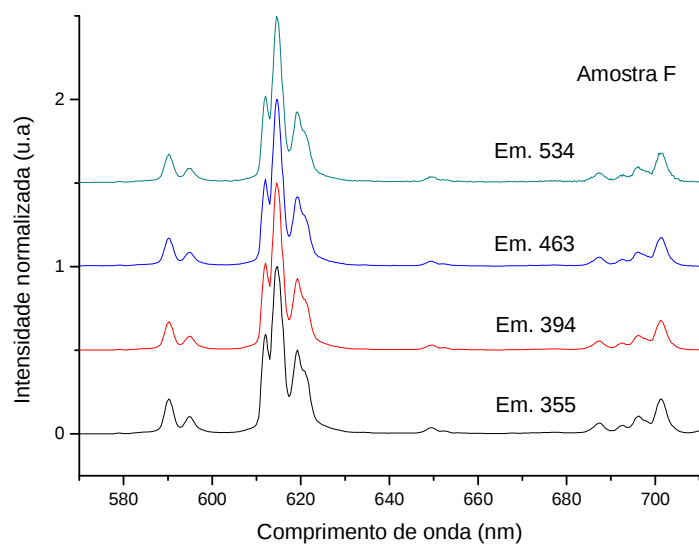
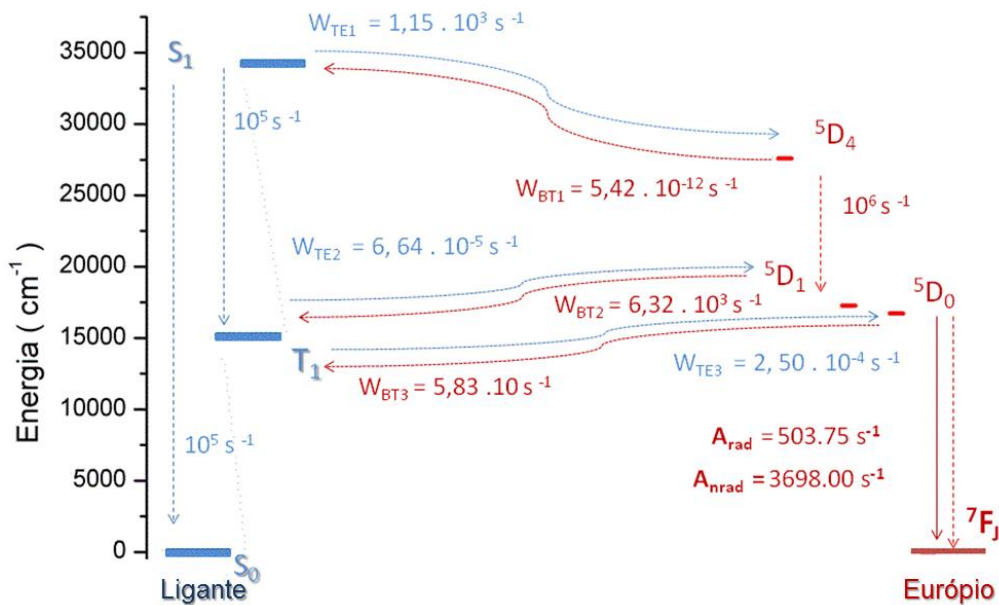
Figura A 3 Espectros de emissão da amostra E**Figura A 4 Espectros de emissão da amostra F**

Figura 28 Diagrama de nível de energia para Amostra B, mostrando os prováveis canais para o processo de transferência de energia.



*Estado de energia do ligante (cm⁻¹): singlete(33351) e tripleto (15306)
Estado 4f (cm⁻¹): ⁵D₀ (17281), ⁵D₁ (18703) e ⁵D₄ (27586)

Tabela 10 Parâmetros de intensidade teóricos e experimental ' 2, ' 4, e ' 6, taxas de transferência de energia radiativas (A_{rad}) e não-radiativas (A_{nrad}) e eficiência quântica ('), referentes ao calculo de erro da amostra A.

Estruturas	Parâmetros de Intensidade			Propriedades Espectroscópicas				
	' 2	' 4	' 6	A _{rad} (s ⁻¹)	A _{nrad} (s ⁻¹)	R _{2/0}	U(ms)	(%)
	10 ⁻²⁰ cm ²							
A _{com} CI_RM1	8,6720867	45,02806		6,705341	0,905783	14,7619		6,644239
A _{sem} CI_RM1	25,383921	77,69463		35,84317	4,840657	20,15873		35,82843
A _{com} CI_PM3	0,1806685	0,129515		2,74855	0,371444	6,825397		2,691337
A _{sem} CI_PM3	8,5817525	61,4333		9,855971	1,328013	16,19048		9,756098
A _{com} CI_PM7	33,242999	82,0118		10,74015	1,450657	14,92063		10,68124
A _{sem} CI_PM7	2,8003613	90,35832		19,78196	2,671695	10		19,76451

Tabela 11 Parâmetros de intensidade teóricos e experimental γ_2 , γ_4 , e γ_6 , taxas de transferência de energia radiativas (Arad) e não-radiativas (Anrad) e eficiência quântica (η), referentes ao cálculo de erro da amostra B.

Estruturas	Parâmetros de Intensidade			Propriedades Espectroscópicas				
	γ_2	γ_4	γ_6	$A_{\text{rad}}(\text{s}^{-1})$	$A_{\text{nrad}}(\text{s}^{-1})$	$R_{2/0}$	$\tau(\text{ms})$	(%)
	10^{-20} cm^2							
$B_{\text{com Cl_RM1}}$	7,80446	58,9869		8,111281	4,747592	15,36145		10,66576
$B_{\text{sem Cl_RM1}}$	7,718696	65,17485		9,398599	4,975887	15,21084		11,95652
$B_{\text{com Cl_PM3}}$	0,51458	0,733919		1,445788	24,88687	4,36747		18,5462
$B_{\text{sem Cl_PM3}}$	8,147513	58,9869		7,845209	4,704702	15,66265		10,39402
$B_{\text{com Cl_PM7}}$	6,7753	60,28205		8,950581	4,895173	14,15663		11,48098
$B_{\text{sem Cl_PM7}}$	10,80617	88,91927		12,20214	5,456793	18,5241		14,60598

Figura 29 Microanálise do cristal obtido por Espectroscopia de Raio X por Dispersão e Energia (EDS). Resultado obtido para amostra B.

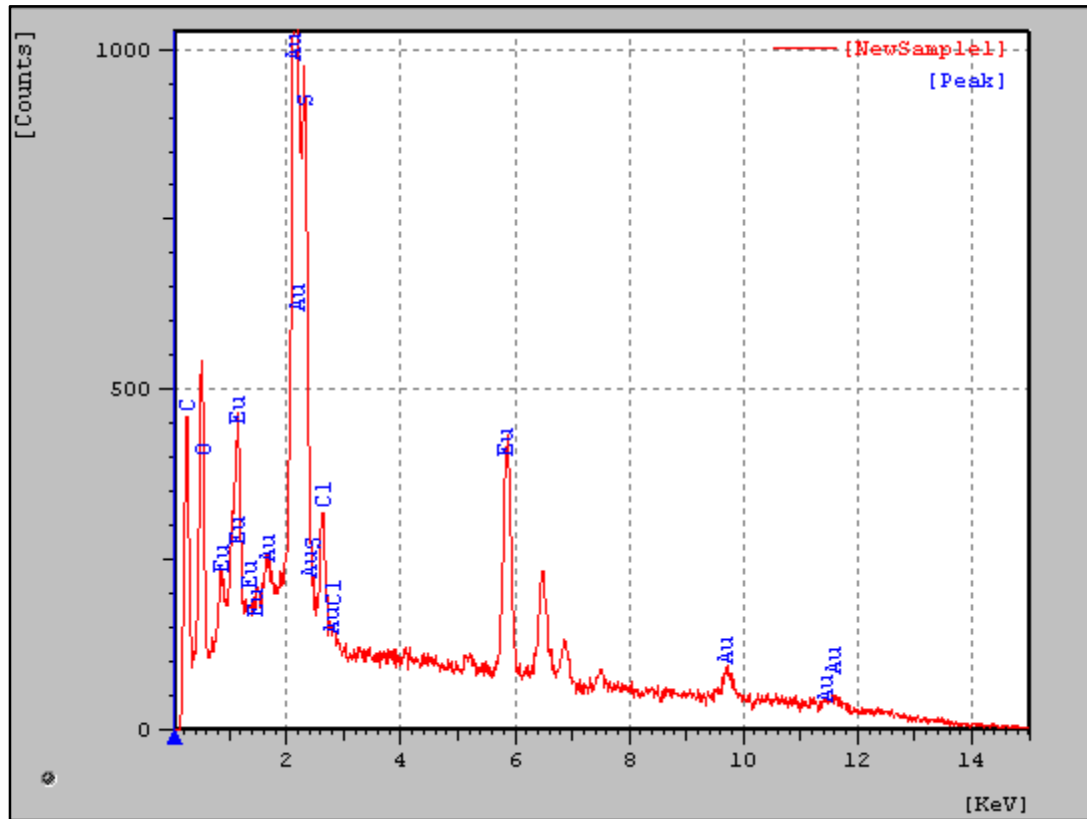


Figura 30 Microanálise do cristal obtido por Espectroscopia de Raio X por Dispersão e Energia (EDS). Resultado obtido para amostra D.

