



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

RAQUEL MILANI

**REDES DE COORDENAÇÃO CONTENDO ÍONS LANTANÍDEOS:
elucidação das propriedades morfológicas, estruturais e fotofísicas em função
da temperatura**

Recife
2013

RAQUEL MILANI

**REDES DE COORDENAÇÃO CONTENDO ÍONS LANTANÍDEOS:
elucidação das propriedades morfológicas, estruturais e fotofísicas em função
da temperatura**

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

Orientador (a): Prof. Dr. Severino Alves Junior

Orientador Externo: Dr. Mateus Borba Cardoso

Coorientador (a): Prof. Dr. Cid Bartolomeu de Araújo

Recife

2013

Catálogo na fonte
Bibliotecária: Luiza de Oliveira/CRB1316

M637r Milani, Raquel.

Redes de coordenação contendo íons lantanídeos: elucidação das propriedades morfológicas, estruturais e fotofísicas em função da temperatura / Raquel Milani.– 2013. 107 f.: il.

Orientador: Severino Alves Junior.

Orientador externo: Mateus Borba Cardoso.

Coorientador: Cid Bartolomeu de Araújo

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. Centro de Ciências Exatas e da Natureza. Programa de Pós-graduação em Ciência de Materiais. Recife, 2013.

Inclui referências e apêndices

1. Redes de coordenação. 2. Íons lantanídeos (LOFs). 3. Modelo Sparkle. 4. Luminescência. 5. Aquecimento *in situ*. 6. Tratamento térmico. I. Alves Junior, Severino. II. Cardoso, Mateus Borba. III. Araújo, Cid Bartolomeu. IV. Título.

620.19

CDD (23. ed.)

UFPE - CCEN 2024 – 90

**REDES DE COORDENAÇÃO CONTENDO ÍONS LANTANÍDEOS:
elucidação das propriedades morfológicas, estruturais e fotofísicas em função
da temperatura**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Ciência de Materiais. Área de concentração: Materiais não metálicos.

Aprovado em: 23/08/2013.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Severino Alves Junior (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Petrus D'amorim Santa Cruz Oliveira (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Eduardo Padrón Hernández (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Ricardo Oliveira Freire (Examinador Externo)
Universidade Federal de Sergipe

Prof. Dr. Bráulio Silva Barros (Examinador Externo)
Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Aos meus queridos pais, Velcy Ferrari Milani e Estevão Milani.

AGRADECIMENTOS

Não cheguei até aqui sozinha... muitas pessoas doaram sua atenção, seu conhecimento, seu amor e carinho. Agradeço de forma carinhosa a todas as pessoas com as quais convivi durante este tempo e que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho. Porém, algumas dessas pessoas merecem um agradecimento especial.

Aos meus estimados orientadores Profs. Severino Alves Jr e Mateus Borba Cardoso. Meu eterno agradecimento por terem aceitado me orientar e por sempre acreditarem na minha capacidade. Vocês não mediram esforços para que eu pudesse concluir esta tese. Além de excelentes profissionais, vocês são humanos. Valeu! Jamais esquecerei as clássicas frases: “Daí – é dando no burro que a carroça anda” e, “Monstro do Pantano Profundo, o que você precisa agora?”

Agradeço de forma carinhosa ao Prof. Cid Bartolomeu de Araújo por ter aceitado o convite de me coorientar e pela sua colaboração.

Aos Profs. Ricardo O. Freire, Nivan B. da Costa Jr, Eduardo. L. Falcão, Ana Cláudia V. de Araújo, Marcelo O. Rodrigues e André Galembeck pela colaboração neste trabalho.

Aos meus queridos colegas e amigos Claudilene, Daniel, Euzébio, Cintya e Leonis. Vocês sabem o quando me ajudaram e o tanto que sou grata. Ao querido Leonis eu faço um agradecimento especial, pois ele dedicou além de inúmeras noites, muito do seu conhecimento e atenção. Obrigada em polônês para todos vocês!!!!

Por fim, agradeço às pessoas mais importantes da minha vida: meus queridos pais, Estevão e Velcy, minha irmã Roberta e ao meu irmão Everton. Não tenho palavras para dizer o quanto sou grata. Dedico todo meu amor para vocês!

Às instituições que apoiaram financeiramente este trabalho: UFPE, CNPq, INAMI, LNLS, CAPES e FACEPE.

“Jamais desista dos seus sonhos... existem pessoas que sempre irão te ajudar a concretizá-los”.

“Embora ninguém possa voltar atrás e fazer um novo começo, qualquer um pode começar agora e fazer um novo fim!” (Rizzi, 2011, n. p.).

RESUMO

Nas últimas décadas, os materiais luminescentes têm despertado um grande interesse por parte da comunidade científica e, atualmente são foco de inúmeras pesquisas, devido principalmente às suas características peculiares e ao número crescente de aplicações nas áreas tecnológicas e biológicas. Neste contexto, a proposta deste trabalho foi sintetizar redes de coordenação contendo íons lantanídeos, Lanthanide-Organic Frameworks (LOFs), por meio de uma metodologia de síntese sequencial (hidrotérmica/cristalização aberta) no âmbito da “química verde”. Desta forma, foi possível obter duas redes de coordenação, $[Ln_2MELL(H_2O)_6]$ e $[Ln_2MELL(H_2O)_8] \cdot 2H_2O$ (Ln= Eu^{3+} ou Gd^{3+} e MELL= ácido melítico). As propriedades morfológicas, estruturais e fotofísicas das LOFs foram investigadas pelo conjunto de técnicas de microscopia eletrônica de varredura e microscopia de fluorescência, análise termogravimétrica, difração de raios X de monocristal e de pó, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e espectroscopia de fluorescência. As redes obtidas via síntese hidrotérmica, LnMELL_1= $[Ln_2MELL(H_2O)_6]$, exibem cristais com morfologia hexagonal, enquanto aquelas sintetizadas por cristalização aberta, LnMELL_2= $[Ln_2MELL(H_2O)_8] \cdot 2H_2O$, apresentam forma geométrica cúbica. Outra característica a ser observada é que ambos os materiais possuem uma única fase e alta cristalinidade. Já, no que diz respeito às propriedades fotofísicas, os resultados sugerem que o processo de transferência de energia, ligante-íon lantanídeo, ocorre de maneira diferente nas LOFs EuMELL_1 e EuMELL_2. Além disso, vale destacar que um estudo minucioso do efeito da temperatura nas propriedades já mencionadas foi realizado por aquecimento *in situ* e após tratamento térmico. Em paralelo, pela primeira vez, simulações teóricas das propriedades fotofísicas das LOFs foram realizadas em fase sólida utilizando uma abordagem semiempírica associada aos modelos Sparkle/AM1, Sparkle/PM3 e Sparkle/PM6 para a rede $[Eu_2MELL(H_2O)_6]$. A estrutura calculada baseada no modelo Sparkle/PM3 foi a que apresentou a melhor concordância com os resultados experimentais. No que se refere ao efeito da temperatura nas propriedades morfológicas, estruturais e fotofísicas das LOFs, verificou-se que o aquecimento controlado até 423 K proporcionou um aumento significativo, em torno de 45%, na eficiência quântica de emissão (η) das redes $[Eu_2MELL(H_2O)_6]$, de 13,0% para 18,7%, e $[Eu_2MELL(H_2O)_8] \cdot 2H_2O$, de 9,3% para 14,5%, sem afetar a cristalinidade dos materiais. Contudo, acima de 423 K observou-se uma mudança expressiva na estrutura cristalina, na morfologia e nas propriedades fotofísicas das LOFs. Em 473 K ocorre alteração drástica na microestrutura dos cristais e perda da cristalinidade das redes.

Palavras-chave: redes de coordenação contendo íons lantanídeos (LOFs); modelo Sparkle; luminescência; aquecimento *in situ*; tratamento térmico.

ABSTRACT

In the past decades, luminescent materials have attracted significant attention of the scientific community and, currently, they are the focus of numerous studies mainly due to its specific characteristics and the increasing number of applications in biological and technological areas. In this context, the aim of this work was to synthesize lanthanide-based metal organic frameworks, Lanthanide-Organic Frameworks (LOFs), through a sequential synthesis methodology (hydrothermal/open crystallization) within the scope of "green chemistry". Thus, it was possible to obtain two frameworks, $[Ln_2MELL(H_2O)_6]$ and $[Ln_2MELL(H_2O)_8] \cdot 2H_2O$ ($Ln = Eu^{3+}$ or Gd^{3+} and MELL=mellitic acid). Morphological, structural and photophysical properties of LOFs were characterized by means of scanning electron and fluorescence microscopies, thermogravimetric analysis, single-crystal and powder X-ray diffraction, Fourier transform absorption infrared and photoluminescence spectroscopies. The frameworks obtained by hydrothermal synthesis, LnMELL_1= $[Ln_2MELL(H_2O)_6]$, exhibit crystals with hexagonal morphology, while those synthesized by open crystallization, LnMELL_2= $[Ln_2MELL(H_2O)_8] \cdot 2H_2O$, have a cubic shape geometry. In parallel, another observed characteristic is that both materials presented single phase and high crystallinity. However, the photophysical results, suggest that the energy transfer process, ligand-to-lanthanide, occurs the different forms in the LnMELL_1 and LnMELL_2 LOFs. Moreover, a detailed study of the temperature effect on the properties above mentioned was conducted by heating *in situ* as well as after *ex situ* heating treatment. In parallel, for the first time, theoretical simulations of the photophysical properties of LOFs were performed using the solid phase semiempirical approach associated with Sparkle/AM1, Sparkle/PM3 and Sparkle/PM6 models for the $[Eu_2MELL(H_2O)_6]$ framework. The structure obtained based on the Sparkle/PM3 model showed the best agreement with the experimental results. It was observed that the controlled heating up to 423 K showed a significant increase in the emission quantum efficiency (η) of $[Eu_2MELL(H_2O)_6]$ frameworks, changing from 13.0% to 18.7%, and for $[Eu_2MELL(H_2O)_8] \cdot 2H_2O$, going from 9.3% to 14.5% without affecting materials crystallinity. However, above 423 K, it was observed a significant change in the crystals structure, morphology and the photophysical properties of the LOFs. At 473 K, occurs drastic change in the microstructure of crystals and loss of crystallinity of the frameworks.

Keywords: lanthanide-organic frameworks (LOFs); Sparkle model; luminescence; *in situ* heating; heat treatment.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 -	Ilustração do mecanismo de transferência de energia entre ligante-íon Ln^{3+} , conhecido como processo de sensibilização ou efeito antena.....	25
Figura 2 -	Número de publicações contendo as palavras-chaves “Metal-Organic Framework Lanthanide” nos últimos 18 anos.....	28
Figura 3 -	Esquema ilustrativo da formação de polímeros de coordenação com estruturas em uma (1D), duas (2D) ou três (3D) dimensões...	29
Figura 4 -	Representação da estrutura do ácido melítico. Os elementos químicos que o constituem estão representados por esferas de diferentes cores onde: oxigênio (vermelho), carbono (cinza escuro) e hidrogênio (branco).....	30
Figura 5 -	Possíveis modos de coordenação do ácido melítico com íons metálicos.....	30
Figura 6 -	Ilustração de algumas das aplicações mais representativas dos materiais luminescentes.....	32
Figura 7 -	Esquema representativo da nomenclatura adotada para designar as LOFs obtidas neste trabalho. Em que $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ ou Gd^{3+} , e X=1 (hidrotérmica) e 2 (cristalização aberta).....	35
Figura 8 -	Esquema ilustrativo da obtenção das LOFs, LnMELL_1 , $[\text{Ln}_2(\text{MELL})(\text{H}_2\text{O})_6]_n$, e LnMELL_2 , $[\text{Ln}_2\text{MELL}(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	36
Figura 9 -	Imagens de microscopia eletrônica de varredura (A)-(B) e microscopia de fluorescência (A1)-(B1) de cristais das LOFs obtidas por síntese hidrotérmica, EuMELL_1 e GdMELL_1 , respectivamente.....	43
Figura 10 -	Imagens de microscopia eletrônica de varredura (A)-(B) e microscopia de fluorescência (A1)-(B1) de cristais das LOFs obtidas via cristalização aberta, EuMELL_2 e GdMELL_2 , respectivamente.....	45
Figura 11 -	Estrutura cristalográfica das LOFs LnMELL_1 , $[\text{Ln}_2(\text{MELL})(\text{H}_2\text{O})_6]_n$: (A) Poliedro de coordenação do íon lantanídeo Ln^{3+} , descrito como prisma distorcido tri-encapuzado.	

	(B) Representação do ambiente de coordenação ao redor do ânion melitato. (C) Vista da estrutura ao longo do eixo c.....	47
Figura 12 -	Estrutura cristalográfica das LOFs LnMELL_2, $[Ln_2MELL(H_2O)_8 \cdot 2H_2O]_n$. (A) Poliedro de coordenação do íon lantanídeo Ln^{3+} ; (B) Representação do ambiente de coordenação ao redor do ânion melitato; (C) Vista da estrutura ao longo do eixo c.....	49
Figura 13 -	Difratogramas de raios X de pó do padrão calculado (linha preta) e das amostras EuMELL_1 (linha vermelha) e GdMELL_1 (linha azul), respectivamente.....	50
Figura 14 -	Difratogramas de raios X de pó do padrão calculado (linha preta) e das amostras EuMELL_2 (linha vermelha) e GdMELL_2 (linha azul), respectivamente.....	51
Figura 15 -	Espectro de absorção de infravermelho do ácido melítico "MELL" (linha preta) e das LOFs EuMELL_1 (linha vermelha) e GdMELL_1 (linha azul), respectivamente.....	52
Figura 16 -	Espectro de absorção de infravermelho do ácido melítico "MELL" (linha preta) e das LOFs EuMELL_2 (linha vermelha) e GdMELL_2 (linha azul), respectivamente.....	54
Figura 17 -	Espectros de excitação (linha preta) e emissão (linha azul) da LOF GdMELL_1 obtidos em 8 K.....	55
Figura 18 -	Espectro de excitação (A) da LOF EuMELL_1 obtido em 298 K.....	56
Figura 19 -	Espectro de emissão (B) da LOF EuMELL_1 obtido em 298 K. A região de 500 a 583 nm está amplificada (130x).....	57
Figura 20 -	Espectros de excitação (linha preta) e emissão (linha azul) da LOF GdMELL_2 obtido em 8 K.....	59
Figura 21 -	Espectro de excitação da LOF EuMELL_2 obtido em 298 K.....	60
Figura 22 -	Espectro de emissão (B) da LOF EuMELL_2 obtido em 298 K. A região de 500 a 583 nm está amplificada (60x).....	61
Figura 23 -	Diagrama de níveis de energia das LOFs EuMELL_1 e EuMELL_2.....	63
Figura 24 -	Representação do ambiente de coordenação ao redor do íon Eu^{3+} nas estruturas das LOFs LnMELL_1(A) e LnMELL_2(B).....	70

Figura 25 -	Curvas de TGA das amostras EuMELL_1 (linha vermelha) e EuMELL_2 (linha preta).....	71
Figura 26 -	Imagens de microscopia eletrônica de varredura das LOFs EuMELL_1 em temperatura ambiente, 298 K, e após tratamento térmico nas temperaturas de 423* K e 473* K, respectivamente. As imagens da direita apresentam os detalhes da superfície dos cristais.....	73
Figura 27 -	Difratogramas de raios X de pó experimentais e simulados da LOF EuMELL_1 em temperatura ambiente, 298 K, durante aquecimento <i>in situ</i> nas temperaturas de 423 K e 473 K e, após tratamento térmico, 423* K e 473* K.....	75
Figura 28 -	Espectro de infravermelho da LOF EuMELL_1 em temperatura ambiente, 298 K, e após tratamento térmico nas temperaturas de 423* K e 473* K, respectivamente.....	76
Figura 29 -	Espectros de excitação da LOF GdMELL_1 na temperatura de 8 K, em temperatura ambiente, 298 K, durante aquecimento <i>in situ</i> nas temperaturas de 423 K e 473 K e, após tratamento térmico, 423* K e 473*	77
Figura 30 -	Espectros de emissão da LOF GdMELL_1 na temperatura de 8 K, em temperatura ambiente, 298 K, durante aquecimento <i>in situ</i> nas temperaturas de 423 K e 473 K e, após tratamento térmico, 423* K e 473* K.....	78
Figura 31 -	Espectros de excitação da LOF EuMELL_1 em temperatura ambiente, 298 K, durante aquecimento <i>in situ</i> nas temperaturas de 423 K e 473 K e, após tratamento térmico, 423* K e 473* K.....	79
Figura 32 -	Espectros de emissão da LOF EuMELL_1 em temperatura ambiente, 298 K, durante aquecimento <i>in situ</i> nas temperaturas de 423 K e 473 K e, após tratamento térmico, 423* K e 473* K.....	80
Figura 33 -	Diagrama de energia experimental da LOF LnMELL_1 na temperatura de 8 K, em temperatura ambiente, 298 K, durante aquecimento <i>in situ</i> nas temperaturas de 423 K e 473 K e, após tratamento térmico, 423* K e 473* K.....	82

Figura 34 -	Imagens de microscopia eletrônica de varredura da LOF EuMELL_2 em temperatura ambiente, 298 K, e após tratamento térmico nas temperaturas de 423* K e 473* K, respectivamente. As imagens da esquerda apresentam os detalhes da superfície dos cristais.....	84
Figura 35 -	Difratogramas de raios X de pó experimentais da LOF EuMELL_2 em temperatura ambiente, 298 K, durante aquecimento <i>in situ</i> nas temperaturas de 423 K e 473 K e, após tratamento térmico, 423* K e 473* K.....	85
Figura 36 -	Espectro de infravermelho da LOF EuMELL_2 em temperatura ambiente, 298 K, e após tratamento térmico nas temperaturas de 423* K e 473* K, respectivamente.....	86
Figura 37 -	Espectros de excitação da LOF GdMELL_2 na temperatura de 8 K, em temperatura ambiente, 298 K, durante aquecimento <i>in situ</i> nas temperaturas de 423 K e 473 K e, após tratamento térmico, 423* K e 473* K.....	88
Figura 38 -	Espectros de emissão da LOF GdMELL_2 na temperatura de 8 K, em temperatura ambiente, 298 K, durante aquecimento <i>in situ</i> nas temperaturas de 423 K e 473 K e, após tratamento térmico, 423* K e 473* K.....	88
Figura 39 -	Espectros de excitação da LOF EuMELL_2 em temperatura ambiente, 298 K, durante aquecimento <i>in situ</i> nas temperaturas de 423 K e 473 K e, após tratamento térmico, 423* K e 473* K.....	89
Figura 40 -	Espectros de emissão da LOF EuMELL_2 em temperatura ambiente, 298 K, durante aquecimento <i>in situ</i> nas temperaturas de 423 K e 473 K e, após tratamento térmico, 423* K e 473* K.....	90
Figura 41 -	Diagrama de energia experimental da LOF LnMELL_2 na temperatura de 8 K, em temperatura ambiente, 298 K, durante aquecimento <i>in situ</i> nas temperaturas de 423 K e 473 K e, após tratamento térmico, 423* K e 473* K.....	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 , taxas radiativa (A_{rad}) e não-radiativa (A_{nrad}), tempo de vida (τ), eficiência quântica (η) e rendimento quântico (q) experimentais da LOF EuMELL_1.....	58
Tabela 2 -	Parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 , taxas radiativa (A_{rad}) e não-radiativa (A_{nrad}), tempo de vida (τ), eficiência quântica (η) e rendimento quântico (q) experimentais da LOF EuMELL_2.....	62
Tabela 3 -	Parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 , taxas radiativa (A_{rad}) e não-radiativa (A_{nrad}), tempo de vida (τ), eficiência quântica (η) e rendimento quântico (q) experimentais e calculados a partir da estrutura otimizada pelo Sparkle/PM3. Valores obtidos para a rede EuMELL_1 nas temperaturas de 8 K, 298 K, 423 K e 473 K.....	81
Tabela 4 -	Parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 , taxas radiativa (A_{rad}) e não-radiativa (A_{nrad}), tempo de vida (τ), eficiência quântica (η) e rendimento quântico (q) experimentais. Valores obtidos para a rede EuMELL_2 nas temperaturas de 8 K, 298 K, 423 K e 473 K.....	91

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AM1	<i>Austin Model 1</i>
Ln	Lantanídeo
LOFs	<i>Lanthanide-Organic Frameworks</i>
MELL	Ácido melítico
MOFs	<i>Metal-Organic Frameworks</i>
PM3	<i>Parametric Model 3</i>
PM6	<i>Parametric Model 6</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

$A_{0 \rightarrow J}$	Coeficiente de emissão espontânea
A_{rad}	Taxa de decaimento radiativo
A_{nrad}	Taxa de decaimento não-radiativo
$I_{0 \rightarrow J}$	Área sob a curva do espectro de emissão
λ	Comprimento de onda
$^{\circ}\text{C}$	Celsius
η	Eficiência quântica de emissão
Ω	Parâmetro de intensidade
K	Kelvin
n	Índice de refração médio do meio
ν	Frequência ou energia do baricentro das transições
q	Rendimento quântico de emissão
τ	Tempo de vida
S_1	Estado excitado singleto
T_1	Estado excitado tripleto

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO GERAL.....	19
2	PANORAMA GERAL E OBJETIVOS.....	22
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	23
3.1	LANTANÍDEOS: FUNDAMENTOS E APLICAÇÕES.....	23
3.2	REDES DE COORDENAÇÃO CONTENDO ÍONS LANTANÍDEOS..	27
4	REDES DE COORDENAÇÃO CONTENDO ÍONS LANTANÍDEOS (LOFs).....	33
4.1	MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS	34
4.1.1	Reagentes.....	34
4.1.2	Preparação dos Sais de Lantanídeos.....	34
4.1.3	Preparação das Redes de Coordenação com Íons Lantanídeos (LOFs).....	34
4.2	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	36
4.2.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	36
4.2.2	Microscopia de Fluorescência (MF).....	37
4.2.3	Difratometria de Raios X de Pó (DRX).....	37
4.2.4	Difratometria de Raios X de Monocristal.....	37
4.2.5	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR).....	38
4.2.6	Espectroscopia de Fluorescência.....	38
4.2.6.1	Curvas de Decaimento dos Estados Excitados (τ).....	38
4.2.6.2	Eficiência Quântica de Emissão (η).....	39
4.2.6.3	Parâmetros de Intensidade (Ω_2 e Ω_4).....	40
4.2.6.4	Rendimento Quântico de Emissão (q).....	41
4.3	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	42
4.4	CONCLUSÕES.....	63
5	TEMPERATURA: SUA INFLUÊNCIA NAS PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS, ESTRUTURAIS E FOTOFÍSICAS.....	65
5.1	MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....	65
5.2	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	66
5.2.1	Análise Termogravimétrica (TGA).....	66

5.2.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	66
5.2.3	Difratometria de Raios X de Pó (DRX).....	67
5.2.4	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR).....	67
5.2.5	Espectroscopia de Fluorescência.....	67
5.2.6	Detalhes Teóricos.....	68
5.3	RESULTADOS.....	69
5.3.1	Redes de Coordenação LnMELL_1 - $[Ln_2(MELL)(H_2O)_6]$	72
5.3.2	Redes de Coordenação LnMELL_2 - $[Ln_2MELL(H_2O)_8 \cdot 2H_2O]_n$	83
5.4	CONCLUSÕES.....	92
6	CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS.....	94
	REFERÊNCIAS.....	96
	APÊNDICE A – TEMPO DE VIDA EM 8 K DA LOF GdMELL_1.....	102
	APÊNDICE B – TEMPO DE VIDA EM 298 K DA LOF EuMELL_1....	103
	APÊNDICE C – TEMPO DE VIDA EM 8 K DA LOF GdMELL_2.....	104
	APÊNDICE D – TEMPO DE VIDA EM 8 K DA LOF EuMELL_2.....	105
	APÊNDICE E – GEOMETRIAS SIMULADAS PARA A LOF EuMELL_1 NAS TEMPERATURAS DE (A) 298 K, (B) 423 K E (C) 473 K.....	106
	APÊNDICE F – GEOMETRIAS SIMULADAS PARA A LOF EuMELL_1 NAS TEMPERATURAS DE (A) 298 K, (B) 423 K E (C) 473 K.....	107

1 INTRODUÇÃO GERAL

A luminescência é um fenômeno que tem fascinado a humanidade desde os tempos mais remotos. Ela é definida como a emissão de luz espontânea por uma espécie que se encontra em um estado excitado (Bunzli; Piguet, 2005). Tanto em eventos naturais, como a aurora boreal, quanto em alguns elementos químicos, a exemplo dos lantanídeos (Ln), ela pode ser observada.

Materiais luminescentes, à base de íons lantanídeos, têm recebido um destaque especial nos últimos anos, devido às suas propriedades espectroscópicas únicas e ao número crescente de aplicações nas áreas tecnológicas e biológicas (Zoppi, 1997; Mackenzie; Bescher, 1998; Collinson, 1998; Zoppi, 1999; Ashby; Bréchet, 2003; Campos; Buffon, 2003; Croutxé-Barghorn; Soppera; Chevallier, 2003; Ritchie, 2007; Carlos; Ferreira; Bermudez, 2007; Bourgeat-Lami, 2007; Soucek, 2007; Zhu; Wilkie, 2007; Kickelbick, 2007; Tsuru; Hayakawa; Osaka, 2007; Caseri, 2007; Currie *et al.*, 2007; Hüsing, 2007). Neste contexto, uma classe de materiais luminescentes, denominados de redes de coordenação contendo íons lantanídeos (*Lanthanide-Organic Frameworks* - LOFs) têm sido reportados na literatura (Allendorf, *et al.* 2009; Bunzli; Elizeeva, 2013). Apesar destes materiais estarem em um estágio inicial de desenvolvimento, é evidente, a partir das suas propriedades e aplicações, que estes materiais representam um caminho promissor de pesquisa.

As LOFs são materiais híbridos, que têm como centros metálicos, íons lantanídeos, coordenados a ligantes orgânicos, que se repetem formando uma rede com estrutura em duas (2D) ou três (3D) dimensões (Peng *et al.*, 2012). Caso a estrutura resultante apresente apenas uma dimensão (1D), está é denominada de polímero de coordenação (Batten *et al.*, 2012; Batten *et al.*, 2013). Estes materiais apresentam alta organização estrutural e cristalinidade. Suas propriedades morfológicas, estruturais e fotofísicas são altamente influenciadas tanto pela arquitetura espacial, quanto pelo tipo de ligante e íon lantanídeo.

Dentre as redes de coordenação luminescentes, aquelas que possuem como centro metálico, o íon európio (Eu^{3+}), são sem dúvida, as mais estudadas. Este fato está diretamente relacionado com a versatilidade, a intensa emissão característica no vermelho, do estado de oxidação trivalente deste íon, e a pureza das suas transições eletrônicas, que possibilitam a sua utilização como sonda estrutural (Bunzli, 2005; Bunzli, 2010; Bunzli; Eliseeva, 2010a; Bunzli; Eliseeva, 2010b; Bettencourt-Dias,

2011; Bunzli; Eliseeva, 2013). Contudo, convém salientar a importância das LOFs com outros lantanídeos, tais como, aquelas que contêm o íon gadolínio (Gd^{3+}), que dentre as suas diversas características, se destacam por permitirem a elucidação das propriedades espectroscópicas do ligante (Bunzli, 2005; Lima; Malta; Alves Júnior, 2005). Assim sendo, as LOFs estudadas neste trabalho, foram sintetizadas contendo os íons Eu^{3+} ou Gd^{3+} coordenados aos grupos carboxilatos do ácido melítico. Este ligante orgânico, por sua vez, é muito versátil e permite a obtenção de redes multifuncionais, por possuir, em sua estrutura, seis grupos carboxilatos, os quais podem se ligar com vários centros metálicos e assim, adotar diferentes modos de coordenação (Wu *et al.*, 1995; Rodrigues *et al.*, 2009a; Ostasz *et al.*, 2013; Rodrigues, 2010; Volkringer *et al.*, 2012).

A arquitetura espacial e as propriedades das LOFs também são altamente influenciadas pelas condições de síntese, tais como: temperatura, pressão, tempo de reação, solvente e pH do meio, além da metodologia de síntese empregada (Rodrigues, 2010; Janiak; Vieth, 2010; Meek; Greathouse; Allendorf, 2011). Neste contexto, destaca-se a grande tendência mundial pela busca e desenvolvimento de métodos de síntese auto-sustentáveis, que se baseiam nos princípios da “química verde” (*green chemistry*) (Lenardão *et al.*, 2003). Assim, sínteses realizadas sob condições mais brandas e que evitam ou minimizam a geração de resíduos, estão em evidência. Neste sentido, destacam-se as sínteses (i) mecanoquímica, por geralmente ser livre de solvente, (ii) assistida por micro-ondas, que permite reduzir drasticamente o tempo de síntese, e (iii) por cristalização aberta, que possui as condições mais brandas de síntese e possibilita o aproveitamento máximo dos reagentes (Wu *et al.*, 1995; Ping *et al.*, 1996; Klinowski *et al.*, 2011; Klimakow *et al.*, 2012; James; Friscic, 2013). Com este propósito, nesta tese, fez-se uso de uma metodologia de síntese sequencial, hidrotérmica/cristalização aberta, procurando maximizar o aproveitamento dos reagentes e reduzir a geração de resíduos.

Por outro lado, pesquisas que levam à descoberta de novos materiais e de propriedades até então não observadas, são cruciais para o progresso da ciência e da humanidade. Em particular, pode-se mencionar, os estudos que investigam o efeito da temperatura sobre as propriedades estruturais, morfológicas e espectroscópicas de materiais híbridos luminescentes. O grupo de Férey tem reportado a influência da temperatura nas propriedades estruturais de redes 3D baseadas em Eu^{3+} e BDC (ácido tereftálico), MIL-51 (Serre *et al.*, 2002), e posteriormente, em LOFs contendo

Tb³⁺ e H3BTB (1,3,5 tris(4-carboxifenil)benzeno), MIL-103 (Devic *et al.*, 2005). Recentemente, Volkringer *et al.* (2012) têm explorado o efeito da temperatura tanto nas propriedades estruturais, quanto nas morfológicas de polímeros de coordenação com uranila e lantanídeos (Volkringer *et al.*, 2012). Contudo, em nenhum destes trabalhos, foram abordadas as mudanças ocasionadas pela temperatura na propriedade mais peculiar destes materiais, que é a fotofísica. Sob este ponto de vista, buscou-se avaliar as alterações provocadas pela temperatura nas propriedades fotofísicas das LOFs sintetizadas, bem como naquelas já estudadas pelos autores acima citados.

Concomitantemente à investigação experimental, simulações teóricas, baseadas em métodos semiempíricos, foram realizadas para prever as propriedades estruturais e espectroscópicas das redes em função da temperatura. Essa abordagem teórico-experimental, além de complementar e auxiliar na compreensão de dados experimentais, permite que se faça previsões estruturais.

2 PANORAMA GERAL E OBJETIVOS

A presente tese trata da síntese e caracterização de redes de coordenação contendo íons lantanídeos (*Lanthanide-Organic Frameworks* - LOFs). As redes foram obtidas por uma metodologia de síntese sequencial (hidrotérmica/cristalização aberta) no âmbito da “química verde”. As propriedades morfológicas, estruturais e fotofísicas desses materiais foram estudadas. Além disso, vale ressaltar que uma nova abordagem foi realizada nesta tese, avaliando o efeito da temperatura nas propriedades anteriormente citadas. Para tal finalidade, dois métodos distintos foram explorados: de um lado, um estudo *in situ* do processo, avaliando simultaneamente as mudanças ocasionadas pelo aquecimento nas propriedades das LOFs, e, do outro, uma investigação nas características desses materiais após tratamento térmico. Dentre os vários aspectos que tornam este estudo relevante, destaca-se a possibilidade da descoberta de novas características, até então, não observadas para estes materiais. No entanto, nota-se na literatura uma escassez de trabalhos com este enfoque.

Diante deste panorama, o objetivo geral deste trabalho foi sintetizar e elucidar as propriedades morfológicas, estruturais e fotofísicas de redes de coordenação luminescentes sob o efeito da temperatura.

A fim de alcançar a ideia central, foram determinados os seguintes objetivos específicos:

- Sintetizar e caracterizar redes de coordenação contendo lantanídeos (LOFs), com os íons európio (Eu^{3+}) ou gadolínio (Gd^{3+}), por diferentes métodos de sínteses;
- Investigar o efeito da temperatura nas propriedades morfológicas, estruturais e fotofísicas das LOFs, via processos distintos de aquecimento;
- Avaliar a influência da temperatura nos parâmetros espectroscópicos das LOFs sob análise teórico-experimental.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 LANTANÍDEOS: FUNDAMENTOS E APLICAÇÕES

As pesquisas científicas da atualidade estão baseadas em grandes descobertas, leis e teorias fundamentais. Contudo, a busca incessante por novos conhecimentos abre possibilidades para que novas hipóteses e conclusões venham a ser levantadas e, a teoria anterior questionada, modificada ou superada. Assim, a ciência torna-se um processo dinâmico e evolutivo. Neste contexto, podemos destacar a descoberta de novos elementos químicos, como os pertencentes à classe das terras raras, que impulsionam o avanço científico e tecnológico nas mais diversas áreas da ciência.

A história fascinante das terras raras tem início em 1787 quando o tenente e mineralogista sueco Carl Axel Arrhenius, descobre um novo mineral (Eliseeva; Bunzli, 2011), denominado posteriormente de “ytterbite” (Andrès, 2012). Tempos depois, o professor Johan Gadolin consegue isolar o elemento químico ítrio, a partir desse mineral. Em seguida, os demais elementos pertencentes à classe das terras raras foram identificados. Dentre eles, destacam-se a série dos lantanídeos (Ln), a qual compreende os elementos químicos do lantânio (La) ao lutécio (Lu) (Bunzli; Eliseeva, 2011; Bunzli; Eliseeva, 2013). Apesar da maioria destes materiais apresentarem características peculiares tais como, luminescência, longos tempos de vida, bandas de emissão finas e bem definidas, alta reatividade e propriedades magnéticas (Bunzli; Eliseeva, 2010a; Bettencourt-Dias, 2011; Bunzli; Eliseeva, 2013), somente nas últimas décadas esses elementos químicos ganharam grande destaque.

Os lantanídeos têm desempenhado um papel vital importante para o desenvolvimento de uma grande diversidade de materiais avançados e tecnológicos, bem como nas áreas biológicas. Assim, muitos objetos ao nosso redor contêm lantanídeos, como por exemplo, carros, celulares, displays eletrônicos, OLEDs, fibras óticas, células fotovoltaicas, binóculos de visão noturna, entre outras. Outras aplicações relevantes dos Ln são na área biológica, destacando seu uso em bioanálises e bioimagem (Eddaoudi *et al.*, 2001; Bettencourt-Dias, 2005; Garberoglio; Skoulidas; Johnson, 2005; Handl; Gillies, 2005; Lin, 2005; Sudik *et al.*, 2005; Bettencourt-Dias, 2011; Bunzli, 2010; Bunzli; Eliseeva, 2010b; Tsuru; Hayakawa; Osaka, 2007).

Estas aplicações estão diretamente associadas às propriedades exibidas pelos lantanídeos. De forma geral, a redistribuição eletrônica dos elétrons na subcamada $4f$, é o mecanismo que governa grande parte das transições eletrônicas dos íons lantanídeos trivalentes Ln^{3+} . Todos os íons lantanídeos, exceto o lantânio (La) e lutécio (Lu), que possuem orbitais $4f$ sem e com 14 elétrons respectivamente, podem apresentar luminescência devido às transições $f-f$ ocorridas nessa subcamada (Guedes, 2007; Bunzli; Eliseeva, 2010; Bettencourt-Dias, 2011).

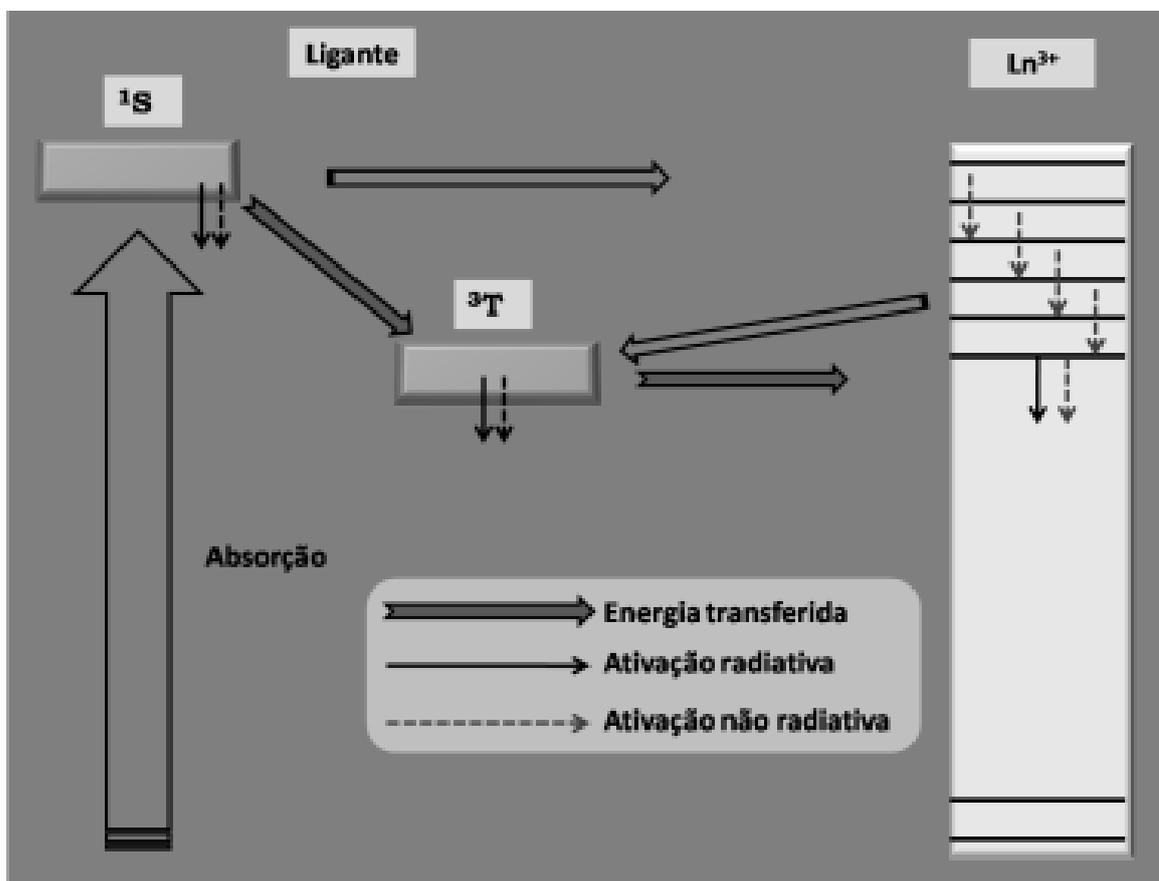
Além disso, deve-se levar em conta, outras considerações acerca desse mecanismo, como o caso das regras de Laporte (Sá *et al.*, 2000). De acordo com essas regras, as transições dos íons lantanídeos são proibidas por dipolo elétrico, muito embora essas regras sejam relaxadas por vários mecanismos (Sá *et al.*, 2000). Um exemplo importante é o acoplamento dos estados vibracionais, que ocorre quando vibrações moleculares mudam temporariamente o arranjo geométrico ao redor do íon metálico e, por conseguinte, sua simetria (Sá *et al.*, 2000). Devido aos íons lantanídeos possuem baixos coeficientes de absorção, pois as transições intraconfiguracionais $4f^N$ são proibidas por paridade, geralmente faz-se necessário a presença de um fotosensibilizador para ativar esses íons. De forma geral, a fotosensibilização, ou simplesmente sensibilização, é um processo fotoquímico ou fotofísico, onde se excita ou reduz/oxida um material não absorvente por meio de uma transferência de energia ou de elétrons, respectivamente, através da absorção de luz por um composto distinto, chamado de sensibilizador. No caso particular dos íons lantanídeos, um ligante orgânico pode ser utilizado como fotosensibilizador.

A fotosensibilização dos íons lantanídeos, na maioria das vezes, não se enquadra num processo fotoquímico, porque ele não envolve transferência de elétrons, devido aos elevados potenciais de redução/oxidação dos íons lantanídeos trivalentes. Dessa forma, o mecanismo é puramente fotofísico. O sensibilizador, após ter sido excitado, transfere energia para o íon lantanídeo, o qual se torna excitado, e, em seguida, a excitação pode ser desativada, por emissão do íon (Bunzli; Eliseeva, 2010a; Bettencourt-Dias, 2011). A excitação indireta, chamada de sensibilização ou efeito antena, é utilizada no processo de transferência de energia e ocorre em três etapas.

Primeiro, a luz é absorvida pelos ligantes orgânicos coordenados ao íon Ln^{3+} , que são usualmente chamados de cromóforos. A energia é então transferida para um

ou mais estados excitados do íon Ln^{3+} , e, finalmente, o íon emite luz, conforme ilustração apresentada na Figura 1.

Figura 1 - Ilustração do mecanismo de transferência de energia entre ligante-íon Ln^{3+} , conhecido como processo de sensibilização ou efeito antena



Fonte: Adaptado de Bettencourt-Dias (2011).

Vários são os ligantes utilizados para produzir tal efeito. Os mais comuns são: β -dicetonas, carboxilatos, sulfóxidos, fosfinóxidos aromáticos. A escolha do ligante é fundamental, pois dependendo do caso, o processo de sensibilização pode não ocorrer. Estudos teóricos demonstraram que o estado excitado tripleto (T_1), da maioria dos ligantes, é o principal estado doador de energia para o centro metálico (Ln^{3+}) (Meek; Greathouse; Allendorf, 2011).

Neste contexto, o íon európio é certamente o íon lantanídeo mais versátil. Além de suas características peculiares como emissão no vermelho, do estado de oxidação trivalente, outras emissões, como a no azul, pelo estado de oxidação bivalente deste íon, podem ser observadas. As finas bandas de emissão e a pureza das suas transições eletrônicas, possibilitam que este íon seja usado como sonda estrutural.

No que se refere à luminescência do íon európio trivalente Eu^{3+} , o espectro de emissão na região do visível é composto por transições a partir dos estados excitados ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$, em que $J = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ e 6 . Devido às particularidades das transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$, é possível obter informações do ambiente químico ao redor do íon a partir delas (Klimakow *et al.*, 2012; James; Friscic, 2013). A maioria das transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ são permitidas por dipolo elétrico forçado e acoplamento dinâmico. A transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ ($\lambda_{\text{máx}} = 578$ nm): fornece informação sobre a simetria ao redor do íon Eu^{3+} . A transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ ($\lambda_{\text{máx}} = 590$ nm): é aquela permitida por dipolo magnético e insensível ao ambiente. A transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ ($\lambda_{\text{máx}} = 615$ nm): é conhecida como a transição hipersensível ($\Delta J = 2$) e, pode ser responsável pela emissão no vermelho dos compostos contendo íons Eu^{3+} . A transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ ($\lambda_{\text{máx}} = 650$ nm): é pouco intensa. A transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ ($\lambda_{\text{máx}} = 692$ nm): sensível a simetria. As transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ ($\lambda_{\text{máx}} = 748$ nm) e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_6$ ($\lambda_{\text{máx}} = 816$ nm): estão na região do infravermelho.

A luminescência dos íons lantanídeos é geralmente avaliada por dois parâmetros: o primeiro é o rendimento quântico de emissão (q), que é definido como o número de fótons emitidos pelo íon, dividido pelo número de fótons absorvidos pelo sensibilizador (Sá *et al.*, 2000; Teotonio *et al.*, 2003). Já o segundo, está relacionado ao tempo de vida (τ) observado, o qual corresponde à taxa de decaimento da luminescência (Malta *et al.*, 1998).

A eficiência quântica de emissão (η) corresponde à razão entre o número de fótons emitidos e absorvidos pelo íon (Sá *et al.*, 2000). A eficiência quântica de emissão está relacionada com o tempo de decaimento dos estados excitados (τ). Por outro lado, os parâmetros de intensidade experimental Ω_λ ($\lambda = 2, 4$ e 6), também chamados de parâmetros de Judd-Ofelt, trazem informação do ambiente químico ao redor do íon Ln^{3+} (Sá *et al.*, 2000; Malta *et al.*, 1998). Tais parâmetros são determinados experimentalmente, por meio das intensidades das respectivas transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 2, 4$ e 6) do íon Eu^{3+} , em que os mecanismos de dipolo elétrico (DE) forçado e o acoplamento dinâmico (AD) são considerados simultaneamente. A dependência da polarizabilidade dos átomos vizinhos confere ao mecanismo de acoplamento dinâmico uma maior dependência da natureza do ambiente químico. Assim, materiais que possuem maior grau de covalência, apresentam maiores valores de Ω_2 , sugerindo que nestes casos, o mecanismo de acoplamento dinâmico predomina em relação ao mecanismo de dipolo elétrico forçado (Guedes, 2007).

Assim, a investigação de materiais luminescentes contendo íons lantanídeos tem sido reportada na literatura, de forma gradual com propósitos que vão desde a síntese e caracterização até a aplicação em dispositivos ópticos-eletrônicos e em sistemas biológicos. Dentre estes materiais, destacam-se as redes de coordenação luminescentes, que representam os materiais investigados nesta tese.

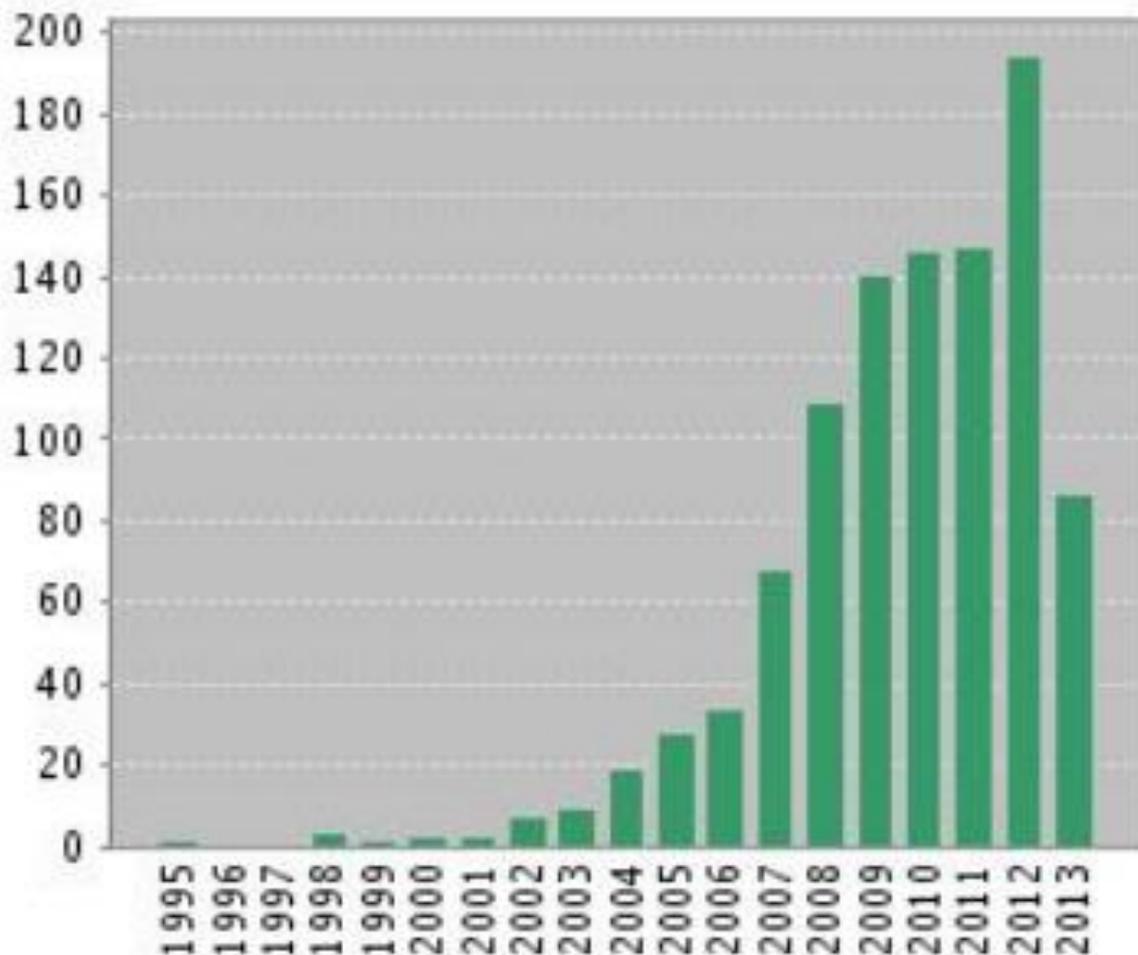
3.2 REDES DE COORDENAÇÃO CONTENDO ÍONS LANTANÍDEOS

O interesse por materiais luminescentes contendo íons lantanídeos, a exemplo das LOFs (*Lanthanide-Organic Frameworks*), vem crescendo consideravelmente durante a última década. Este fato está associado com a possibilidade de se obter vantagens tanto das propriedades exibidas pelos materiais híbridos organo-inorgânicos, como alta estabilidade, ordenação estrutural e elevada área superficial, quanto daquelas características dos íons lantanídeos, especialmente a luminescência. Estes fatores explicam o crescimento do número de artigos publicados nos últimos dez anos, reportando investigações sobre estes materiais, conforme pode ser observado na Figura 2. Dentre muitos aspectos, estes compostos se destacam principalmente pelo seu elevado potencial em aplicações nas mais diversas áreas da ciência, tais como: ambientais, biológicas e tecnológicas.

O termo LOFs, bem como MOFs (*Metal-Organic Frameworks*) é utilizado de forma geral, para designar uma classe de materiais híbridos (organo inorgânicos), obtidos geralmente a partir de ligantes orgânicos e íons metálicos. Quando o centro metálico destes materiais híbridos for um metal de transição, o termo MOFs é mais empregado. Porém, quando este centro metálico for um íon lantanídeo, pode-se usar a denominação LOFs (Eddaoudi *et al.*, 2001; Rosi *et al.*, 2003; Yaghi *et al.*, 2003; Rowsell; Yaghi, 2004; Allendorf *et al.*, 2009; Batten *et al.*, 2012; Batten *et al.*, 2013;).

As LOFs e MOFs são sinônimos de materiais metal-orgânicos, redes de coordenação, polímeros de coordenação, entre outros. Essas nomenclaturas são semelhantes, e estes materiais, conforme já mencionado, são constituídos por uma fase orgânica e outra inorgânica, que se organizam formando estrutura em uma (1D), duas (2D) ou três (3D) dimensões (Figura 3) (Eddaoudi *et al.*, 2001; Rowsell; Yaghi, 2004).

Figura 2 - Número de publicações contendo as palavras-chaves “Metal-Organic Framework Lanthanide” nos últimos 18 anos



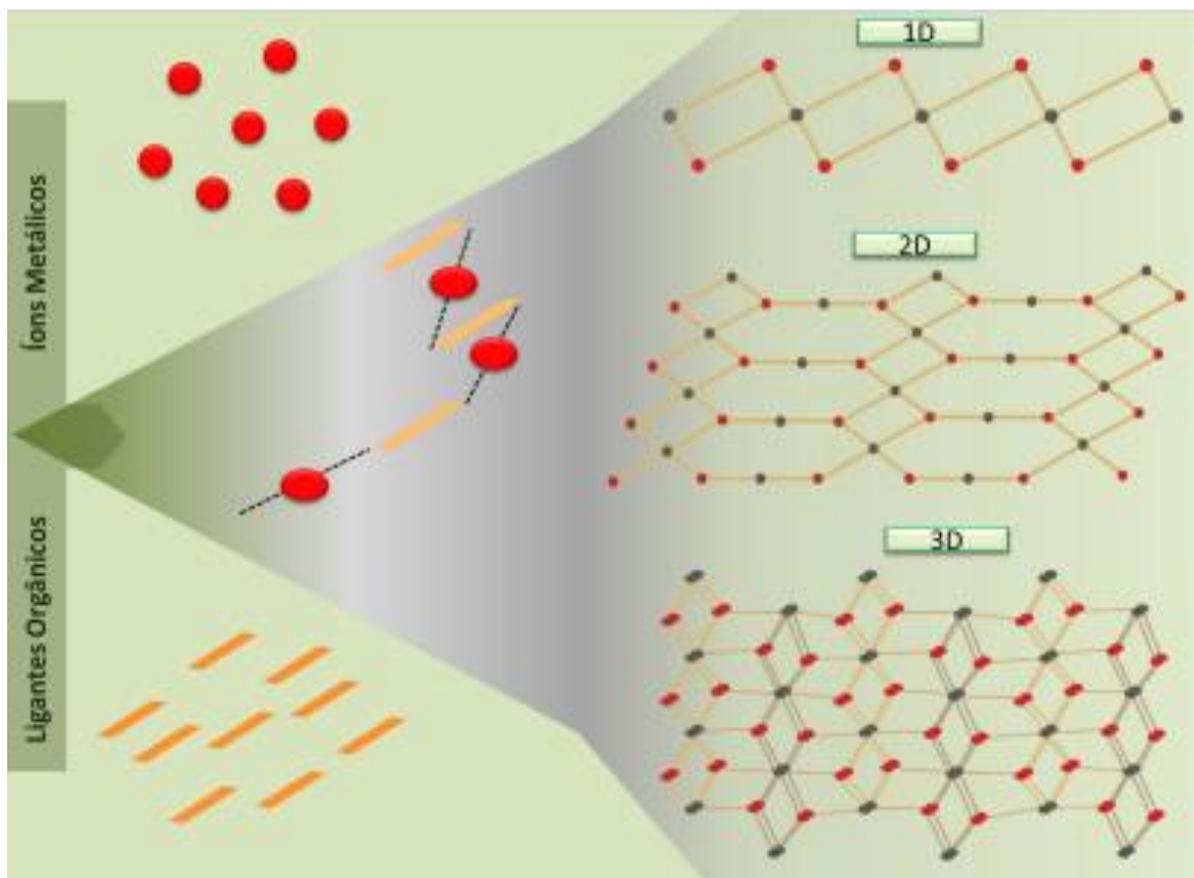
Fonte: Web of Science, 2013, n. p.

A diferença existente entre esses nomes reflete-se simplesmente nas nomenclaturas adotadas pelo meio científico. Contudo, a IUPAC, regulamentou este ano, a terminologia a ser usada para estes materiais (Batten *et al.*, 2012; Batten *et al.*, 2013). Desta maneira, todos estes materiais pertencem à classe denominada de “polímeros de coordenação”. Assim, somente alguns materiais podem ser chamados de MOFs. Dentre um dos critérios estabelecidos, encontra-se a estrutura geométrica, ou seja, o termo MOF, só pode ser adotado para materiais que apresentam estrutura em duas (2D) ou três (3D) dimensões.

A Figura 3 apresenta um esquema ilustrativo para representar a formação de polímeros de coordenação com arranjo estrutural em 1D, 2D e 3D. Nota-se que a partir de um mesmo ligante e íon metálico é possível obter redes com diferentes estruturas. Diferentes estruturas também podem ser obtidas alterando o ligante ou o íon metálico.

Ou seja, a versatilidade de estruturas permitidas para esta classe de materiais é muito ampla.

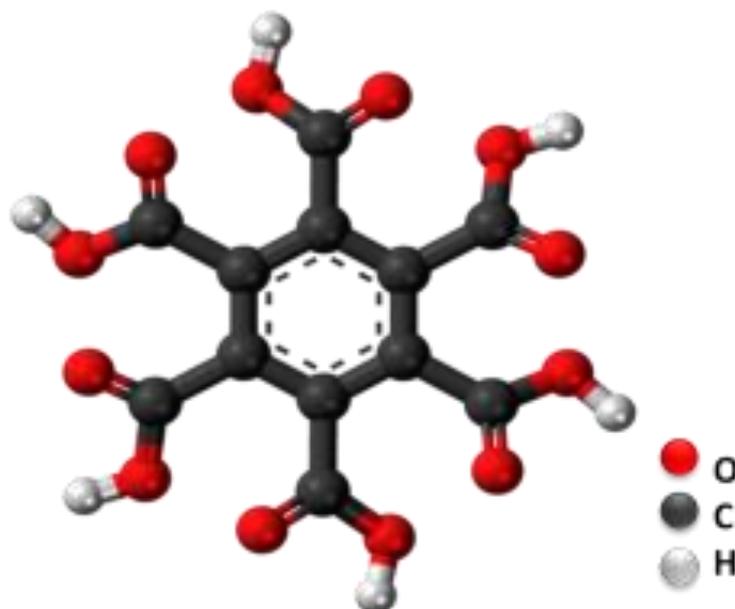
Figura 3 - Esquema ilustrativo da formação de polímeros de coordenação com estruturas em uma (1D), duas (2D) ou três (3D) dimensões



Fonte: A autora (2013).

Conforme apresentado, os ligantes orgânicos desempenham um papel muito importante na arquitetura e nas propriedades destas redes de coordenação. Ligantes orgânicos que apresentam grupos multifuncionais, e aqueles grupos que são doadores e aceptores de pares de elétrons são apreciados para tal finalidade. Nessa perspectiva o uso de ligantes orgânicos policarboxilatos desempenha um papel importante na construção de novas redes de coordenação com íons lantanídeos. Dentro dessa classe de ligantes, podemos destacar o ácido melítico (ácido benzenohexacarboxílico), apresentado na Figura 4.

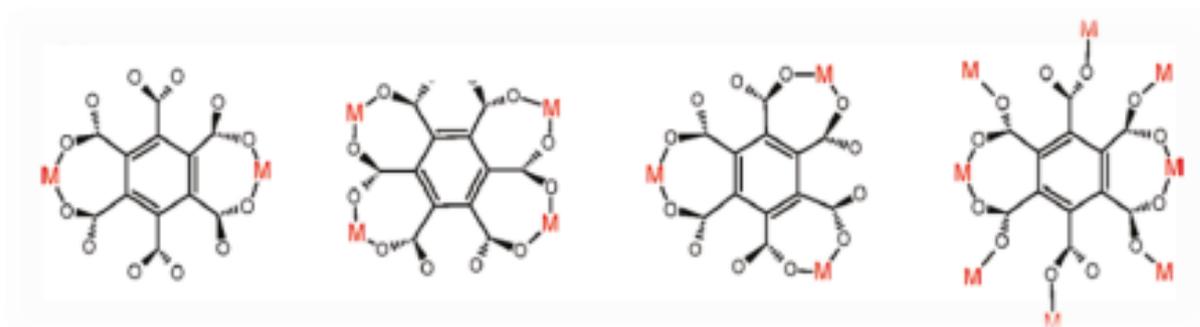
Figura 4 - Representação da estrutura do ácido melítico. Os elementos químicos que o constituem estão representados por esferas de diferentes cores onde: oxigênio (vermelho), carbono (cinza escuro) e hidrogênio (branco)



Fonte: A autora (2013).

Este ácido apresenta-se como um ligante flexível para a síntese de redes de coordenação contendo metais de transição ou lantanídeos, devido à sua estrutura. De modo específico, essa flexibilidade está relacionada com os diversos modos de coordenação que este ligante pode assumir com os íons metálicos, através de ligações com os átomos de oxigênio contidos nos seus seis grupos carboxilatos, conforme ilustrado na Figura 5.

Figura 5 - Possíveis modos de coordenação do ácido melítico com íons metálicos



Fonte: A autora (2013).

Vale ressaltar, que além do ligante e do íon metálico, o método de síntese empregado na obtenção das redes de coordenação é um fator a ser considerado, pois eles induzem a formação de uma unidade de construção secundária (SBU), o que

garante modos específicos de coordenação, arranjos cristalográficos e, principalmente a forma e tamanho dos poros (Eddaoudi *et al.*, 2001; Eddaoudi *et al.*, 2002; Wang, 2007). Esses materiais podem ser obtidos por diversos métodos de síntese, conforme descritos na literatura tais como sonoquímico (ultrassom), mecanoquímico (livre de solvente), via eletroquímica, sol-gel, difusão em fase líquida e gasosa, hidrotérmica assistida por micro-ondas e ionotermal, usando líquidos iônicos como solventes (Janiak; Vieth, 2010; Klinowski *et al.*, 2011; Weber *et al.*, 2011; Klimakow *et al.*, 2012; James; Friscic, 2013). No entanto, a síntese hidrotérmica (meio aquoso), solvotermal (outros solventes) e via cristalização aberta são as mais usuais, devido principalmente à simplicidade destas metodologias (Wu *et al.*, 1995; Ping *et al.*, 1996; Rodrigues, 2008; Rodrigues *et al.*, 2009a; Rodrigues *et al.*, 2009b;).

Assim, tanto o ligante quanto o íon metálico e a rota de síntese adotada irão influenciar na organização estrutural das redes de coordenação e, conseqüentemente nas propriedades destes materiais.

As características mais atrativas das LOFs estão relacionadas à natureza dos íons Ln^{3+} , que além de serem luminescentes, possibilitam a formação de redes com inúmeros arranjos estruturais, pois os íons lantanídeos apresentam altos números de coordenação, entre 6 e 12, em comparação com os metais de transição, que possuem número de coordenação entre 2 e 7. As redes de coordenação à base de íons európio (Eu^{3+}) e térbio (Tb^{3+}) são sem dúvida as mais atraentes, por apresentarem, entre outros aspectos, propriedades luminescentes únicas. Aquelas contendo os cátions Eu^{3+} são muito utilizadas como sonda estrutural (Bettencourt-Dias, 2011). Já as LOFs constituídas com o íon gadolínio (Gd^{3+}) também são muito estudadas, pois permitem elucidar as propriedades fotofísicas do ligante na rede de coordenação. Outras redes, como aquelas que contêm os íons Nd^{3+} , Er^{3+} , Ho^{3+} e Yb^{3+} vêm sendo investigadas devido à emissão destes íons na faixa espectral infravermelho próximo (NIR) (Bunzli; Piguet, 2005; Carlos; Ferreira; Bermudez, 2007; Ritchie, 2007).

Dentre as inúmeras aplicações das LOFs (Figura 6) destaca-se o uso destes materiais nas áreas tecnológicas, em dispositivos ópticos-eletrônicos, lasers, células fotovoltaicas, catálise, entre outras.

Figura 6 - Ilustração de algumas das aplicações mais representativas dos materiais luminescentes



Fonte: Bunzli; Eliseeva, 2010b, n. p.

Nas áreas biológicas, estes materiais estão sendo amplamente utilizados em bioensaios e bioanálises, como carreadores de fármacos e, no diagnóstico e tratamentos de doenças (Bunzli; Eliseeva, 2010b).

4 REDES DE COORDENAÇÃO CONTENDO ÍONS LANTANÍDEOS (LOFs)

Nesta seção, uma metodologia de síntese sequencial, no âmbito da “química verde” é apresentada para a obtenção das redes de coordenação luminescentes $[Ln_2(MELL)(H_2O)_6]_n$ e $[Ln_2MELL(H_2O)_8 \cdot 2H_2O]_n$, designadas neste trabalho de LnMELL_1 e LnMELL_2, respectivamente. Estas redes são constituídas por um ligante orgânico, ácido melítico (MELL), coordenado a íons lantanídeos (Ln= Eu³⁺ ou Gd³⁺). As redes LnMELL_1, foram obtidas por síntese hidrotérmica, de acordo com a metodologia descrita na literatura pelo nosso grupo de pesquisa (Rodrigues *et al.*, 2009a; Rodrigues, 2010). Esta metodologia de síntese representa um dos métodos mais empregados na formação de redes metal-orgânicas. Na sequência, a partir do sobrenadante da síntese hidrotérmica, as redes LnMELL_2 foram obtidas pelo método de cristalização aberta. Apesar da simplicidade e reprodutibilidade deste método, ele não é muito usual, por apresentar longos tempos de reação, quando comparado, por exemplo, com as rotas hidrotérmica e assistida por micro-ondas (Rodrigues *et al.*, 2009a; Klinowski *et al.*, 2011). Ambas as redes de coordenação contendo íons lantanídeos (LOFs), LnMELL_1 e LnMELL_2, são isoestruturais aos materiais reportados na literatura por Rodrigues *et al.* (2009a; 2010), Wu *et al.* (1995) e Ping *et al.* (1996), respectivamente. Neste contexto, o objetivo deste estudo foi obter LOFs através de uma síntese que otimize o uso dos reagentes e, estudar, por várias técnicas, às propriedades morfológicas, estruturais e fotofísicas destes materiais de maneira comparativa. Assim, a morfologia e o tamanho médio dos cristais obtidos foram avaliados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de fluorescência (MF). As análises estruturais das redes foram realizadas pelas técnicas de difração de raios X (DRX) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR). As propriedades fotofísicas foram investigadas por espectroscopia de fluorescência, através da determinação das energias dos estados excitados singleto (S₁) e tripleto (T₁) do ligante, além do tempo de vida (τ) de cada rede e, mais particularmente, para as LOFs contendo os íons Eu³⁺, os valores dos parâmetros de intensidade (Ω_2 e Ω_4), das taxas radiativa (A_{rad}) e não-radiativa (A_{nrad}), da eficiência quântica de emissão (η) e do rendimento quântico de emissão (q), foram determinados. Estes resultados são apresentados a seguir, bem como as metodologias de síntese empregadas na obtenção das LOFs LnMELL_1 e LnMELL_2.

4.1 MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

4.1.1 Reagentes

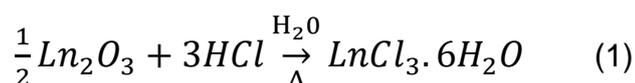
Para a obtenção das redes de coordenação com íons lantanídeos foram utilizados os seguintes reagentes: óxido de európio (Eu_2O_3), óxido de gadolínio (Gd_2O_3) e ácido melítico ($\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_{12}$) de procedência da Sigma Aldrich. O ácido clorídrico (HCl) foi oriundo da VETEC. Todas as sínteses foram realizadas com água deionizada ($\sim 18 \text{ M}\Omega$) e os reagentes foram usados tais como recebidos.

Para as medidas de rendimento quântico (q) foram utilizados os padrões de óxido de magnésio (MgO) e salicilato de sódio provenientes da Merck.

4.1.2 Preparação dos Sais de Lantanídeos

Os cloretos de lantanídeos foram preparados a partir da reação do óxido do lantanídeo (Ln_2O_3) (em que, $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ ou Gd^{3+}), com ácido clorídrico (HCl) concentrado e água. A síntese foi realizada gotejando-se HCl ao respectivo Ln_2O_3 . Suspendeu-se o gotejamento no instante em que a solução se tornou incolor. Em seguida, evaporou-se a solução e adicionou-se água de forma sucessiva, até a estabilização do pH do meio na faixa entre 5 e 6. Todo processo foi conduzido sob agitação constante à temperatura de entre 90°C e 110°C . O sólido obtido, após a evaporação total dos solventes, foi mantido sob vácuo, em um dessecador com sílica-gel.

Por esta metodologia foram obtidos os sais: cloreto de európio ($\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e cloreto de gadolínio ($\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) de acordo com a Equação 1.



4.1.3 Preparação das Redes Coordenação com Íons Lantanídeos (LOFs)

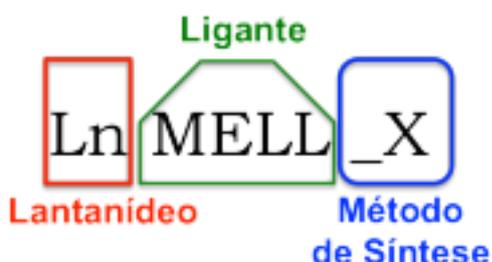
Para a obtenção das LOFs, $[\text{Ln}_2(\text{MELL})(\text{H}_2\text{O})_6]_n$ e $[\text{Ln}_2\text{MELL}(\text{H}_2\text{O})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$, duas rotas de síntese foram empregadas: (i) a síntese hidrotérmica e (ii) o método de cristalização aberta.

As LOFs resultantes da síntese hidrotérmica, foram preparadas de acordo com a metodologia descrita por Rodrigues *et al.* (2009; 2010), com uma pequena alteração. Substituiu-se o nitrato de lantanídeo por cloreto de lantanídeo. Assim, 0,85 mmol de $C_{12}H_6O_{12}$ e 0,85 mmol $LnCl_3 \cdot 6H_2O$ foram dissolvidos em 4 mL de água deionizada. A mistura de reação foi colocada em um recipiente de teflon, com capacidade de 8 mL. Em seguida, o recipiente foi vedado e inserido em um reator de aço inox. Este conjunto foi colocado em um forno do tipo mufla e submetido à temperatura de 160 °C durante 72 horas, com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. O forno foi resfriado a uma taxa de 5 °C.min⁻¹ até retornar à temperatura ambiente. Posteriormente, a mistura resultante foi filtrada e lavada com água por três vezes. Os cristais sólidos obtidos por esta rota, $LnMELL_1 = [Ln_2(MELL)(H_2O)_6]_n$, foram separados e, logo após, lavados três vezes com etanol e secos à vácuo.

Na sequência, iniciou-se o procedimento para a obtenção das LOFs via cristalização aberta, à temperatura e pressão ambiente. O sobrenadante obtido da síntese anterior, juntamente com toda a água utilizada na lavagem, totalizando 20 mL de solução, foi colocado em um erlenmeyer, com capacidade de 50 mL, e deixado cristalizar, em um sistema aberto, em condições ambientes, durante 15 dias. Após este período, os cristais formados, $LnMELL_2 = [Ln_2MELL(H_2O)_8 \cdot 2H_2O]_n$, foram lavados três vezes com água e etanol, respectivamente. Ao final das etapas de lavagem, os cristais foram secos à vácuo.

Desta forma, as redes de coordenação sintetizadas neste trabalho, foram renomeadas de modo a contemplar o íon lantanídeo e o ligante usado, além de indicar por qual método de síntese foram obtidas. Um esquema descrevendo a nomenclatura adotada é apresentado na Figura 7.

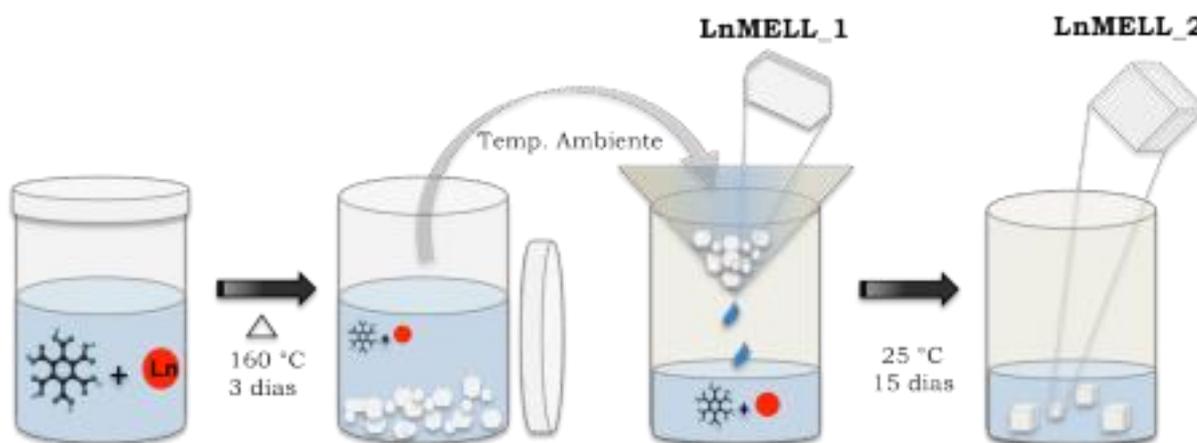
Figura 7 - Esquema representativo da nomenclatura adotada para designar as LOFs obtidas neste trabalho. Em que Ln= Eu³⁺ ou Gd³⁺, e X= 1 (hidrotérmica) e 2 (cristalização aberta)



Fonte: A autora (2013).

Uma ilustração simplificada da metodologia sequencial, hidrotérmica/cristalização aberta, utilizada para obter as redes LnMELL_1 e LnMELL_2 é apresentada na Figura 8.

Figura 8 - Esquema ilustrativo da obtenção das LOFs, LnMELL_1, $[Ln_2(MELL)(H_2O)_6]_n$, e LnMELL_2, $[Ln_2MELL(H_2O)_8] \cdot 2H_2O$



Fonte: A autora (2013).

Assim, as LOFs obtidas por síntese hidrotérmica, $[Ln_2(MELL)(H_2O)_6]_n$, foram designadas de **EuMELL_1** e **GdMELL_1**, enquanto aquelas sintetizadas via cristalização aberta, $[Ln_2MELL(H_2O)_8] \cdot 2H_2O$, foram denominadas de **EuMELL_2** e **GdMELL_2**.

4.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O tamanho e a morfologia dos microcristais das LOFs foram investigados por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As imagens de MEV foram adquiridas em um microscópio FEI - Inspect F50, de alta resolução, com tensão de aceleração de 5 kV, disponível no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano, Campinas-SP). Os cristais foram colocados sobre um substrato de silício e revestidos com um filme fino de carbono.

4.2.2 Microscopia de Fluorescência (MF)

As imagens de microscopia de fluorescência foram obtidas usando um microscópio Nikon-Eclipse E600 acoplado com um acessório de epifluorescência Y-FL. As imagens de fluorescência foram capturadas com uma câmera CoolSNAP-Pro CF Color (Media Cybernetics). Este microscópio está disponível no Laboratório Nacional de Biociências (LNBio, Campinas-SP).

4.2.3 Difractometria de Raios X de Pó (DRX)

A estrutura cristalina de todos os materiais foi determinada pela técnica de difração de raios X de pó. Os dados foram coletados na linha de luz D10A–XRD2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas-SP). As medidas foram adquiridas em um intervalo de varredura de 2θ entre 10° e 40° , utilizando um passo angular de $0,001^\circ$, radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), com um difratômetro Huber e detector Mythen 1D.

4.2.4 Difractometria de Raios X de Monocristal

Para determinar a estrutura das redes LnMELL_2 , $[\text{Ln}_2\text{MELL}(\text{H}_2\text{O})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$, foi necessário realizar difração de raios X de monocristal. A medida e a resolução estrutural destas redes foram realizadas na Universidade de Brasília (UnB, Brasília-DF), através de colaboração com a Prof^a. Cláudia C. Gatto e o Prof. Marcelo O. Rodrigues.

Os dados de difração de raios X de monocristal foram adquiridos em um difratômetro Bruker CCD SMART APEX II com radiação $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). O programa SADABS foi usado para dimensionar os dados e realizar a correção de absorção. As estruturas foram resolvidas por métodos diretos usando o SHELXS-97 (Sheldrick, 1997a) e todos os outros átomos (exceto os de hidrogênio) foram localizados por análises do mapa de Fourier de diferença. O refinamento foi realizado usando parâmetros anisotrópicos (Sheldrick, 1997b).

4.2.5 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)

A análise dos grupos funcionais presentes nas redes sintetizadas foi verificada por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR). Os espectros de infravermelho, abrangendo a região de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , foram realizados com auxílio de um espectrofotômetro Brucker-IFS66, disponível no Departamento de Química Fundamental (DQF) da UFPE. Os espectros foram obtidos à temperatura ambiente em pastilhas de KBr.

4.2.6 Espectroscopia de Fluorescência

As propriedades fotofísicas de todas as LOFs foram investigadas através de medidas espectroscópicas, realizadas em um espectrofluorímetro Horiba Jobin Yvon Fluorolog-3 ISA, disponível no Laboratório de Terras Raras (BSTR) do DQF-UFPE. O aparelho é equipado com um monocromador modelo FL-1039/40, com lâmpada de xenônio de 450 W, fotomultiplicadora Hamamatsu R928P e lâmpada pulsada de xênon de 150 W.

Espectros de excitação e emissão em 298 K (temperatura ambiente) foram coletados para todas as amostras. Medidas em 8 K, foram adquiridas somente para as LOFs GdMELL_1 e GdMELL_2, utilizando um criostato Janis-Sumitomo CCS 400-204 com controlador de temperatura Lake Shore 335. Para estas medidas, as amostras foram colocadas entre duas lamínulas de vidro, e fixadas no porta-amostra do criostato, o qual foi acoplado ao espectrofluorímetro.

4.2.6.1 Curvas de Decaimento dos Estados Excitados (τ)

Para a LOF EuMELL_1, as medidas do decaimento do nível emissor 5D_0 , usualmente chamadas de tempo de vida, foram coletadas excitando a amostra, diretamente no íon Eu^{3+} , no $\lambda_{\text{exc}} = 395\text{ nm}$ ($^7F_0 \rightarrow ^5L_6$) e monitorando a emissão no $\lambda_{\text{em}} = 616\text{ nm}$ ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$). Já, para a rede EuMELL_2, o tempo de vida foi adquirido com excitação no ligante, $\lambda_{\text{exc}} = 319\text{ nm}$ ($\pi \rightarrow \pi^*$), e emissão no $\lambda_{\text{em}} = 616\text{ nm}$ ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$).

As medidas dos tempos de vida das redes GdMELL_1, em 8 e 298 K, foram registradas excitando as amostras no $\lambda_{\text{exc}} = 304\text{ nm}$ e 315 nm ($\pi \rightarrow \pi^*$), e

acompanhando a emissão no $\lambda_{em}= 427$ nm e 423 nm ($\pi^* \rightarrow \pi$), respectivamente. Para as redes GdMELL_2, utilizou-se excitação no $\lambda_{exc}= 313$ nm e 327 nm ($\pi \rightarrow \pi^*$), respectivamente, e emissão no $\lambda_{em}= 443$ nm ($\pi^* \rightarrow \pi$), para as temperaturas de 8 K e 298 K.

4.2.6.2 Eficiência Quântica de Emissão (η)

A eficiência quântica de emissão (η), definida como a razão entre o número de fótons emitidos e absorvidos pelo íon Eu^{3+} (Malta *et al.*, 1996; Malta *et al.*, 1997; Malta; Silva, 1998; Malta *et al.*, 2001), pode ser determinada a partir dos valores experimentais do tempo de vida do nível emissor $^5\text{D}_0$ (τ) e da taxa de decaimento radiativo (A_{rad}), de acordo com a Equação 2 (Sá *et al.*, 2000, n. p.):

$$\eta = \frac{A_{rad}}{A_{rad} + A_{nr}} \quad (2)$$

A taxa de decaimento radiativo (A_{rad}) é calculada com base no espectro de emissão (Sá *et al.*, 2000, n. p.), dada por: $A_{rad} = \sum J A_{0 \rightarrow J}$, com $J= 0, 1, 2, 3, 4, 5$ e 6, ou seja, a $A_{rad} = A_{0 \rightarrow 0} + A_{0 \rightarrow 1} + A_{0 \rightarrow 2} + A_{0 \rightarrow 3} + A_{0 \rightarrow 4} + A_{0 \rightarrow 5} + A_{0 \rightarrow 6}$. A 05 e 06 não aparecem porque elas aparecem na região do infravermelho, e não foram determinadas por limitação do equipamento.

A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ é permitida pelo mecanismo de dipolo magnético e por isso é adotada como padrão interno porque elas são transições permitidas pelo mecanismo de dipolo magnético (Malta; Silva, 1998). Desta forma, o coeficiente de emissão espontânea ($A_{0 \rightarrow 1}$) pode ser determinado diretamente a partir de dados experimentais, através da expressão na Equação 3 (Sá *et al.*, 2000, n. p.):

$$A_{0 \rightarrow 1} = 10^{-42} \nu^3 n^3 \frac{(L+2S)^2}{g_J} = 0,31 \cdot 10^{11} \nu^3 n^3 \quad (3)$$

onde ν é a energia do baricentro da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (em cm^{-1}) e n é o índice de refração do meio (Sá *et al.*, 2000, n. p.). Neste trabalho o valor do índice de refração do meio adotado foi $n = 1,5$.

Os demais coeficientes de emissão espontânea $A_{0 \rightarrow J}$, para $J= 0, 2, 3, 4, 5$ e 6 são obtidos experimentalmente através da Equação 4 (Sá *et al.*, 2000, n. p.).

$$A_{0 \rightarrow J} = A_{0 \rightarrow 1} \frac{I_{0 \rightarrow J} \nu_{0 \rightarrow 1}}{I_{0 \rightarrow 1} \nu_{0 \rightarrow J}} \quad (4)$$

em que $I_{0 \rightarrow J}$ é a área sob a curva do espectro de emissão relativo à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$.

Assim, com base no tempo de vida experimental (τ) e na taxa A_{rad} , é possível determinar a taxa de decaimento não-radiativo (A_{nrad}), através da Equação 5 (Sá *et al.*, 2000, n. p.).

$$A_{tot} = 1/\tau = A_{rad} + A_{nrad} \quad (5)$$

Desta forma, foram determinados os valores da eficiência quântica de emissão e das taxas de decaimento radiativo (A_{rad}) e não-radiativo (A_{nrad}) para as redes EuMELL_1 e EuMELL_2.

4.2.6.3 Parâmetros de Intensidade (Ω_2 e Ω_4)

Os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt Ω_λ ($\lambda= 2, 4$ e 6) incorporam as contribuições de dipolo elétrico forçado e acoplamento dinâmico (Carnall; Fields; Rajnak, 1968a; Carnall; Fields; Rajnak, 1968b). Os valores experimentais de Ω_2 são usualmente utilizados para uma melhor compreensão do ambiente químico ao redor do íon e de suas interações (Sá *et al.*, 2000). Por outro lado, informações estruturais acerca da rigidez do material podem ser obtidas através dos valores de Ω_2 e Ω_4 (Rodrigues, 2010).

Os valores de Ω_2 e Ω_4 , para as LOFs EuMELL_1 e EuMELL_2, foram determinados a partir de dados experimentais, usando a expressão geral, Equação 6 (Sá *et al.*, 2000, n. p.), que pode ser reescrita nas Equações 7 (Sá *et al.*, 2000, n. p.) e 8 (Sá *et al.*, 2000, n. p.), respectivamente.

$$A_{0 \rightarrow \lambda} = \frac{4e^2 \nu^3}{3\hbar c^3 (2J+1)} \left[\frac{n(n^2+2)^2}{9} \right] \Omega_\lambda \langle |\alpha J| |U^{(\lambda)}| |\alpha' J'| \rangle^2 \quad (6)$$

podendo ser reescrita como

$$A_{0 \rightarrow 2} = 2,31 \cdot 10^8 \nu^3 \left[\frac{n(n^2+2)^2}{9} \right] \Omega_2 \quad (7)$$

$$A_{0 \rightarrow 2} = 1,66 \cdot 10^8 \nu^3 \left[\frac{n(n^2+2)^2}{9} \right] \Omega_4 \quad (8)$$

onde ν é a energia do baricentro da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_\lambda$ ($\lambda = 2$ e 4) e n é o índice de refração do meio (Sá *et al.*, 2000). Neste trabalho o valor do índice de refração do meio adotado foi $n = 1,5$.

4.2.6.4 Rendimento Quântico de Emissão (q)

Para a obtenção do rendimento quântico de emissão experimental (q), que pode ser definido como a razão entre o número de fótons emitidos pelo íon Eu^{3+} e o número de fótons absorvidos pelo ligante (Malta *et al.*, 1998; Lima *et al.*, 2009), foi utilizado o método desenvolvido por Brill e Jager-Veenis (1976). O valor de q para um dado material pode ser determinado através de medidas relativas, utilizando fósforos padrões como referência, cujos valores de q são conhecidos e foram medidos por métodos absolutos. Assim, o rendimento quântico pode ser calculado utilizando a Equação 9 (Malta *et al.*, 1998):

$$q = \left(\frac{1-r_{ST}}{1-r_x} \right) \left(\frac{\Delta\Phi_x}{\Delta\Phi_{ST}} \right) q_{ST} \quad (9)$$

onde r_{ST} e r_x são as reflectividades, ou seja, o número de fótons refletidos pelo padrão e pela amostra, respectivamente. Os termos $\Delta\Phi_x$ e $\Delta\Phi_{ST}$ são os valores das áreas sob as curvas dos espectros de emissão da amostra e do padrão, respectivamente, e correspondem ao fluxo de fótons integrado. q_{ST} é o rendimento quântico absoluto do fósforo padrão.

O valor de intensidade absoluta, r_x , foi obtido a partir do padrão de óxido de magnésio (MgO), que apresenta uma reflectância (r) de 91% (Malta *et al.*, 1998). O

padrão de fósforo utilizado, para o rendimento quântico absoluto (q_{ST}), foi o salicilato de sódio, cujo q_{ST} é 60% (Malta *et al.*, 1998). Este método apresenta um erro de +/- 10% no valor obtido (Malta *et al.*, 1998). Maiores detalhes deste método podem ser encontrados nas referências (Bril; Jager-Veenis, 1976; Malta *et al.*, 1998; Sá *et al.*, 2000; Lima *et al.*, 2009).

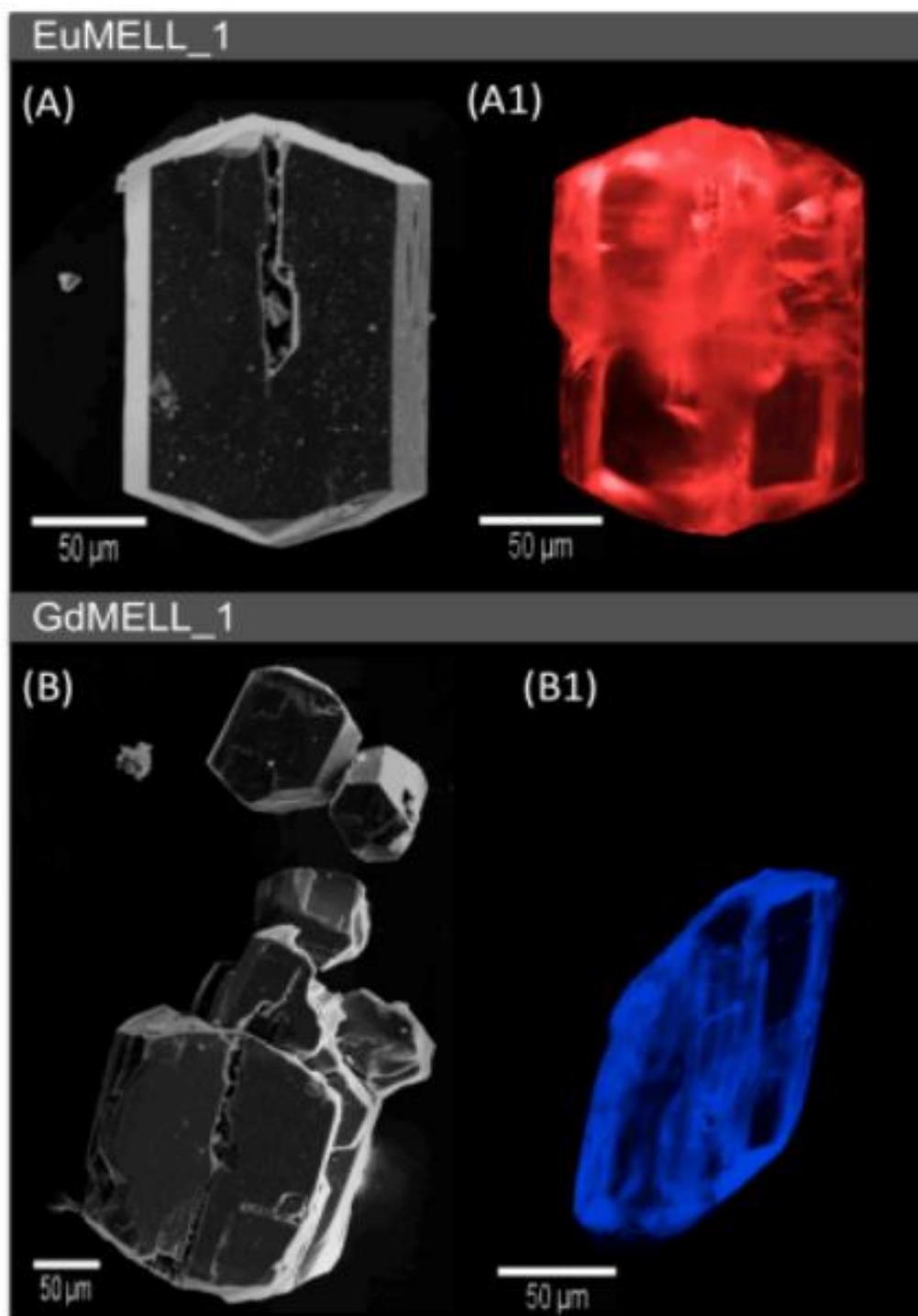
Para determinar o rendimento quântico de emissão experimental (q) das LOFs EuMELL_1 e EuMELL_2 foi realizado o seguinte procedimento: (i) todas as amostras e padrões foram previamente maceradas em almofariz de ágata e peneiradas em tamis de 0,22 μm , a fim de minimizar a diferença do tamanho de grão; (ii) o máximo cuidado foi tomado para garantir que todas as medidas fossem coletadas com o mesmo alinhamento óptico e condições experimentais; (iii) as amostras foram excitadas no mesmo comprimento de onda e, (iv) todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente, com um ângulo de detecção de 22,5° (*front face*).

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para avaliar a morfologia dos cristais provenientes das LOFs obtidas por síntese hidrotérmica, LnMELL_1 (Figura 9), e via cristalização aberta, LnMELL_2 (Figura 10), foram realizadas análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de fluorescência (MF).

A Figura 9 (A)-(B) apresenta as imagens de MEV dos cristais referentes às redes EuMELL_1 e GdMELL_1, respectivamente. Observa-se que os cristais, de ambas as redes, exibem uma forma hexagonal irregular, com dimensões que variam entre 100 μm e 400 μm . Estes resultados indicam, que neste caso, a morfologia dos cristais não é influenciada pelo íon lantanídeo que constitui a rede. Já as irregularidades observadas na superfície e no hábito destes cristais, estão, provavelmente, relacionadas com o método de síntese utilizado. Os materiais obtidos por síntese hidrotérmica tendem a apresentar estruturas com defeitos morfológicos devido à dinâmica e a cinética de formação dos cristais.

Figura 9 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura (A)-(B) e microscopia de fluorescência (A1)-(B1) de cristais das LOFs obtidas por síntese hidrotérmica, EuMELL_1 e GdMELL_1, respectivamente



Fonte: A autora (2013).

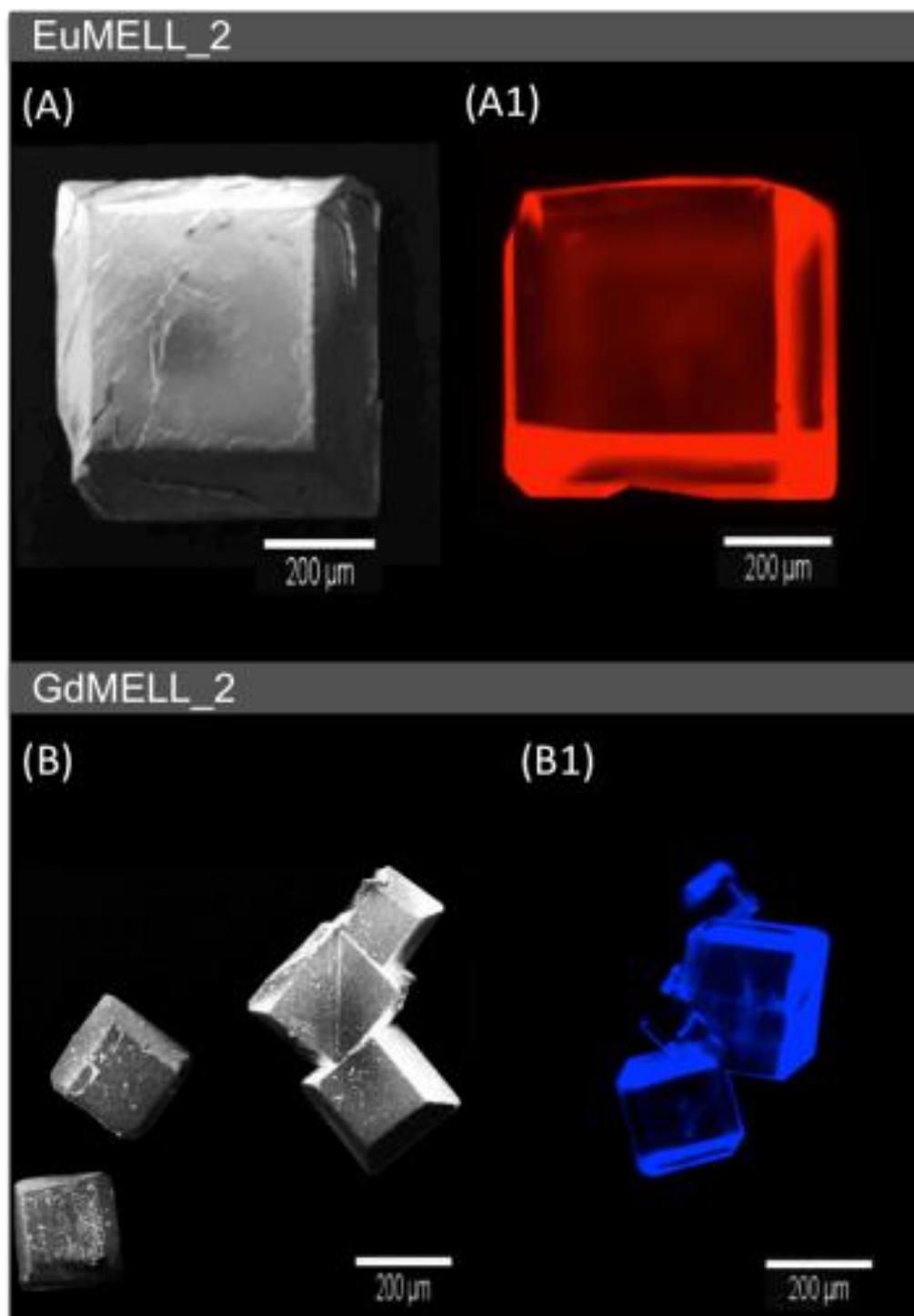
Através das imagens de microscopia de fluorescência, Figura 9 (A1)-(B1), nota-se que a morfologia dos cristais está em excelente concordância com as imagens MEV. Entretanto, no que diz respeito às propriedades espectroscópicas, observa-se

que a luminescência dos cristais está diretamente relacionada com o íon lantanídeo presente na estrutura. Assim, os cristais da amostra EuMELL_1 exibem a coloração vermelha, que é característica da emissão do íon Eu^{3+} (Bettencourt-Dias, 2011). A emissão no comprimento de onda do azul, apresentada pelo cristal da rede GdMELL_1, é proveniente do ligante utilizado (ácido melítico). Isto porque, a posição energética do primeiro estado excitado do íon Gd^{3+} ($6P7/2$), está consideravelmente acima do estado excitado do ligante (S_1). Desta forma, o ligante não consegue transferir energia para o íon Gd^{3+} e, conseqüentemente, a emissão observada é proveniente do ligante. Este fato permite que as propriedades fotofísicas do ligante, em compostos metal-orgânicos, sejam investigadas (Shi *et al.*, 2005). Por outro lado, isto indica que as propriedades fotofísicas, diferentemente das morfológicas, são fortemente influenciadas pelo íon lantanídeo. Gd ele emite na região do ultravioleta e não sendo detectado.

Apesar de nenhum trabalho científico reportar a morfologia de redes de coordenação, $[\text{Ln}_2(\text{MELL})(\text{H}_2\text{O})_6]$, baseadas no íon Eu^{3+} , é possível inferir, que estes materiais, quando obtidos via síntese hidrotérmica, apresentam forma hexagonal independente do íon presente na estrutura. Essa afirmação está fundamentada nos trabalhos de Taylor, Jin e Lin (2008), que reportaram a morfologia destas redes com íons de Gd^{3+} , além disso, Volkringer *et al.* (2012) elucidaram a morfologia de redes semelhantes, constituídas por uma mistura dos íons uranila/neodímio ($\text{UO}^{22+}/\text{Nd}^{3+}$) ou uranila/cério ($\text{UO}^{22+}/\text{Ce}^{3+}$). Além destes, Shi *et al.* (2005) apresentaram o hábito de estruturas obtidas a partir da mistura de íons de európio/ítrio ($\text{Eu}^{3+}/\text{Y}^{3+}$). Em todos os trabalhos observou-se que os cristais obtidos exibem geometria hexagonal.

Contudo, o método de síntese, é um dos fatores, que pode alterar tanto as propriedades morfológicas, quanto as estruturais e fotofísicas, desta classe de materiais. Isto porque, a dinâmica e a cinética de reação influenciam severamente no processo de auto-organização, permitindo assim, a obtenção de novas arquiteturas estruturais. Na Figura 10 pode-se confirmar essa informação, pois observa-se que as LOFs sintetizadas via cristalização aberta, LnMELL_2, exibem uma morfologia muito diferente daquele apresentado pelas redes obtidas por síntese hidrotérmica, LnMELL_1.

Figura 10 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura (A)-(B) e microscopia de fluorescência (A1)-(B1) de cristais das LOFs obtidas via cristalização aberta, EuMELL_2 e GdMELL_2, respectivamente



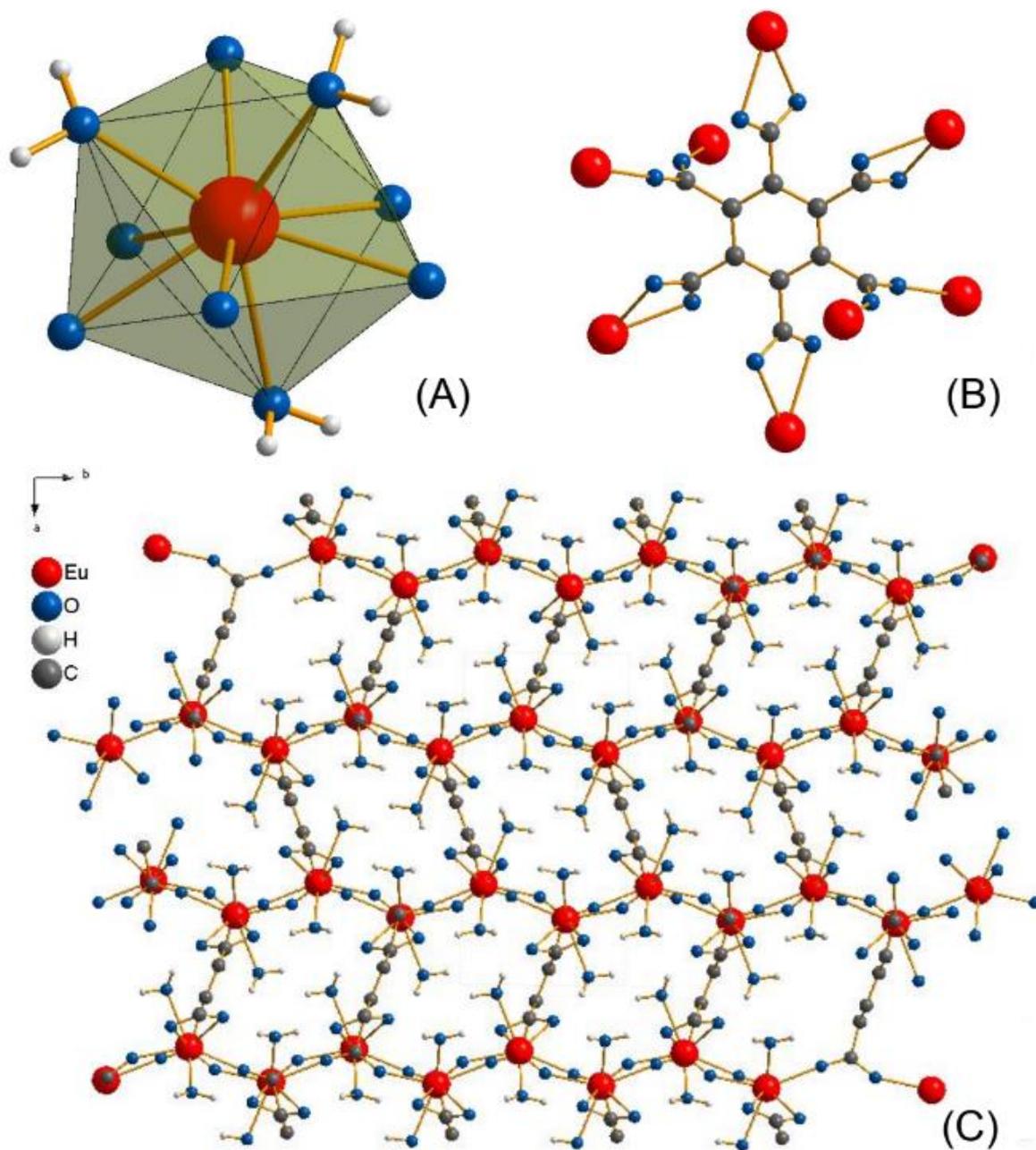
Fonte: A autora (2013).,

As imagens de microscopia eletrônica de varredura, Figura 10 (A)-(B), são complementadas pelas imagens obtidas por microscopia de fluorescência, Figura 10 (A1)-(B1), e, em ambas as imagens, a geometria observada é praticamente idêntica.

Os cristais obtidos via cristalização aberta, LnMELL_2, possuem uma forma cúbica e uniforme, com tamanho entre 200 μm e 600 μm . Estes cristais também apresentam uma pequena quantidade de irregularidades e defeitos na superfície, contrariamente ao observado para os cristais da rede EuMELL_1. Conforme discutido anteriormente, estes resultados estão de acordo com a metodologia de síntese empregada. Ou seja, os materiais obtidos via síntese hidrotérmica apresentam estruturas mais irregulares e defeituosas quando comparados com os materiais obtidos por cristalização aberta. Isto se deve, basicamente à cinética de formação dos cristais, que é mais lenta na síntese por cristalização aberta, favorecendo o crescimento dos cristais de forma mais regular. Neste trabalho, o procedimento experimental adotado para a síntese das LOFs LnMELL_2, $[\text{Ln}_2\text{MELL}(\text{H}_2\text{O})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$, difere consideravelmente da metodologia descrita por Wu *et al.* (1995) e Ping *et al.* (1996) para a obtenção destas redes de coordenação. Inicialmente a razão estequiométrica utilizada, neste trabalho, foi 1:1 (Ln^{3+} :ligante), posteriormente a síntese foi realizada à temperatura ambiente por cristalização aberta. Além dessas modificações, os cristais das LOFs LnMELL_2 foram obtidos através de síntese sequencial, ou seja, os reagentes que restaram na solução sobrenadante da síntese hidrotérmica, foram os que reagiram para formar os cristais LnMELL_2. Com isso, buscou-se maximizar o uso dos reagentes e assim obter materiais no âmbito da “química verde”.

Diferentemente das propriedades morfológicas, a estrutura cristalográfica das LOFs LnMELL_1 (Figura 11) e LnMELL_2 (Figura 12), já foi reportada na literatura. A estrutura da rede LnMELL_1 representa a mais estudada cientificamente. Nosso grupo de pesquisa publicou, pela primeira vez, as estruturas das redes LnMELL_1 (em que, Ln= Eu^{3+} e Tb^{3+}) (Rodrigues *et al.*, 2009). Além disso, Chui *et al.* (2001) e Taylor, Jin e Lin (2008) já haviam apresentado a estrutura desses materiais com os íons lantânio (La^{3+}) e gadolínio (Gd^{3+}), respectivamente. Atualmente, outros autores vêm reportando as estruturas cristalográficas destas redes com outros íons, tais como Y^{3+} (Harnish *et al.*, 1999), Ce^{3+} (Tang *et al.*, 2008), entre outros.

Figura 11 - Estrutura cristalográfica das LOFs LnMELL_1, $[Ln_2(MELL)(H_2O)_6]_n$: (A) Poliedro de coordenação do íon lantanídeo Ln^{3+} , descrito como prisma distorcido tri-encapuzado. (B) Representação do ambiente de coordenação ao redor do ânion melitato. (C) Vista da estrutura ao longo do eixo c



Fonte: A autora (2013).

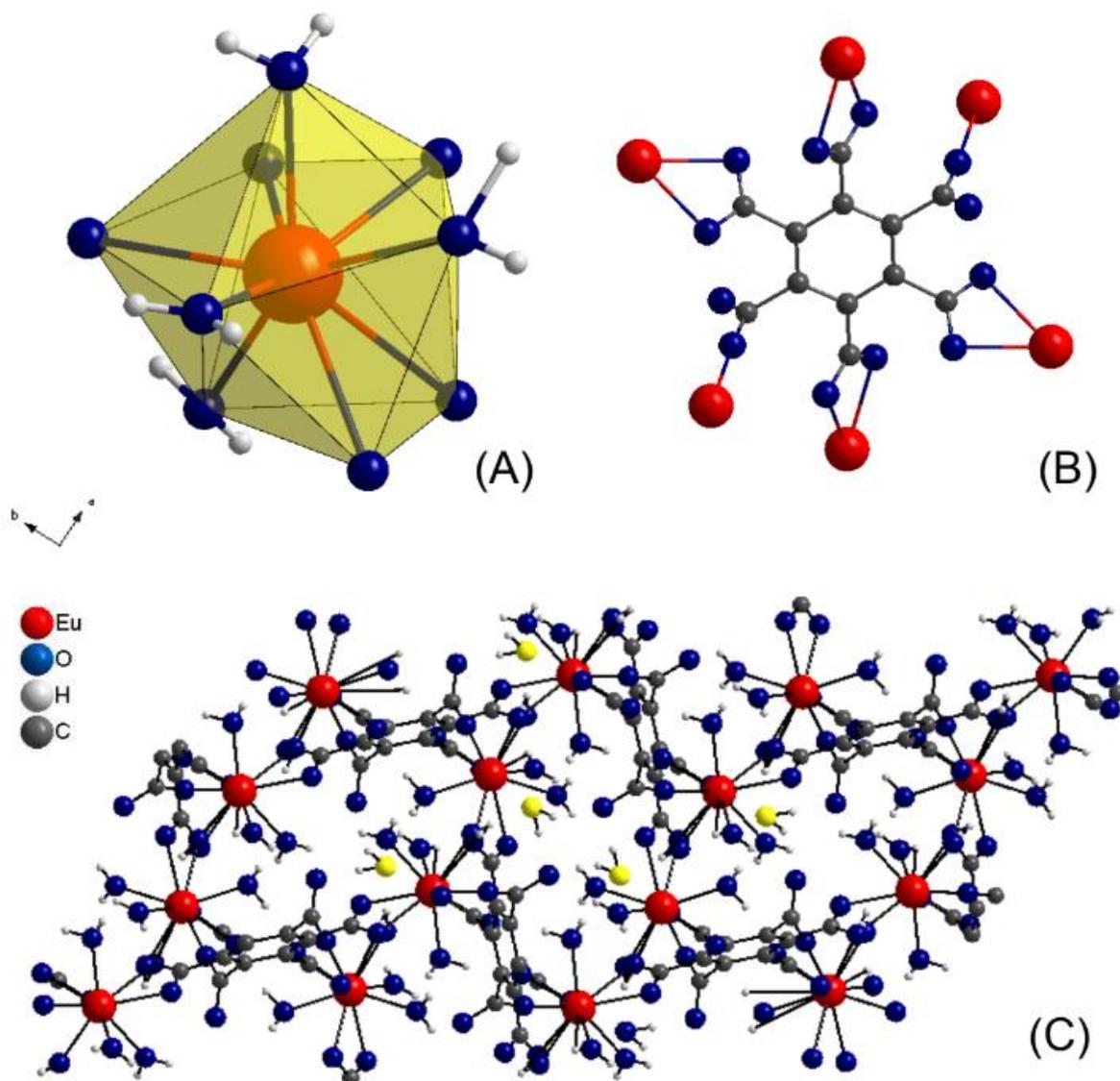
As LOFs LnMELL_1 (em que, $Ln = Eu^{3+}$ e Gd^{3+}) são redes tridimensionais, isoestruturais, que se cristalizam no sistema ortorrômbico, com grupo espacial de simetria Pnm (Rodrigues *et al.*, 2009a). Nesta estrutura, cada íon Ln^{3+} está coordenado a nove átomos de oxigênio: três destes átomos pertencem as três moléculas de água coordenadas e, os outros seis átomos de oxigênio, estão ligados

aos grupos carboxilatos do ânion melitato. Assim, o poliedro de coordenação resultante, Figura 11, pode ser descrito como um prisma distorcido tri-encapuzado (Rodrigues *et al.*, 2009a). Cada ânion melitato é coordenado a oito íons Ln^{3+} através dos seus seis grupos carboxilatos. Quatro grupos carboxilatos coordenam-se a quatro íons Ln^{3+} no modo de ligação quelato bidentado. Os dois grupos carboxilatos restantes, estão também coordenados a quatro cátions Ln^{3+} , através do modo de ligação em ponte bidentado, Figura 11 (B). Em paralelo, as estruturas das LOFs LnMELL_2 (em que, $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ e Gd^{3+}), são também redes tridimensionais, isoestruturais aquelas redes descritas por Munakata e colaboradores (Wu *et al.*, 1995; Ping *et al.*, 1996). Estes materiais cristalizam-se no sistema monoclinico, com grupo espacial de simetria $P21/n$ (Ping *et al.*, 1996), Figura 12.

Na estrutura LnMELL_2, cada íon Ln^{3+} está coordenado a nove átomos de oxigênio: sendo quatro destes átomos pertencentes às quatro moléculas de água coordenadas e, os outros cinco átomos de oxigênio, estão ligados aos grupos carboxilatos do ânion melitato. Assim, o ambiente ao redor poliedro de coordenação resultante pode ser observado na Figura 12 (A). Cada ânion melitato é coordenado a seis íons Ln^{3+} através dos seus seis grupos carboxilatos. Quatro grupos carboxilatos coordenam-se a quatro íons Ln^{3+} no modo de ligação quelato bidentado. Os outros dois grupos carboxilatos, estão coordenados a dois cátions Ln^{3+} , através do modo de ligação em ponte unidentado, Figura 12 (B).

Em termos estruturais, as LOFs LnMELL_2 diferem das redes LnMELL_1, por apresentarem sistema cristalino e grupo espacial diferentes. Além disso, o ânion melitato, se coordena de outra forma com os íons Ln^{3+} na rede LnMELL_2 e, estas LOFs apresentam uma molécula de água a mais coordenada na estrutura como também, possuem água de cristalização.

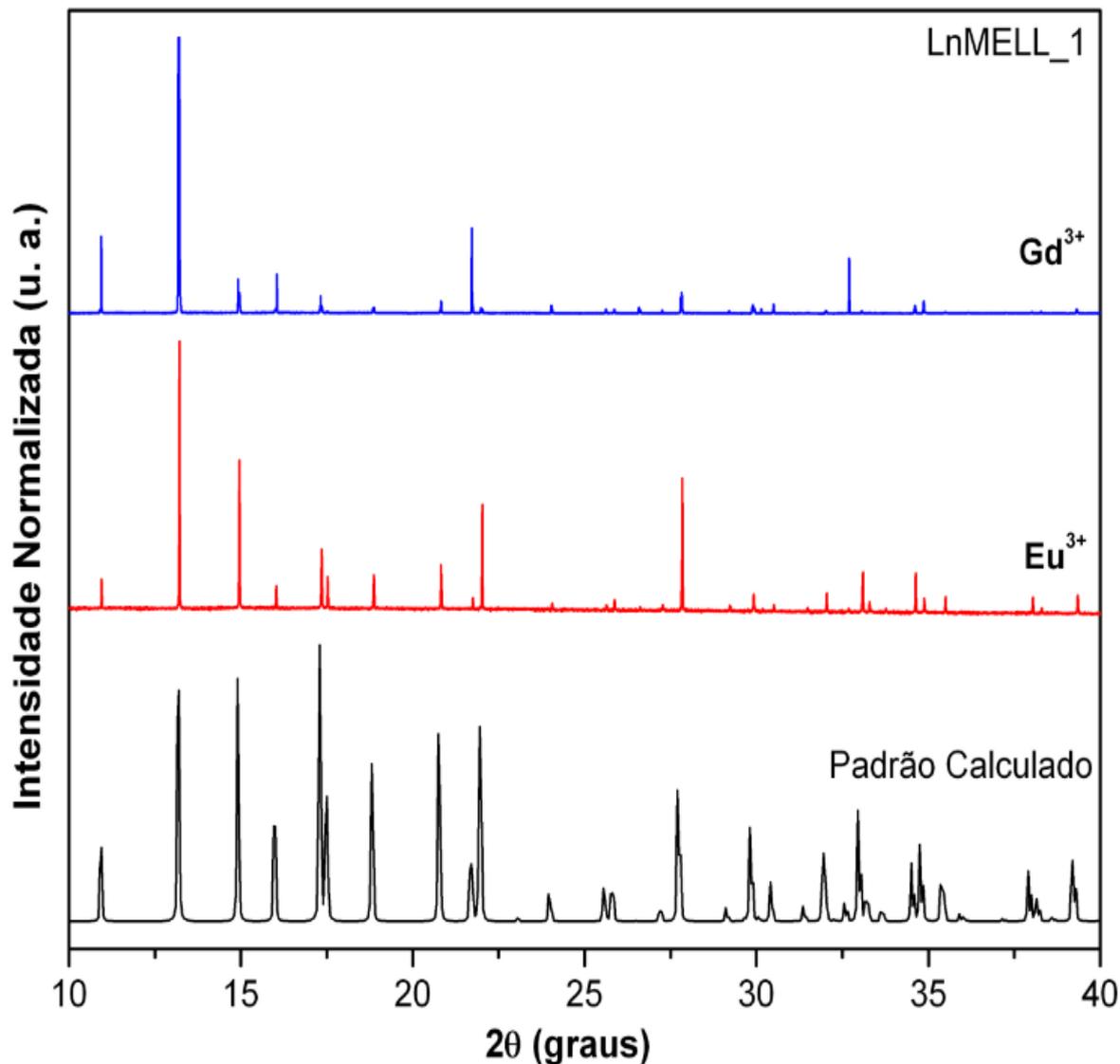
Figura 12 - Estrutura cristalográfica das LOFs LnMELL_2, $[Ln_2MELL(H_2O)_8 \cdot 2H_2O]_n$: (A) Poliedro de coordenação do íon lantanídeo Ln^{3+} ; (B) Representação do ambiente de coordenação ao redor do ânion melitato; (C) Estrutura cristalográfica das LOFs LnMELL_2, $[Ln_2MELL(H_2O)_8 \cdot 2H_2O]_n$: Vista da estrutura ao longo do eixo c



Fonte: A autora (2013).

A estrutura cristalográfica e a cristalinidade das redes LnMELL_1 e LnMELL_2 foram avaliadas através de difração de raios X (DRX) de pó. Estes dados foram comparados com aqueles obtidos por difração de raios X de monocristal (padrão). A Figura 13 apresenta os difratogramas de raios X do padrão e das amostras EuMELL_1 e GdMELL_1, respectivamente.

Figura 13 - Difratogramas de raios X de pó do padrão calculado (linha preta) e das amostras EuMELL_1 (linha vermelha) e GdMELL_1 (linha azul), respectivamente



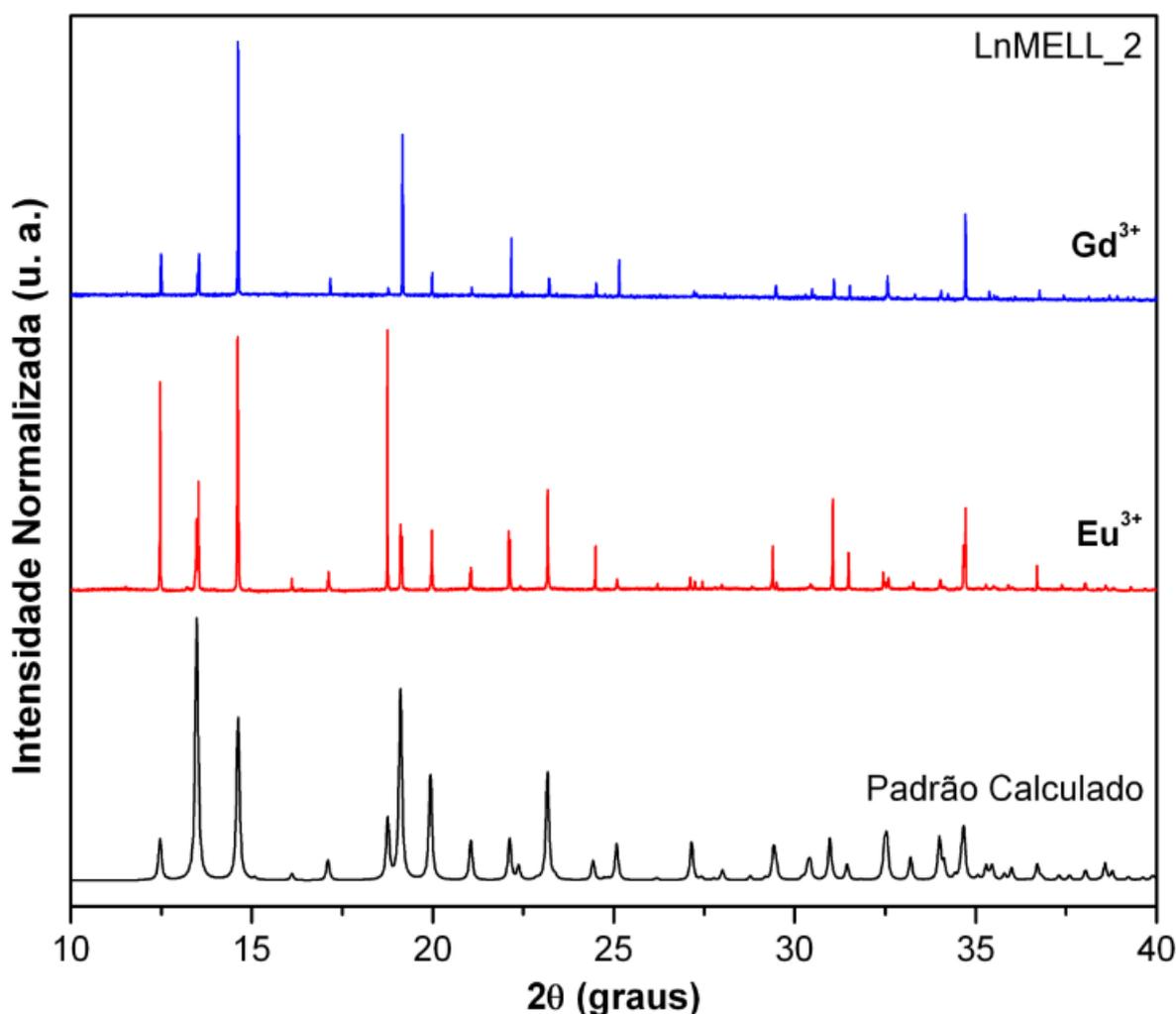
Fonte: A autora (2013).

Nota-se que os materiais são isoestruturais daqueles reportados na literatura e exibem alta cristalinidade. Além disso as LOFs apresentam elevada pureza e uma única fase. Apesar de todos os picos de difração estarem consistentes com os correspondentes do padrão, observa-se uma diferença nas intensidades dos picos indicando uma possível orientação preferencial do material durante a medida.

Conforme discutido anteriormente, fica evidente que as propriedades estruturais e morfológicas destes materiais, não são influenciadas pelo íon lantanídeo que constitui a rede. Todavia, a rota de síntese ocasiona alterações consideráveis nestas propriedades.

Os difratogramas de DRX de pó, obtidos para as LOFs sintetizadas EuMELL_2 e GdMELL_2, como também para o padrão desta estrutura, são apresentados na Figura 14.

Figura 14 - Difratogramas de raios X de pó do padrão calculado (linha preta) e das amostras EuMELL_2 (linha vermelha) e GdMELL_2 (linha azul), respectivamente



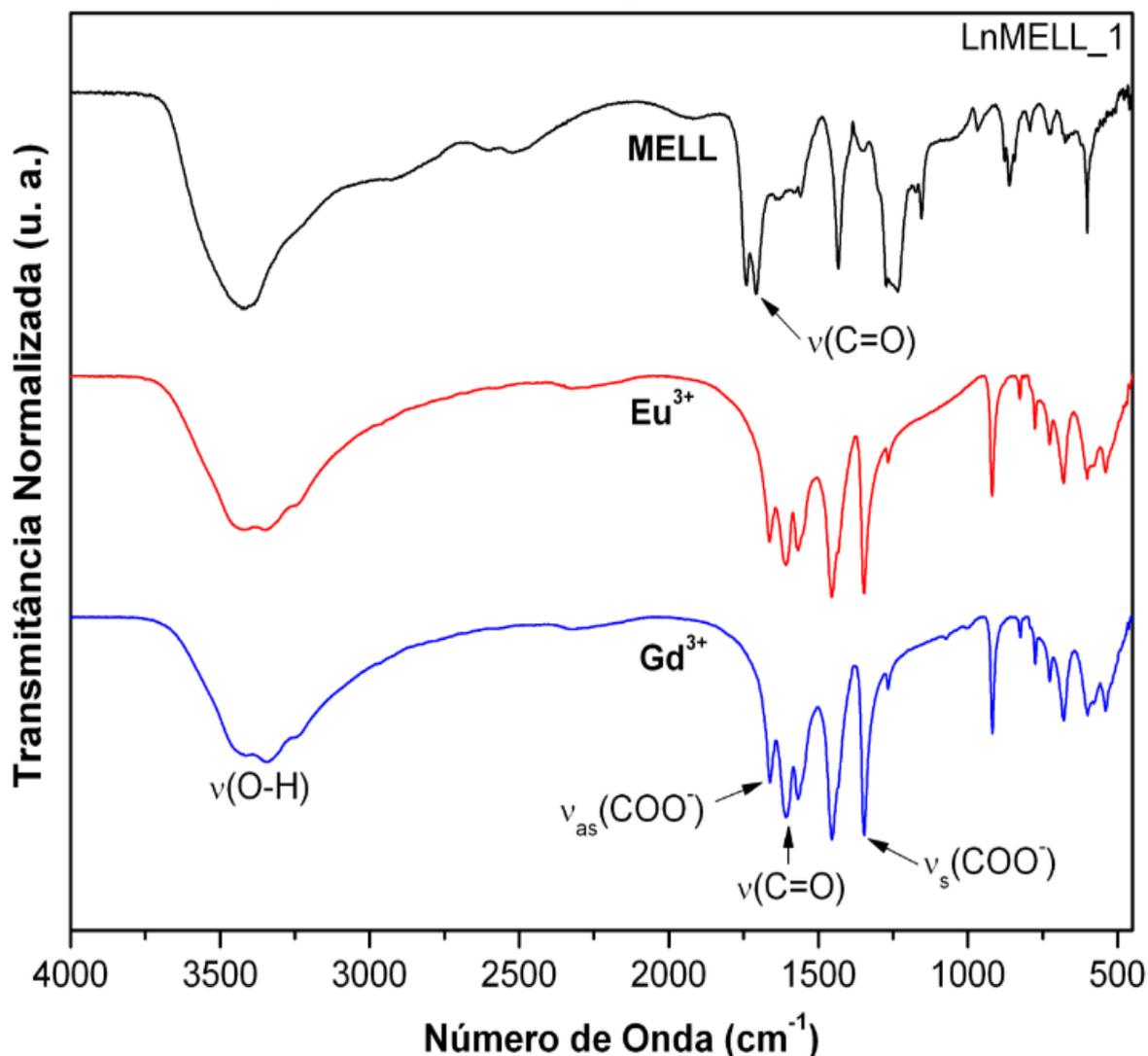
Fonte: A autora (2013).

Os resultados revelam que os materiais são cristalinos e apresentam a mesma estrutura cristalina do padrão. Como observado nos DRX de pó das LOFs LnMELL_1, nota-se que, apesar de todos os picos de difração estarem em concordância com aqueles presentes no padrão, a variação da intensidade dos picos indica uma possível orientação preferencial do material durante a medida.

Outra técnica explorada para avaliar as estruturas das LOFs sintetizadas, foi a análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR). Os espectros de infravermelho do ácido melítico livre, bem como das LOFs LnMELL_1 e

LnMELL_2 foram registrados no intervalo de 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} , como pode ser observado nas Figura 15 e 16, respectivamente.

Figura 15 - Espectro de infravermelho do ácido melítico "MELL" (linha preta) e das LOFs EuMELL_1 (linha vermelha) e GdMELL_1 (linha azul), respectivamente



Fonte: A autora (2013).

Todos os espectros de FT-IR apresentam diversas bandas de vibrações, deformações e estiramentos na região do infravermelho, que estão relacionadas com a estrutura das redes. Entretanto, serão discutidas somente aquelas correspondentes à coordenação do ligante com os íons lantanídeos. Nota-se que o perfil das vibrações para as redes de coordenação EuMELL_1 e GdMELL_1 são similares e, corroboram com os resultados morfológicos e estruturais, já apresentados.

Na Figura 15 observa-se que o espectro do ligante livre apresenta uma banda intensa e larga na faixa de 3700 cm^{-1} e 3000 cm^{-1} . Essa banda corresponde ao

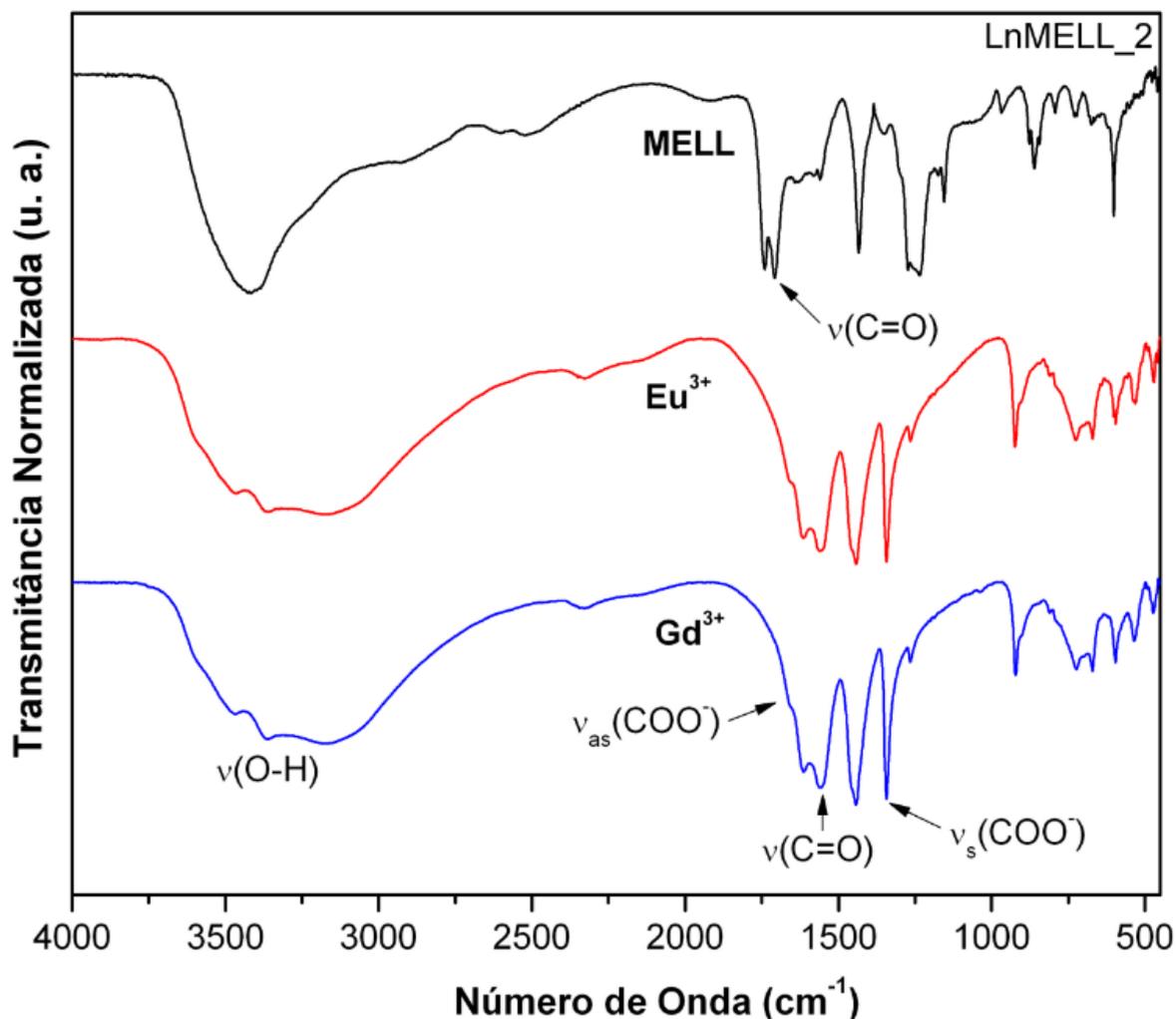
estiramento do grupo $\nu(\text{O-H})$ das carboxilas do ácido melítico. Para as redes de coordenação, esta banda desdobra-se e é alargada, devido aos estiramentos das ligações O-H das moléculas de água coordenadas. O ácido melítico apresenta também uma intensa banda em 1709 cm^{-1} , relacionada ao estiramento $\nu(\text{C=O})$. O deslocamento observado do estiramento $\nu(\text{C=O})$ para 1605 cm^{-1} , nas redes LnMELL_1, indicam a coordenação do ligante ao íon lantanídeo (Ostasz *et al.*, 2013). As bandas de estiramentos assimétricos $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ e simétricos $\nu_s(\text{COO}^-)$ para o ligante livre, aparecem em 1740 cm^{-1} e 1400 cm^{-1} , respectivamente. Já nas redes de coordenação EuMELL_1 e GdMELL_1, essas vibrações deslocam-se para 1659 cm^{-1} e 1345 cm^{-1} , respectivamente. Este fato evidencia mais uma vez a coordenação do grupo carboxílico com os íons lantanídeos.

Conforme espectro apresentado na Figura 16, nota-se que as redes de coordenação EuMELL_2 e GdMELL_2 apresentam o mesmo perfil de infravermelho.

Esse comportamento já foi observado anteriormente, para as estruturas EuMELL_1 e GdMELL_1. Para as LOFs LnMELL_2, as vibrações correspondentes ao estiramento $\nu(\text{C=O})$, do ligante livre, também mudam quando este é coordenado com os íons lantanídeos nas estruturas EuMELL_2 e GdMELL_2. Neste caso, observa-se um deslocamento do estiramento $\nu(\text{C=O})$ para 1660 cm^{-1} . Já as bandas de estiramentos assimétricos $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ e simétricos $\nu_s(\text{COO}^-)$, para essas redes, aparecem em 1612 cm^{-1} e 1342 cm^{-1} , respectivamente. Nota-se também, a presença da banda correspondente ao estiramento do grupo $\nu(\text{O-H})$, 3700 cm^{-1} e 2500 cm^{-1} . Essa banda está relacionada com as moléculas de água coordenadas nas redes.

Através dos espectros de FT-IR, fica evidente que as estruturas das LOFs não são alteradas pelo íon lantanídeo que constitui a rede, pois o ligante se coordena da mesma forma com ambos os cátions, Eu^{3+} e Gd^{3+} . Porém, as propriedades fotofísicas das LOFs estão diretamente relacionadas com o íon lantanídeo presente na rede.

Figura 16 - Espectro de infravermelho do ácido melítico "MELL" (linha preta) e das LOFs EuMELL_2 (linha vermelha) e GdMELL_2 (linha azul), respectivamente

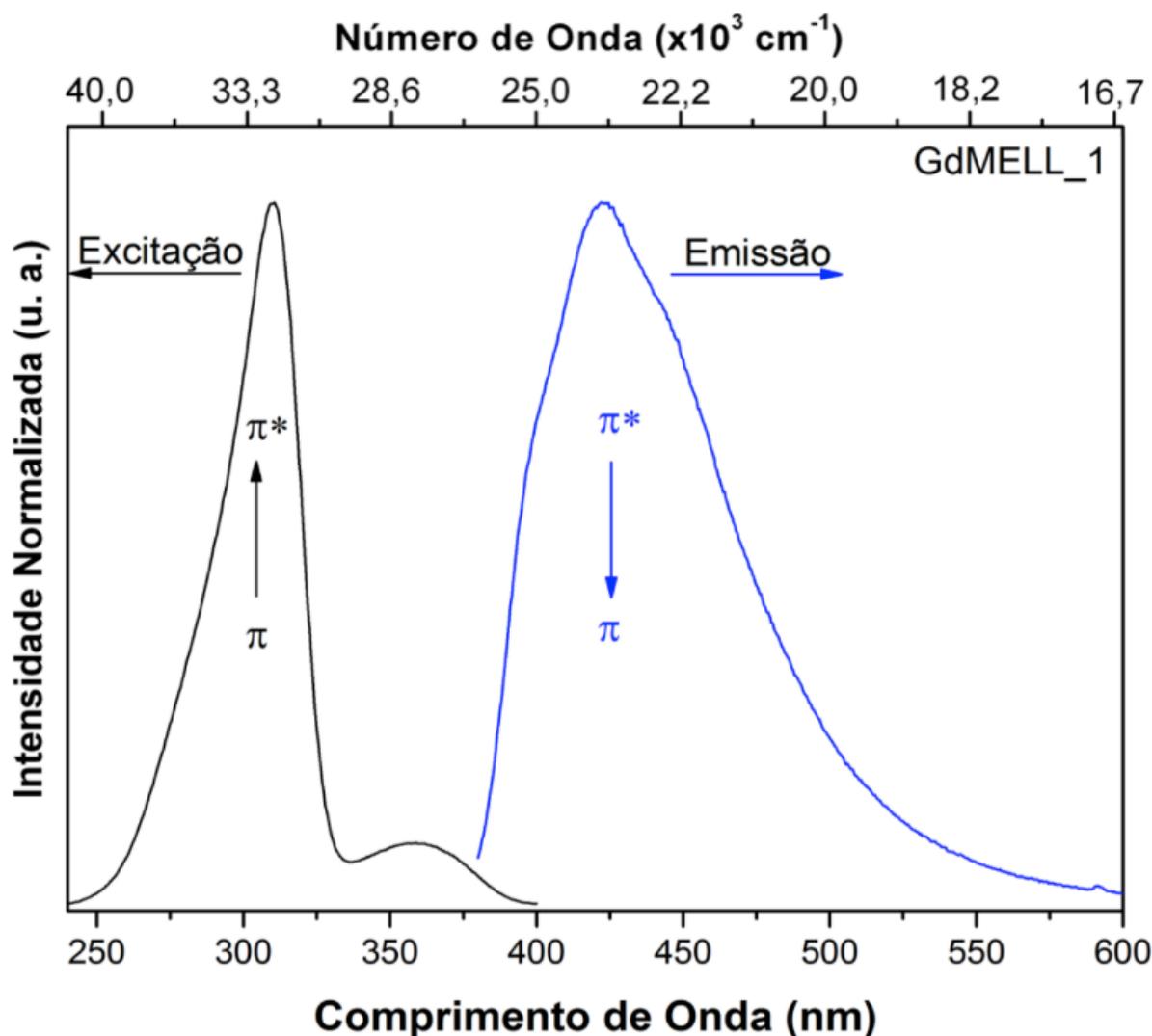


Fonte: A autora (2013).

Diante disto, um estudo espectroscópico detalhado foi realizado para investigar as propriedades das redes LnMELL_1 e LnMELL_2. Assim, estudou-se tanto as propriedades luminescentes do ligante, GdMELL_1 e GdMELL_2, quanto aquelas características do íon Eu^{3+} (EuMELL_1 e EuMELL_2). A seguir, são apresentados os espectros de excitação e emissão de cada rede. Além disso, os valores dos parâmetros de intensidade (Ω_2 e Ω_4), das taxas radiativa (A_{rad}) e não-radiativa (A_{nr}), do tempo de vida (τ), da eficiência quântica de emissão (η) e do rendimento quântico de emissão (q), obtidos para as redes EuMELL_1 e EuMELL_2, são expostos nas Tabelas 1 e 2, respectivamente. Por fim, um diagrama, com os possíveis mecanismos de transferência de energia, entre ligante-íon Eu^{3+} , nas redes LnMELL_1 e LnMELL_2, pode ser visualizado na Figura 21.

A Figura 17 apresenta os espectros de excitação e emissão da LOF GdMELL_1, obtidos em 8 K. No espectro de excitação desta rede podemos observar uma banda situada entre 220 nm e 330 nm ($\lambda_{\text{máx}} = 304$ nm) característica da transição $\pi - \pi^*$ do ligante orgânico (melitato). O espectro de emissão apresenta uma banda larga entre 350 nm e 550 nm ($\lambda_{\text{máx}} = 427$ nm) característica da transição $\pi^* - \pi$ do ligante e, responsável pela luminescência no azul dessa rede, conforme discutido anteriormente. O tempo de vida apresentado por esta rede, em 8 K, foi de 5,91 ms (vide Apêndice A). Adotamos o valor do comprimento de onda de máxima excitação, 32894 cm^{-1} , como sendo a energia do estado excitado singleto (S_1) do ligante. Já o estado excitado tripleto (T_1) do ligante, 23419 cm^{-1} , foi determinado a partir do comprimento de onda de máxima emissão.

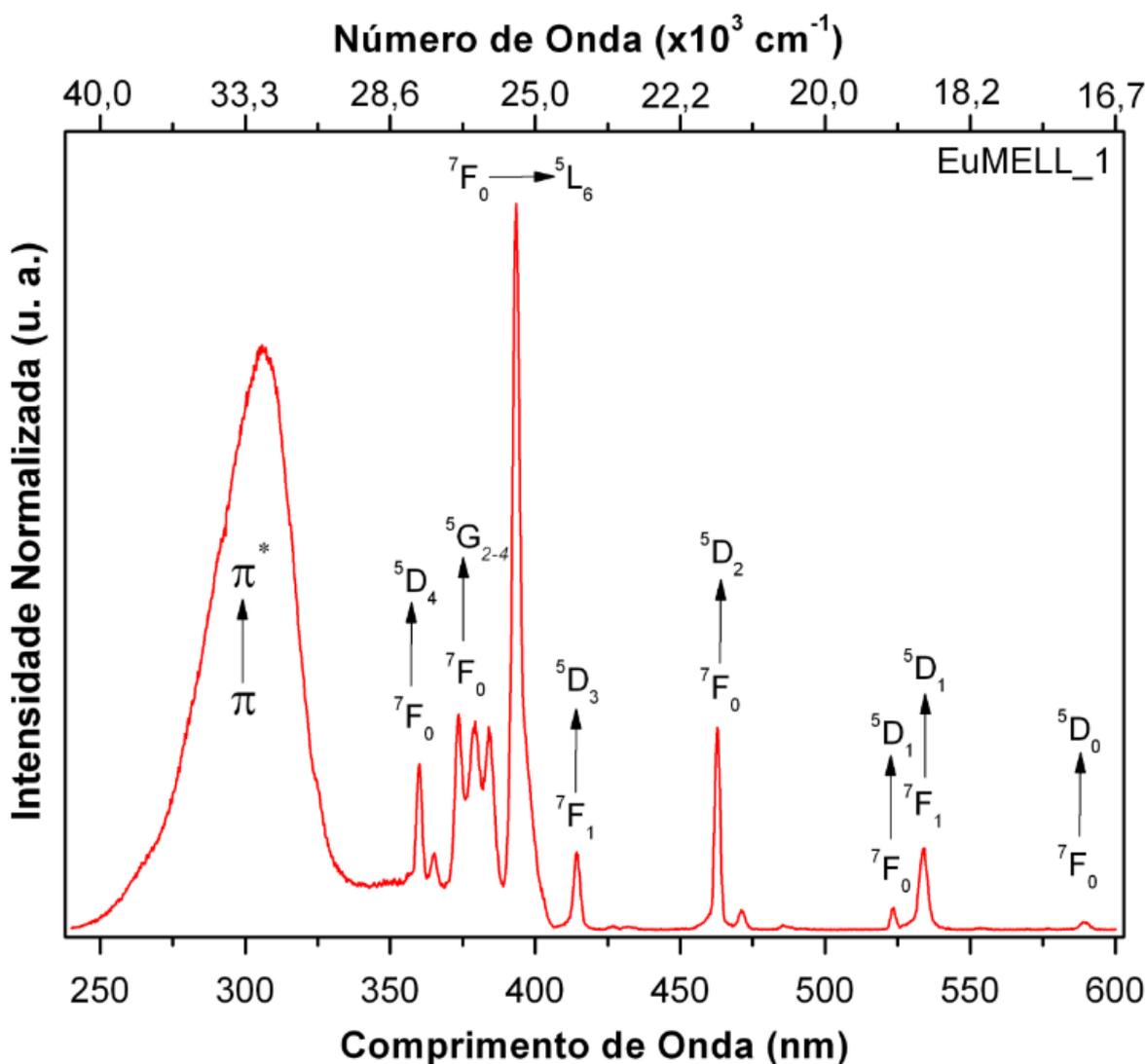
Figura 17 - Espectros de excitação (linha preta) e emissão (linha azul) da LOF GdMELL_1 obtidos em 8 K



Fonte: A autora (2013).

As Figuras 18 e 19 mostram os espectros de excitação e emissão da rede EuMELL_1, obtidos em 298 K. No espectro de excitação desta rede podemos observar uma banda larga situada entre 220 nm e 350 nm ($\lambda_{\text{máx}} = 316$ nm) que pode ser atribuída à transição $\pi - \pi^*$, característica do ligante orgânico (melitato). As linhas finas observadas na região de 350–580 nm são inerentes às transições $f-f$ do Eu^{3+} . Pode-se notar que existe uma diferença relativa da intensidade entre a linha ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$, com a banda característica do ligante, que está relacionada com o processo de sensibilização do íon através do ligante. Assim, a excitação direta no íon Eu^{3+} deve ser a mais eficiente.

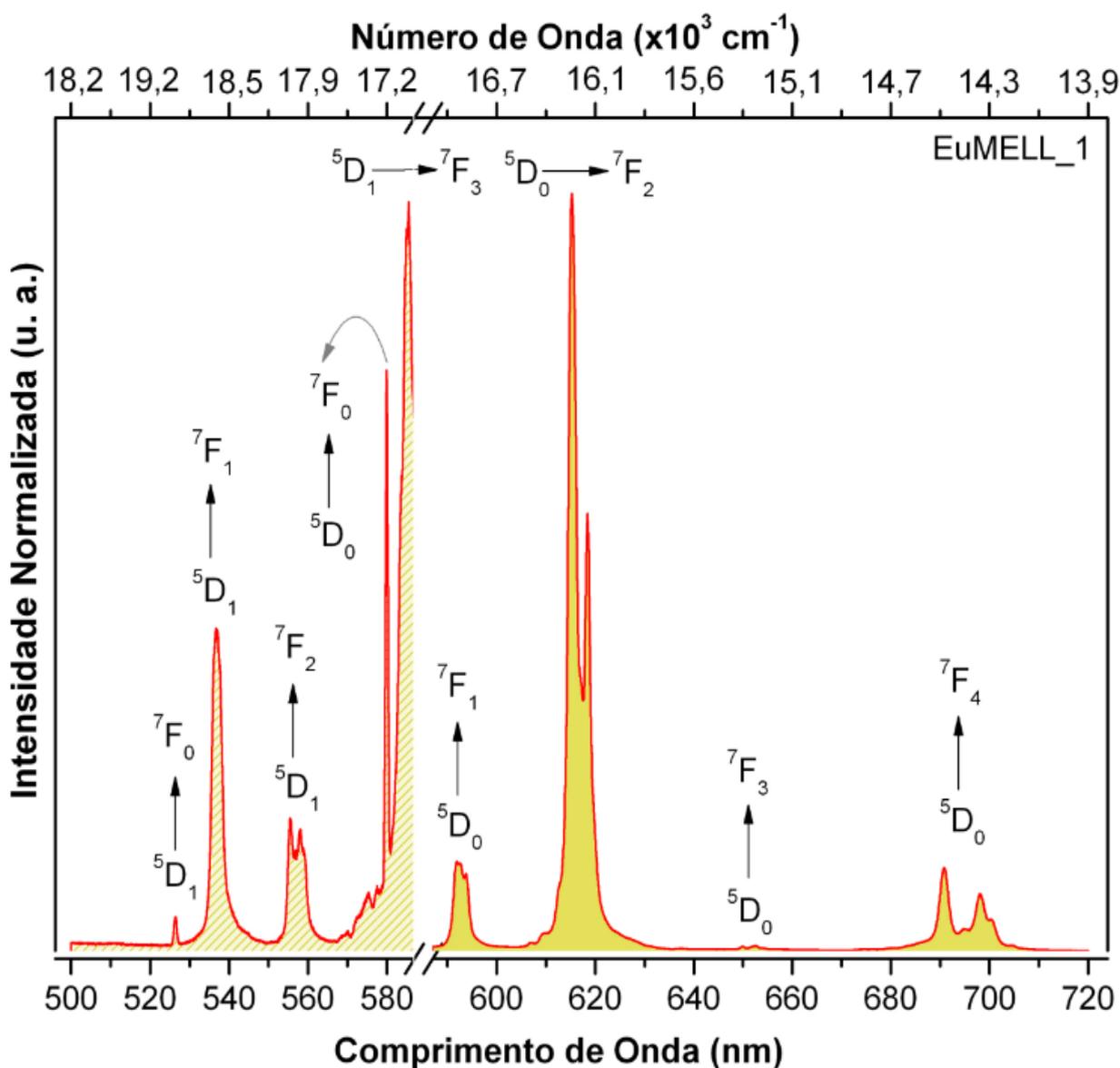
Figura 18 - Espectro de excitação (A) da LOF EuMELL_1 obtido em 298 K



Fonte: A autora (2013).

Já o espectro de emissão, Figura 19, apresenta as linhas características do Eu^{3+} referentes às transições de baixa ordem $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=0, 1, 2$ e 3) e as clássicas transições do $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=0, 1, 2, 3$ e 4). Nota-se que a transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ($\lambda=616$ nm) é a mais intensa e responsável pela coloração vermelha do material. O tempo de vida apresentado por esta rede, em 298 K, foi de 0,23 ms (vide Apêndice B).

Figura 19 - Espectro de emissão (B) da LOF EuMELL_1 obtido em 298 K. A região de 500 a 583 nm está amplificada (130x)



Fonte: A autora (2013).

A Tabela 1 apresenta os valores experimentais dos parâmetros de intensidade (Ω_2 e Ω_4), das taxas de emissão espontânea radiativas e não radiativa (A_{rad} e A_{nr}),

respectivamente), do tempo de vida experimental (τ), da eficiência quântica de emissão (η) e do rendimento quântico de emissão (q) para a rede EuMELL_1. Os baixos valores dos parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 sugerem que o ambiente químico ao redor do íon Eu^{3+} é fracamente polarizável e indicam a rigidez do ambiente químico que envolve os cátions Eu^{3+} . A periodicidade da estrutura desta LOF e os modos de coordenação do ligante corroboram com esta última observação. A análise destes resultados mostra que o valor elevado para as taxas não-radiativa experimentais, $A_{nrad} = 3701,3 \text{ s}^{-1}$, e o curto tempo de vida, $\tau = 0,23 \text{ ms}$, podem estar associados aos canais de decaimento não-radiativos que controlam o processo de relaxamento do acoplamento vibrônico dos osciladores O- das moléculas de água coordenadas aos cátions Ln^{3+} .

Tabela 1 - Parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 , taxas radiativa (A_{rad}) e não-radiativa (A_{nrad}), tempo de vida (τ), eficiência quântica (η) e rendimento quântico (q) experimentais da LOF EuMELL_1

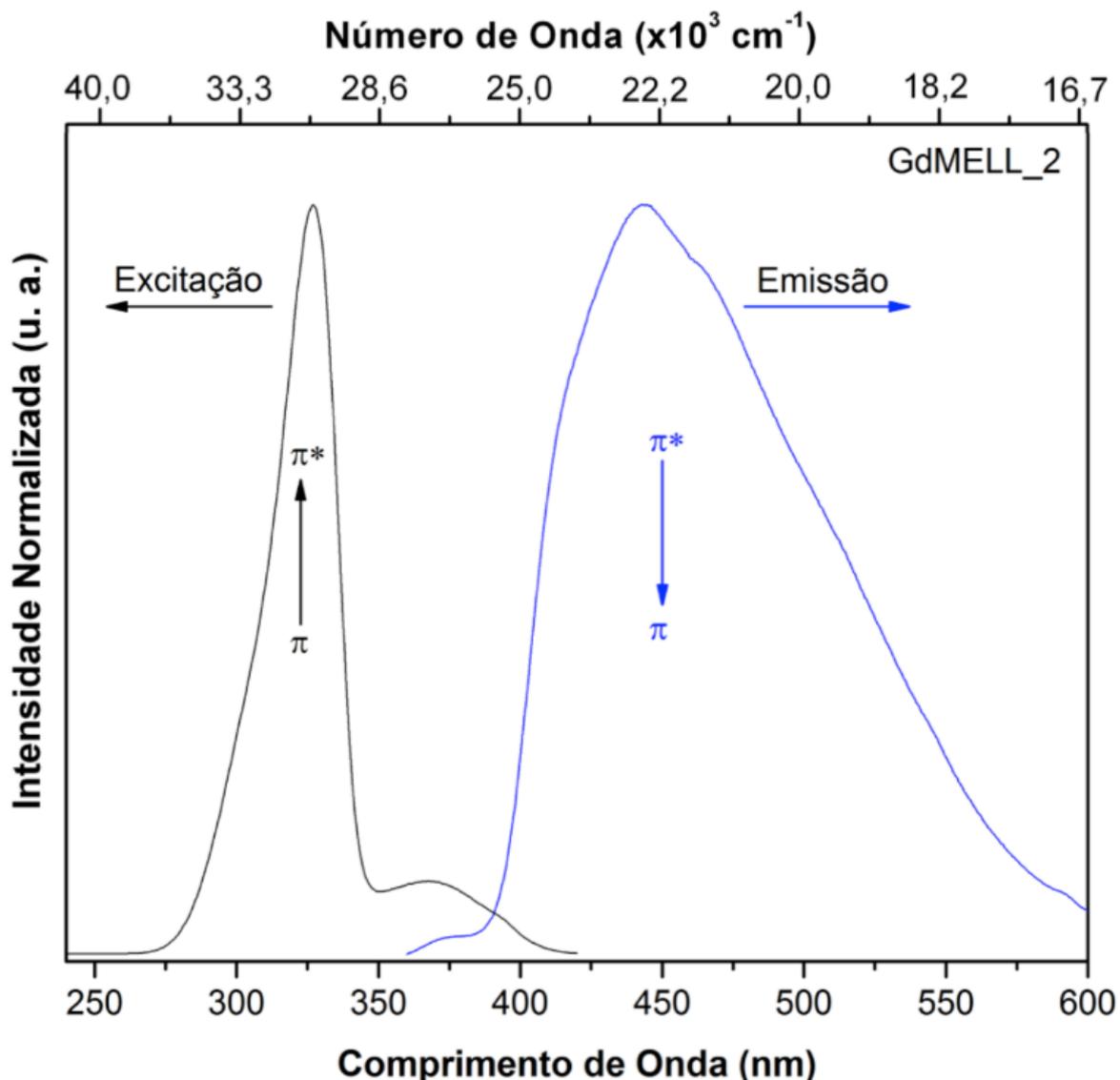
	Ω_2 (10^{-20} cm^2)	Ω_4 (10^{-20} cm^2)	A_{rad} (s^{-1})	A_{nrad} (s^{-1})	τ (ms)	η (%)	q (%)
EuMELL_1	13,69	3,47	554,0	3701,3	0,23	13,0	8,7

Fonte: A autora (2013).

A Figura 20 apresenta os espectros de excitação e emissão da LOF GdMELL_2 obtidos em 8 K. No espectro de excitação desta rede observamos uma banda situada entre 220 nm e 330 nm ($\lambda_{\text{máx}} = 313 \text{ nm}$) característica da transição $\pi - \pi^*$ do ligante orgânico (melitato).

O espectro de emissão apresenta a uma banda larga entre 350 nm e 550 nm ($\lambda_{\text{máx}} = 443 \text{ nm}$) característica da transição $\pi^* - \pi$ do ligante, e responsável pela luminescência no azul dessa rede. O tempo de vida apresentado por esta rede, em 8 K, foi de $\tau = 5,32 \text{ ms}$ (vide Apêndice C). Os estados excitados singleto (S_1), 31949 cm^{-1} (313 nm), e tripleto (T_1), 22573 cm^{-1} (443 nm), da rede GdMELL_2 foram determinados da mesma forma que os obtidos para a rede GdMELL_1.

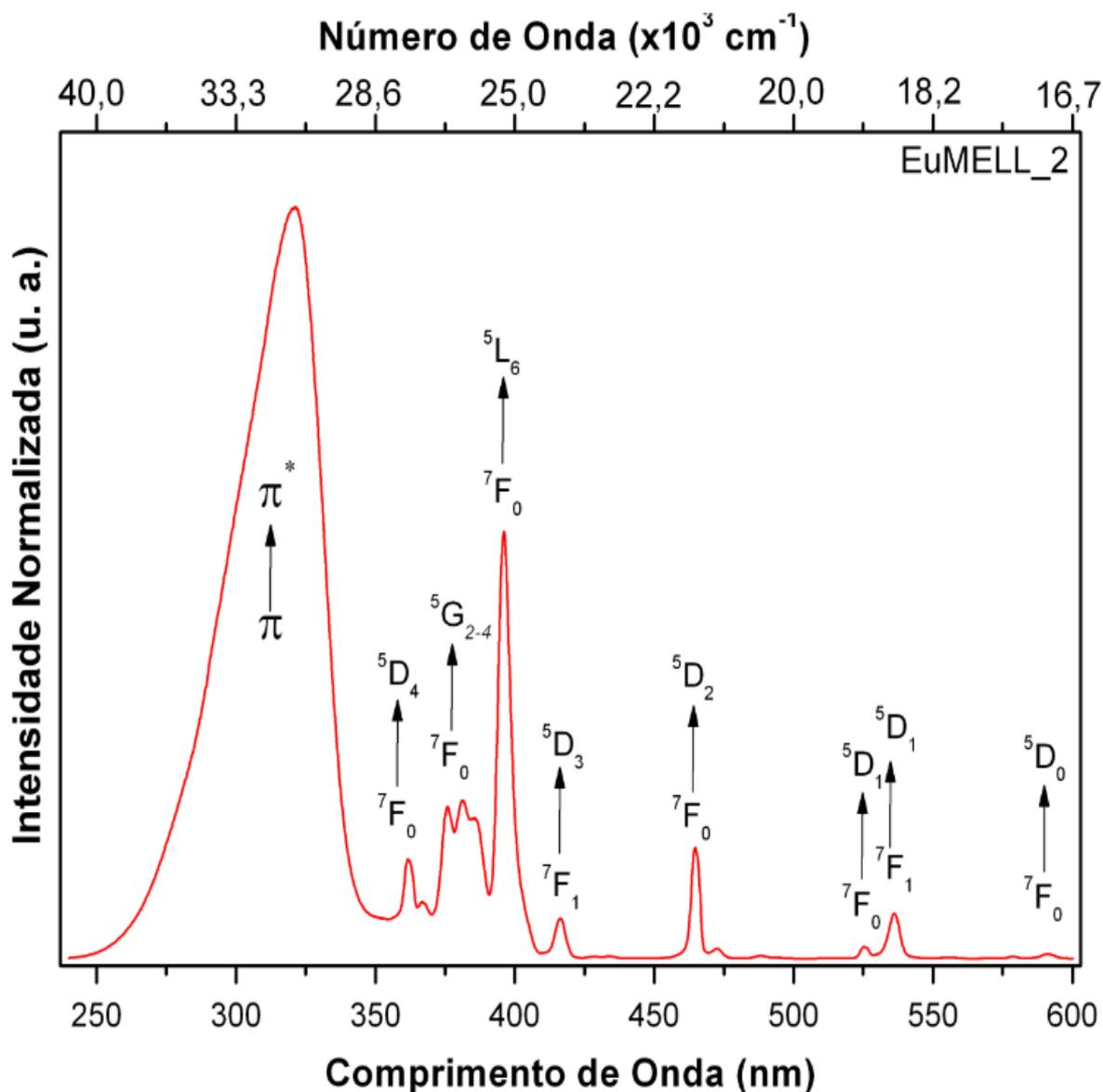
Figura 20 - Espectros de excitação (linha preta) e emissão (linha azul) da LOF GdMELL_2 obtido em 8 K



Fonte: A autora (2013).

A Figura 21 apresenta o espectro de excitação da rede EuMELL_2 obtido em 298 K. Analisando o espectro de excitação nota-se a presença das mesmas bandas uma entre 220 nm e 350 nm ($\lambda_{\text{máx}} = 319 \text{ nm}$), característica ao ligante e, as linhas finas na região de 350 nm e 580 nm são inerentes às transições $f-f$ do Eu^{3+} . No entanto, observa-se que a intensidade relativa entre a banda característica do ligante e a transição mais intensa do íon lantanídeo (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$) é diferente do comportamento observado para a LOF EuMELL_1. Esses resultados sugerem que o processo de sensibilização do íon através do ligante ocorre de forma diferente nestas duas redes.

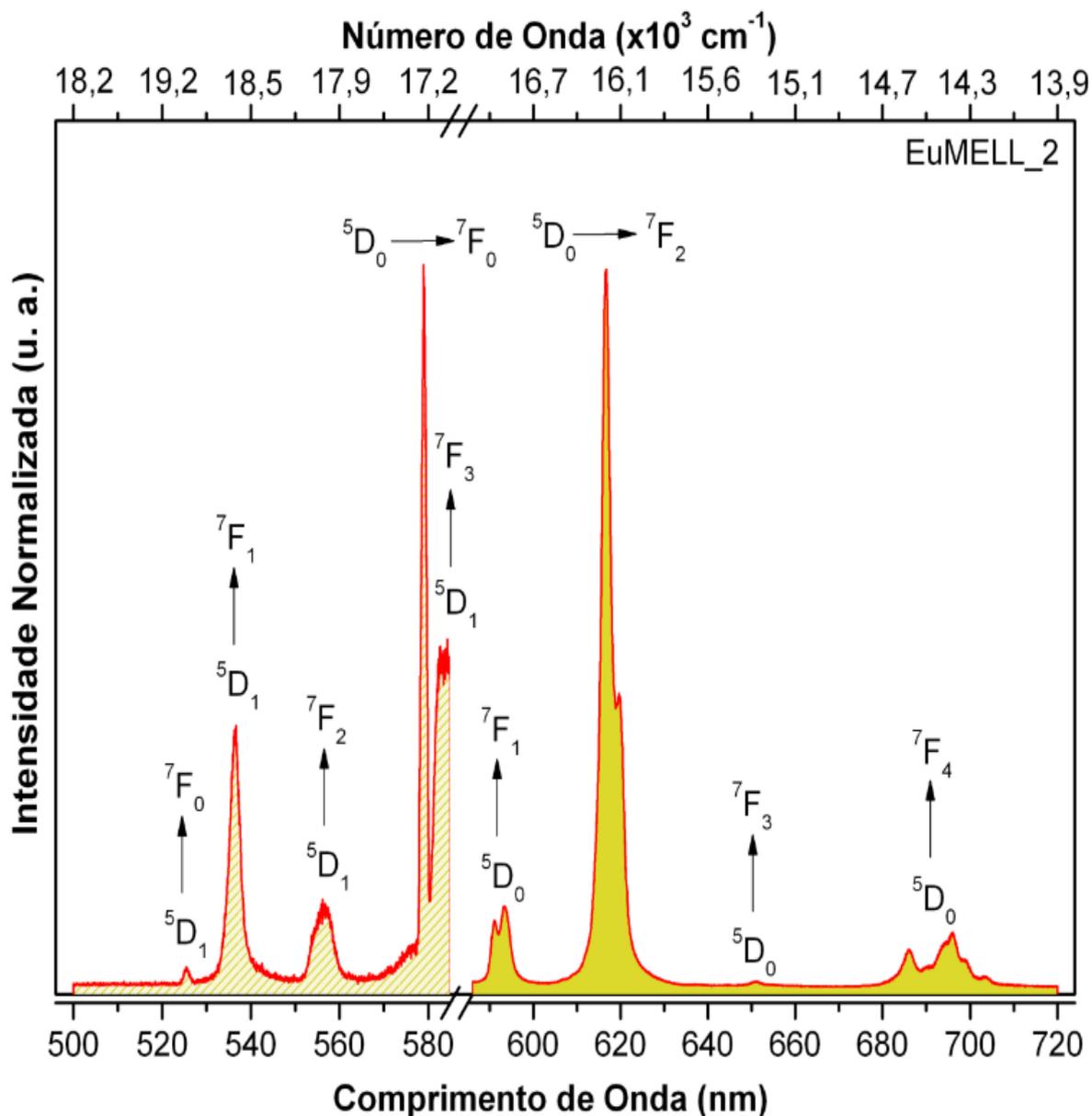
Figura 21 - Espectro de excitação da LOF EuMELL_2 obtido em 298 K



Fonte: A autora (2013).

Já o espectro de emissão, Figura 22, apresenta as linhas características do Eu^{3+} referentes às transições de baixa ordem ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2$ e 3) e as clássicas transições do ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3$ e 4), em que a transição hipersensível ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ ($\lambda = 616$ nm) é a mais intensa e principal responsável pela coloração vermelha do material. O tempo de vida apresentado por esta rede, em 8 K, foi de $\tau = 0,18$ ms (vide Apêndice D).

Figura 22 - Espectro de emissão (B) da LOF EuMELL_2 obtido em 298 K. A região de 500 a 583 nm está amplificada (60x)



Fonte: A autora (2013).

A Tabela 2 apresenta os valores experimentais dos parâmetros de intensidade (Ω_2 e Ω_4), taxas radiativas e não radiativa de emissão espontânea (A_{rad} e A_{nr} , respectivamente), tempo de vida experimental (τ), eficiência quântica de emissão (η) e rendimento quântico de emissão (q) para a rede EuMELL_2. Os valores dos parâmetros de intensidades Ω_2 e Ω_4 são semelhantes aos obtidos para a estrutura EuMELL_1. Estes sugerem que o ambiente químico ao redor do íon de Eu^{3+} é semelhante. A periodicidade da estrutura desta LOF corrobora com esta última observação. A análise destes resultados mostra que o valor obtido para as taxas não-

radiativa experimentais, $A_{nrad} = 5039,7 \text{ s}^{-1}$, é maior do que o calculado para a LOF EuMELL_1. Por outro lado, o tempo de vida, $\tau = 0,18 \text{ ms}$, e a eficiência quântica de emissão, $\eta = 9,3\%$, são menores que os encontrados para a rede EuMELL_1, que foi de $\tau = 0,23 \text{ ms}$ e $\eta = 13,0\%$, respectivamente. Isso também deve estar associado aos canais de decaimento não-radiativos que controlam o processo de relaxamento do acoplamento vibrônico dos osciladores O-H das moléculas de água coordenadas aos cátions Ln^{3+} . Entretanto, o rendimento quântico de emissão da rede EuMELL_1, $q = 8,7\%$, é maior do que aquele obtido para a rede EuMELL_2, $q = 11,7\%$. Este fato, confirma o que foi observado nos espectros de excitação que mostraram que o processo de sensibilização do íon Eu^{3+} através do ligante ocorre de forma diferente nestas LOFs. Ou seja, na LOF EuMELL_2 o ligante funciona como uma melhor “antena” do que na rede EuMELL_1.

Tabela 2 - Parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 , taxas radiativa (A_{rad}) e não-radiativa (A_{nrad}), tempo de vida (τ), eficiência quântica (η) e rendimento quântico (q) experimentais da LOF EuMELL_2

	Ω_2 (10^{-20} cm^2)	Ω_4 (10^{-20} cm^2)	A_{rad} (s^{-1})	A_{nrad} (s^{-1})	τ (ms)	η (%)	q (%)
EuMELL_2	12,63	3,35	515,8	5039,7	0,18	9,3	11,7

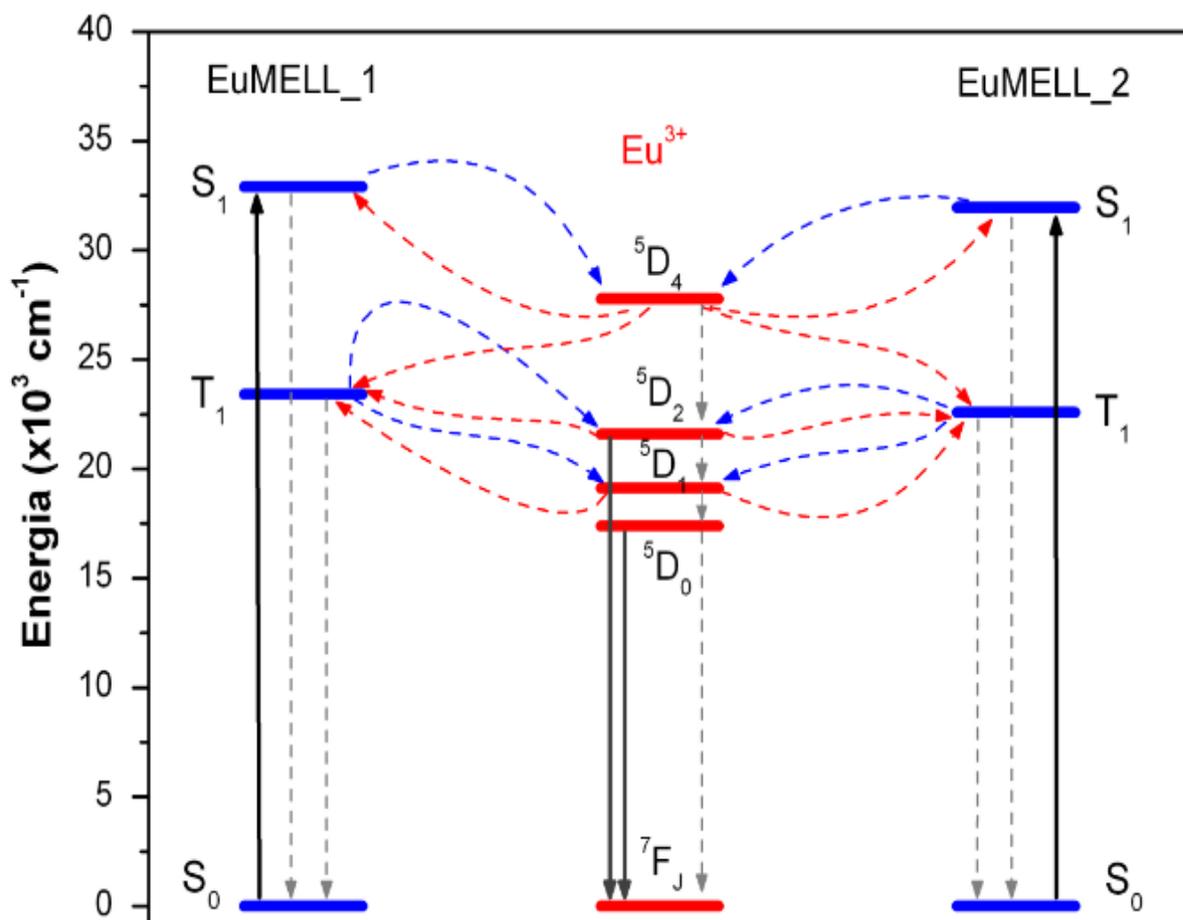
Fonte: A autora (2013).

Os possíveis mecanismos de transferência de energia, entre o ligante íon Eu^{3+} , nas LOFs LnMELL_1 e LnMELL_2, podem ser observados na Figura 23, através do diagrama de energia ilustrado. As posições energéticas das transições apresentadas, foram obtidas experimentalmente.

Como pode ser observado, a transferência de energia ligante-íon Eu^{3+} , pode ocorrer pelos estados excitados singleto (S_1) e tripleto (T_1). Porém devido ao curto tempo de vida do nível singleto e da posição não-ressonante com os níveis do Eu^{3+} esse canal não deve ser eficiente (Rodrigues, 2010). Para a rede EuMELL_1 os resultados demonstram que a transferência de energia ocorre predominantemente via $T_1 \rightarrow {}^5D_2$ ou $T_1 \rightarrow {}^5D_1$ e, estão de acordo com os resultados teóricos reportados na literatura (Rodrigues *et al.*, 2009a). Através da posição energética do estado excitado (S_1) da rede LnMELL_2, é possível verificar que a transferência de energia nestas estruturas ocorre de maneira mais eficaz.

Este fato pode explicar o valor, ligeiramente superior, obtido para o rendimento quântico de emissão (q) desta LOF, $q = 11,7\%$, quando comparado com aquele determinado para a rede EuMELL_1, $q = 8,7\%$.

Figura 23 - Diagrama de níveis de energia das LOFs EuMELL_1 e EuMELL_2



Fonte: A autora (2013).

4.4 CONCLUSÕES

Redes de coordenação com íons lantanídeos (LOFs) foram sintetizadas e caracterizadas quanto às suas propriedades morfológicas, estruturais e fotofísicas. Foi possível sintetizar LOFs com diferentes estruturas e propriedades através da metodologia de síntese sequencial, hidrotérmica/cristalização aberta, empregada. Assim, foram obtidas as seguintes redes de coordenação: (i) LnMELL_1, $[Ln_2(MELL)(H_2O)_6]_n$, por síntese hidrotérmica, e (ii) LnMELL_2, $[Ln_2MELL(H_2O)_8 \cdot 2H_2O]_n$, via cristalização aberta. Estas LOFs foram obtidas a partir da

mistura de uma molécula orgânica (ácido melítico= MELL, como ligante policarboxílico) com íons lantanídeos ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ ou Gd^{3+} , como centro metálico).

As LOFs, LnMELL_1 e LnMELL_2, exibem diferentes morfologias, estruturas e luminescência. Aquelas preparadas por síntese hidrotérmica, LnMELL_1, se cristalizam no sistema ortorrômbico, com grupo espacial de simetria Pnmm, e apresentam uma morfologia hexagonal irregular com defeitos na superfície. Já as redes de coordenação obtidas por cristalização aberta, LnMELL_2, cristalizam-se no sistema monoclinico, com grupo espacial de simetria P21/n e exibem morfologia bem definida, uniforme e cúbica. Isto se deve basicamente a dinâmica de auto-organização e cinética de formação dos cristais, que é mais lenta na síntese por cristalização aberta, favorecendo o crescimento dos cristais de forma mais regular. Os cristais obtidos por ambas as metodologias de síntese, apresentam tamanhos que variam entre 100 μm e 600 μm com elevada cristalinidade. Entretanto, é possível controlar o tamanho dos cristais das redes LnMELL_1 através do tempo de síntese.

Outra característica estrutural a ser considerada, é o número de moléculas de águas de coordenação presentes nas estruturas das LOFs. As LOFs EuMELL_2 apresentam, além das moléculas de água de cristalização, uma molécula de água a mais coordenada que as LOFs EuMELL_1. Este fato também está diretamente relacionado com o método de síntese.

Por fim, as propriedades fotofísicas evidenciam que as LOFs obtidas apresentam diferentes características. Os valores obtidos para a eficiência quântica de emissão (η) e para o rendimento quântico de emissão (q), indicam que o mecanismo de transferência de energia, entre ligante-íon Eu^{3+} , é mais eficiente na LOF EuMELL_2.

5 TEMPERATURA: SUA INFLUÊNCIA NAS PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS, ESTRUTURAIS E FOTOFÍSICAS

Uma abordagem experimental e teórica do efeito da temperatura nas propriedades térmicas, morfológicas, estruturais e fotofísicas das LOFs LnMELL_1, $[Ln_2(MELL)(H_2O)_6]_n$ e LnMELL_2, $[Ln_2MELL(H_2O)_8 \cdot 2H_2O]_n$ foi realizada neste trabalho e, será apresentada a seguir. A investigação teórica foi realizada somente para as LOFs LnMELL_1. Assim, a partir da análise térmica, foram definidas três temperaturas (298, 423 e 473 K) para avaliar seu efeito sob as propriedades das redes. As temperaturas escolhidas, 423 K e 473 K, correspondem à remoção das moléculas de água coordenadas na estrutura das redes. Para fins comparativos, a temperatura ambiente, 298 K, foi usada como referência. A influência da temperatura nas propriedades das LOFs foi investigada por aquecimento *in situ*, 423 e 473 K, como também após tratamento térmico, 423* K e 473* K. As mudanças ocasionadas pela temperatura nas propriedades morfológicas das LOFs foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A análise estrutural foi realizada pelas técnicas de difração de raios X (DRX) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR). Por fim, as propriedades fotofísicas foram investigadas por espectroscopia de fluorescência, através da determinação das energias dos estados excitados singleto (S_1) e tripleto (T_1) do ligante, além do tempo de vida (τ) de cada rede e, mais particularmente, para as LOFs contendo os íons Eu^{3+} , os valores dos parâmetros de intensidade (Ω_2 e Ω_4), das taxas radiativa (A_{rad}) e não-radiativa (A_{nrad}) e da eficiência quântica de emissão (η), foram determinados. Estes resultados são apresentados a seguir. Primeiramente serão discutidos aqueles obtidos para as LOFs LnMELL_1 e, posteriormente, os das redes LnMELL_2.

5.1 MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

As redes de coordenação luminescentes investigadas nesta seção, foram obtidas de acordo com a metodologia de síntese apresentada em 4.1.3 - Preparação das Redes de Coordenação com Íons Lantanídeos (LOFs). Ou seja, foram sintetizadas as mesmas redes LnMELL_1 e LnMELL_2, em que Ln= Eu^{3+} e Gd^{3+} . No entanto, após terem sido sintetizadas, as LOFs foram submetidas a processos de

aquecimento (i) *in situ* e (ii) *ex situ* (tratamento térmico), nas temperaturas de 298 K (25 °C), 423 K (150 °C) e 473 K (200 °C).

Para diferenciar os processos de aquecimento e facilitar a leitura, adotou-se a seguinte simbologia: adicionou-se o símbolo asterisco (*), logo após o valor da temperatura, para indicar que a amostra foi previamente tratada termicamente (aquecimento *ex situ*), e a medida foi realizada à temperatura ambiente, sendo as temperaturas assim representadas: 423* K e 473* K. Já, as medidas realizadas com aquecimento *in situ*, não possuem nenhuma simbologia.

5.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

5.2.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

Os eventos de perda de massa das amostras foram obtidos através de análise termogravimétrica (TGA). As curvas termogravimétricas foram coletadas no intervalo de temperatura de 298 K a 1173 K, utilizando uma termobalança modelo TA 60 DTG-60H da Shimadzu, sob atmosfera de N₂, com vazão de 50 mL.min⁻¹ e taxa de aquecimento de 5 K.min⁻¹. Foi utilizado cadinho de alumina contendo uma massa de material em torno de 3 mg. Essas medidas foram realizadas no Laboratório BSTR do DQF-UFPE.

5.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As mudanças ocasionadas pela temperatura, nas propriedades morfológicas das LOFs, foram investigadas por microscopia eletrônica de varredura. Para esta análise, as amostras foram previamente tratadas termicamente, em forno do tipo mufla, nas temperaturas de 423 K e 473 K, por 90 min, com taxa de aquecimento de 10 K.min⁻¹. Posteriormente, as amostras foram fixadas sobre fita de carbono e recobertas com um filme fino de ouro.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura das redes LnMELL_1, nas temperaturas de 298 K, 423* K e 473* K, foram registradas em um microscópio Shimadzu SS550, disponível no DQF-UFPE. Já, as imagens de MEV das redes LnMELL_2, nas temperaturas de 298 K, 423* K e 473* K, foram adquiridas em um microscópio Jeol JSM 5900, disponível no Departamento de Física (DF) da UFPE.

5.2.3 Difractometria de Raios X de Pó (DRX)

As alterações na estrutura cristalina dos materiais foram avaliadas por difração de raios X de pó, através de medidas realizadas com aquecimento *in situ* e *ex situ*, nas temperaturas de 298 K, 423 K e 473 K. Todos os difratogramas foram obtidos na linha de luz D10A – XRD2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas-SP), exceto aqueles coletados na temperatura de 473* K. As medidas foram realizadas com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), utilizando um passo angular de $0,001^\circ$, em uma faixa de varredura de 2θ entre 10° e 40° . Um forno foi acoplado ao difratômetro, a fim de permitir a realização das medidas com aquecimento *in situ* e, as aquisições dos difratogramas só foram realizadas 10 min após a estabilização da temperatura no valor desejado. As medidas com aquecimento *ex situ*, 423* K e 473* K, foram adquiridas após as amostras terem sido tratadas termicamente.

Os difratogramas coletados a 473* K, foram realizados em um difratômetro Bruker D8 Advance, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), passo angular de $0,01^\circ$ e tempo de aquisição de 5s por ponto, em uma faixa de varredura de 2θ entre 10° e 40° . Este equipamento está disponível no DQF UFPE.

5.2.4 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)

As modificações causadas pelo aquecimento nos grupos funcionais das LOFs, foram verificadas por espectrofotometria de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR). Os espectros de infravermelho, abrangendo a região de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , foram adquiridos em espectrofotômetro FTIR Brucker - IFS66, disponível no DQF-UFPE. Todos os espectros foram coletados à temperatura ambiente em pastilhas de KBr. Para a obtenção dos espectros nas temperaturas de 423* K e 473* K, as amostras foram previamente tratadas termicamente, nestas temperaturas.

5.2.5 Espectroscopia de Fluorescência

A caracterização espectroscópica das amostras foi realizada em um espectrofluorímetro Horiba Jobin Yvon Fluorolog-3 ISA, disponível no Laboratório BSTR do DQF-UFPE. O aparelho é equipado com um monocromador modelo FL-

1039/40, com lâmpada de xenônio de 450 W, fotomultiplicadora Hamamatsu R928P e lâmpada pulsada de xênon de 150 W.

Para a realização das medidas espectroscópicas, com aquecimento *in situ*, foi acoplado ao espectrofluorímetro, um módulo peltier de aquecimento com controlador de temperatura digital. Para estas medidas o seguinte procedimento experimental foi adotado: (i) aproximadamente 50 mg de amostra foram colocadas sobre a superfície do módulo de aquecimento; (ii) o sistema foi posicionado no espectrofluorímetro de modo a maximizar a incidência da radiação sobre a amostra; (iii) a radiação emitida pelo material, quando excitado, foi desviada na direção do detector por reflexão em um espelho plano. Os dados foram coletados nas temperaturas: 298 K, 423 K e 473 K. Para garantir o aquecimento uniforme na amostra, as medidas foram realizadas após 10 min de estabilização na temperatura desejada. As medidas, com aquecimento *ex situ*, denominadas 423* K e 473* K, foram adquiridas à temperatura ambiente, após as amostras terem sido tratadas termicamente, nestes valores.

As medidas em 8 K foram adquiridas acoplando ao espectrofluorímetro um criostato Janis-Sumitomo CCS 400-204, com controlador de temperatura Lake Shore 335. Para estas medidas, as amostras foram colocadas entre duas lamínulas de vidro e fixadas no porta amostra do criostato.

Os parâmetros de intensidade (Ω_2 e Ω_4), as eficiências quânticas de emissão (η), os tempos de vida do nível emissor 5D_0 (τ) e as taxas radiativas (A_{rad}) e não-radiativa (A_{nrad}), foram determinadas conforme procedimentos descritos em 4.2.6 – Espectroscopia de Fluorescência.

5.2.6 Detalhes Teóricos

Os resultados teóricos foram obtidos através de colaboração com o grupo de pesquisa dos Profs. Ricardo O. Freire e Nivan B. da Costa Jr, do Pople Computational Chemistry Laboratory da Universidade Federal de Sergipe (UFS).

Foi realizado o estudo teórico das propriedades estruturais e fotofísicas somente para as LOFs LnMELL_1, $[Ln_2(MELL)(H_2O)_6]_n$. A otimização da geometria da rede EuMELL_1 foi calculada utilizando uma abordagem semiempírica para cálculos em fase sólida, combinando o modelo Sparkle com os modelos AM1, PM3 e PM6, implementados no MOPAC 2009 (Stuart, 1989; Freire; Rocha; Simas, 2005; Stuart, 2007; Stuart, 2008; MOPAC, 2009; Freire; Simas, 2010; Dutra; Freire, 2013). Os

estados excitados singleto e tripleto do ligante foram obtidos a partir da geometria calculada. Os parâmetros de intensidade Ω_λ ($\lambda= 2, 4$ e 6), as eficiências quânticas de emissão (η), as taxas radiativas (A_{rad}) e não-radiativa (A_{nrad}), e os rendimentos quânticos de emissão (q), foram calculados seguindo o protocolo teórico detalhado na referência (Dutra; Freire, 2013).

Para a temperatura de 298 K, as simulações foram baseadas na estrutura cristalográfica do material. Já para as temperaturas de 423 K e 473 K, as estruturas cristalográficas foram simuladas retirando as moléculas de água de coordenação existentes na estrutura inicial. Em 298 K, cada íon de Eu^{3+} está coordenado por três moléculas de água. Para estrutura simulada em 423 K, uma molécula de água de coordenação foi retirada, ou seja, cada íon de Eu^{3+} está coordenado a duas moléculas de água. Já para a estrutura simulada em 473 K, todas as moléculas de água foram retiradas. Os difratogramas teóricos foram gerados, a partir das estruturas simuladas, usando o programa Mercury 3.0.

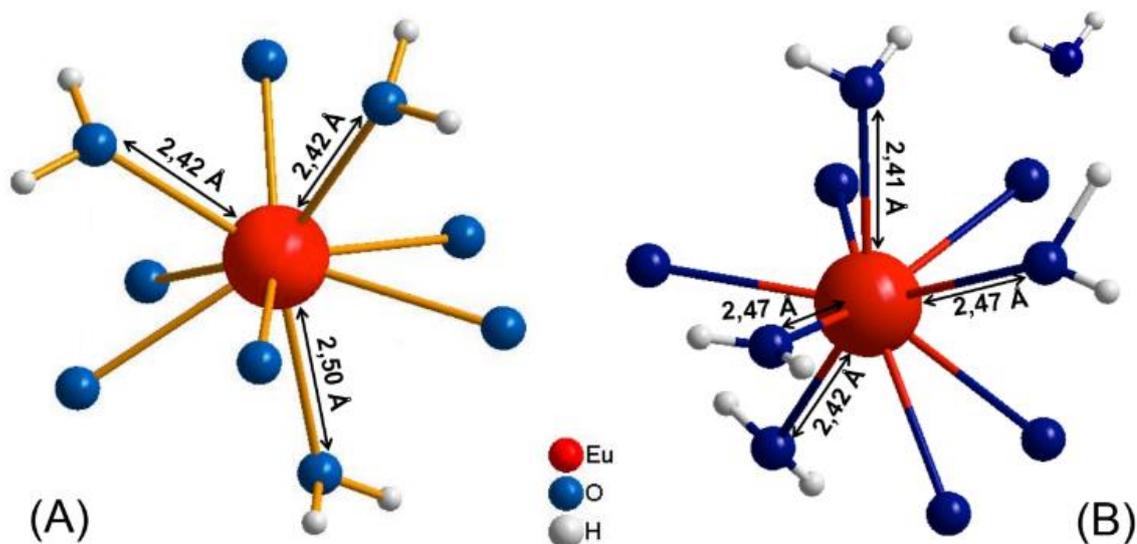
5.3 RESULTADOS

As estruturas cristalográficas das LOFs LnMELL_1 e LnMELL_2, apresentadas e descritas em 4- Redes de Coordenação Contendo Íons Lantanídeos (LOFs), mostraram que o número de coordenação do íon Ln^{3+} nestas redes é igual a nove. No entanto, os modos de coordenação e o ambiente químico ao redor do íon Ln^{3+} são diferentes. Uma das diferenças diz respeito ao número de moléculas de água coordenadas. Na LOF LnMELL_1 o íon coordena com três moléculas de água, enquanto que na rede LnMELL_2 o íon está coordenado a quatro moléculas de água, conforme pode ser observado na Figura 24 (A)-(B). Nota-se também que os comprimentos das ligações O- Ln^{3+} variam. Na Figura 24 (A)-(B) o íon Ln^{3+} representado é o Eu^{3+} porém, devido às redes serem isoestruturais, as LOFs contendo o íon Gd^{3+} , apresentam a mesma estrutura cristalográfica. A presença de moléculas de água na esfera de coordenação do íon Ln^{3+} pode promover a supressão da luminescência destes materiais.

Assim, com o propósito de estudar o comportamento das propriedades morfológicas, estruturais e fotofísicas mediante a retirada das águas de coordenação, realizou-se um estudo térmico, através de análise termogravimétrica (TGA), para determinar as temperaturas correspondentes às perdas de massas devido à

eliminação das moléculas de água presentes na estrutura das LOFs LnMELL_1 e LnMELL_2.

Figura 24 - Representação do ambiente de coordenação ao redor do íon Eu^{3+} nas estruturas das LOFs LnMELL_1(A) e LnMELL_2(B)

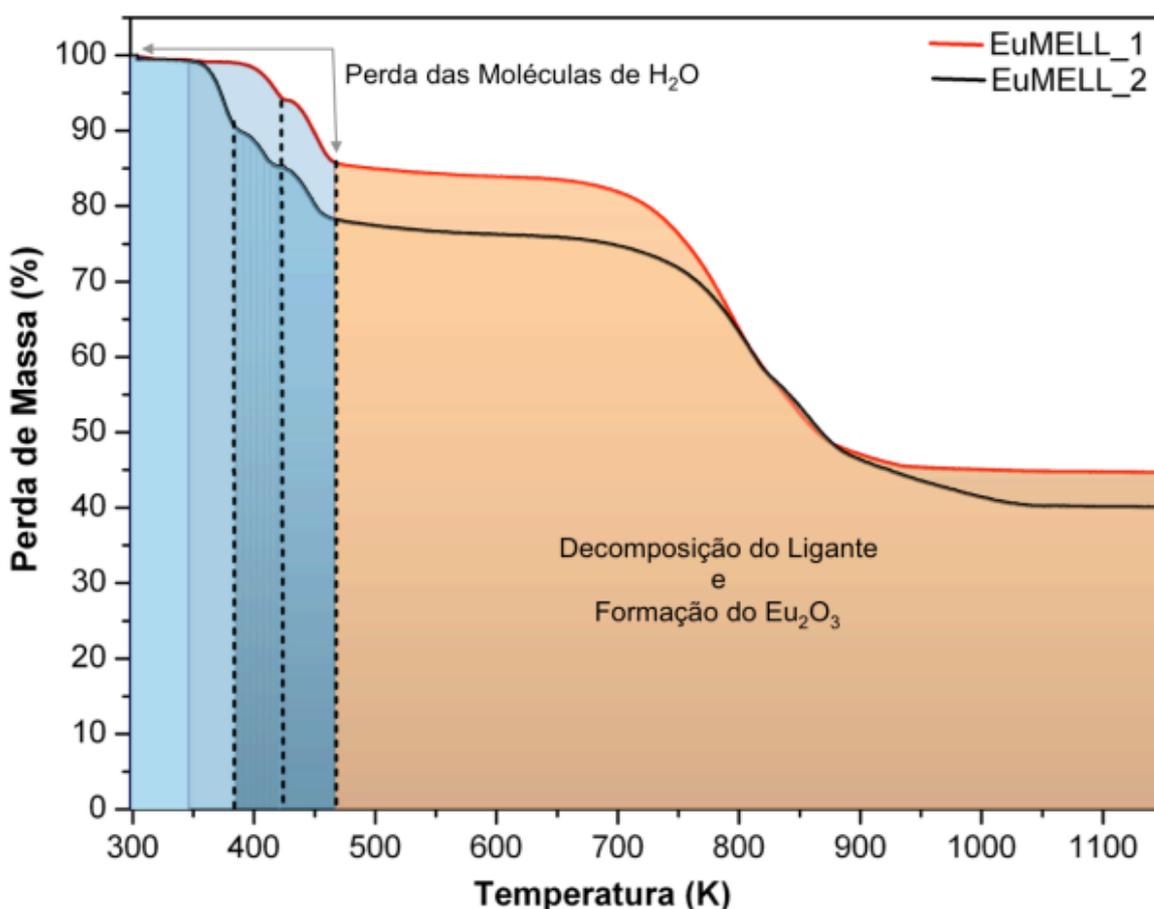


Fonte: A autora (2013).

A Figura 25 apresenta as curvas de TGA das LOFs EuMELL_1 (linha vermelha) e EuMELL_2 (linha preta). O termograma revela os eventos de perda de massa associados à decomposição das LOFs na faixa entre o intervalo de 300 K a 1150 K, com ocorrência de eventos distintos. Para facilitar a análise, duas faixas de decomposição foram identificadas no termograma: (i) região azul, 300 K a 573 K, correspondente às perdas das moléculas de água, e (ii) região alaranjada, 573 K a 1150 K, decomposição do ligante e formação do óxido de európio (Eu_2O_3). Assim, os eventos a serem discutidos são os observados na região azul. Para a LOF EuMELL_1, verifica-se que a perda de massa referente à remoção das moléculas de água coordenadas na estrutura ocorre em dois eventos distintos. O primeiro evento, observado entre 300 K a 400 K, corresponde à perda de água adsorvida na superfície do material e representa cerca de 0,8%. O próximo evento é observado na região entre 400 K a 423 K, o qual corresponde à perda de uma molécula de água coordenada (cerca de 5,2%). A completa remoção das moléculas de água coordenadas na estrutura EuMELL_1 ocorre entre 423 K a 473 K, com 8,7% de perda de massa, atribuída às duas restantes moléculas de água coordenadas. Estes resultados sugerem que a remoção das moléculas de água coordenadas ocorre em

diferentes temperaturas devido à força da ligação O-Eu³⁺. Assim, conforme observado na Figura 24, a rede EuMELL_1 possui uma ligação O-Eu³⁺, com comprimento de 2,50 Å, e duas ligações O-Eu³⁺, com comprimento de 2,42 Å. Desta forma, a primeira molécula de água a ser removida, foi aquela com comprimento de ligação maior (2,50 Å), pois a força da ligação é menor. Na sequência, foram removidas simultaneamente da estrutura, as duas moléculas de água restantes, com os comprimentos de ligação de 2,42 Å.

Figura 25 - Curvas de TGA das amostras EuMELL_1 (linha vermelha) e EuMELL_2 (linha preta)



Fonte: A autora (2013).

Estes mesmos eventos são observados para a LOF EuMELL_2. No entanto, eles ocorrem em temperaturas ligeiramente inferiores, com variação em torno de -10 K. Além disso, verifica-se a presença de um outro evento de perda de massa, em 383 K. Assim, as perdas de massa referente a remoção das águas de coordenação na LOF EuMELL_2 ocorrem em três etapas. O primeiro evento, em 383 K, com perda de massa de aproximadamente 9,3%, deve estar relacionado com a retirada da água

de cristalização, existente nesta estrutura, além de uma água de coordenação. O segundo evento, observado em torno de 423 K corresponde à perda de outra molécula de água coordenada (cerca de 5,0%) e o último evento verificado, próximo a 473 K, com perda de massa em torno de 7,0% representa a remoção das duas águas de coordenação restantes na estrutura.

A partir destes resultados, foram definidas três temperaturas (298 K, 423 K e 473 K) para avaliar o seu efeito nas propriedades morfológicas, estruturais e fotofísicas das LOFs LnMELL_1 e LnMELL_2. Essas temperaturas escolhidas, 423 K e 473 K, correspondem à remoção das moléculas de água coordenadas nas estruturas. A temperatura de 298 K, temperatura ambiente, foi usada como referência. A influência da temperatura nas propriedades das LOFs foi avaliada por aquecimento *in situ*, 423 K e 473 K, como também após tratamento térmico, 423* K e 473* K.

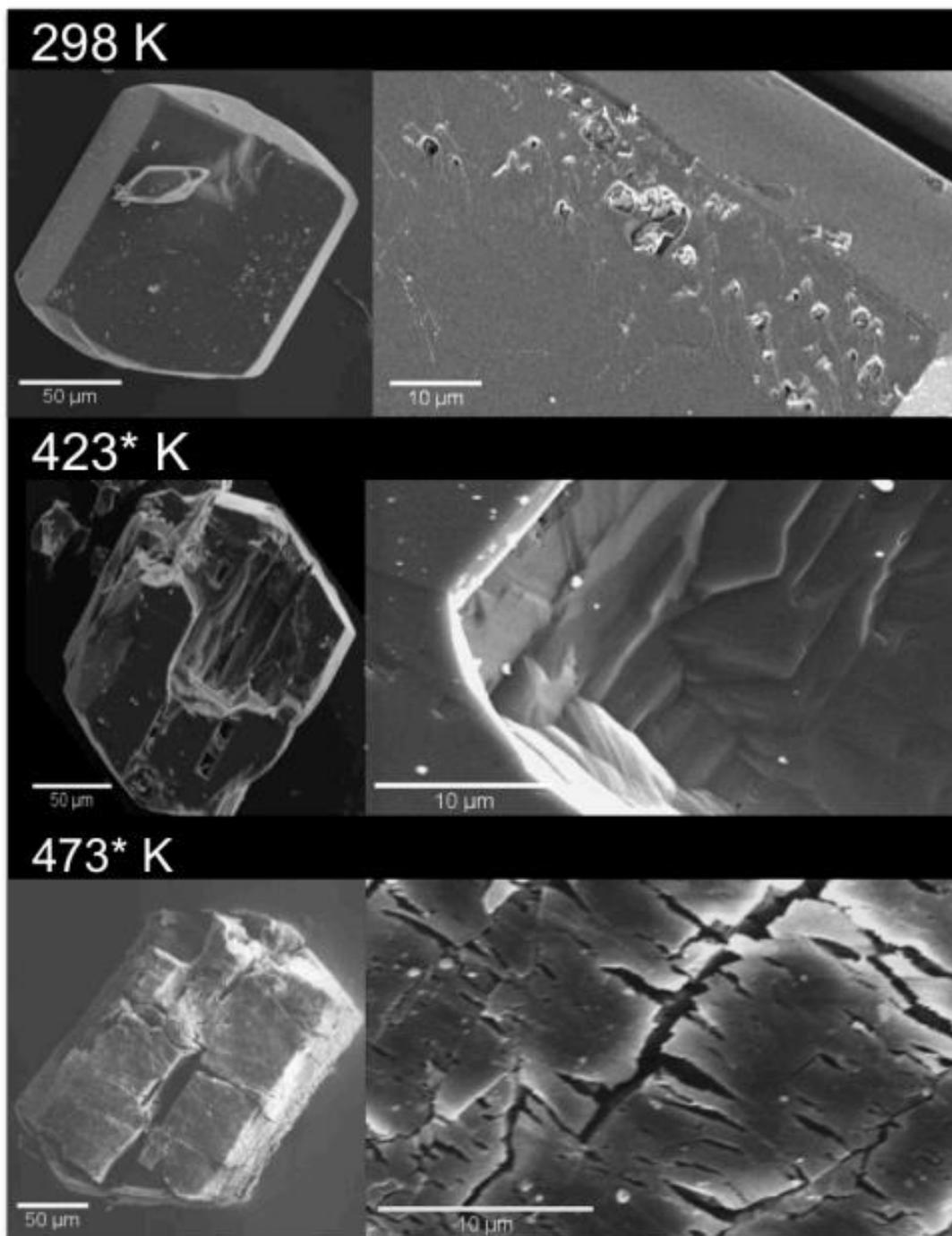
Os resultados deste estudo são apresentados na sequência. Para a LOF EuMELL_1 além dos resultados experimentais, cálculos teóricos foram realizados para prever as propriedades fotofísicas e estruturais destas redes, nas diferentes temperaturas. Com base nos resultados discutidos o trecho de Redes de Coordenação Contendo Íons Lantanídeos, serão apresentados aqui, os resultados morfológicos e estruturais somente para as LOFs sintetizadas com o íon Eu^{3+} , pois ficou evidente que estas propriedades não são influenciadas pelo íon Ln^{3+} que constitui a rede. Assim, somente as propriedades fotofísicas serão discutidas para os íons Eu^{3+} e Gd^{3+} .

5.3.1 Redes de Coordenação LnMELL_1 - $[\text{Ln}_2(\text{MELL})(\text{H}_2\text{O})_6]$

As propriedades morfológicas dos cristais das LOFs EuMELL_1 foram investigadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e são apresentadas na Figura 26. Para esta análise as amostras foram tratadas termicamente nas temperaturas de 423* K e 473* K. Observa-se que a temperatura correspondente à retirada de uma molécula de água de coordenação, 423* K, não influencia na morfologia destes cristais. Apesar da imagem de MEV deste cristal apresentar muitos defeitos superficiais, nota-se na imagem com maior magnificação, à direita da Figura 26, que a topologia do cristal não apresenta rachaduras conforme se observa para o cristal tratado a 473* K. Os cristais tratados termicamente a 473* K exibem uma considerável desestruturação, pela quantidade de trincas e rachaduras observadas.

Este fato sugere que a retirada de todas as moléculas de água coordenadas provoca uma mudança na microestrutura destas redes.

Figura 26 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura das LOFs EuMELL_1 em temperatura ambiente, 298 K, e após tratamento térmico nas temperaturas de 423* K e 473* K, respectivamente. As imagens da direita apresentam os detalhes da superfície dos cristais



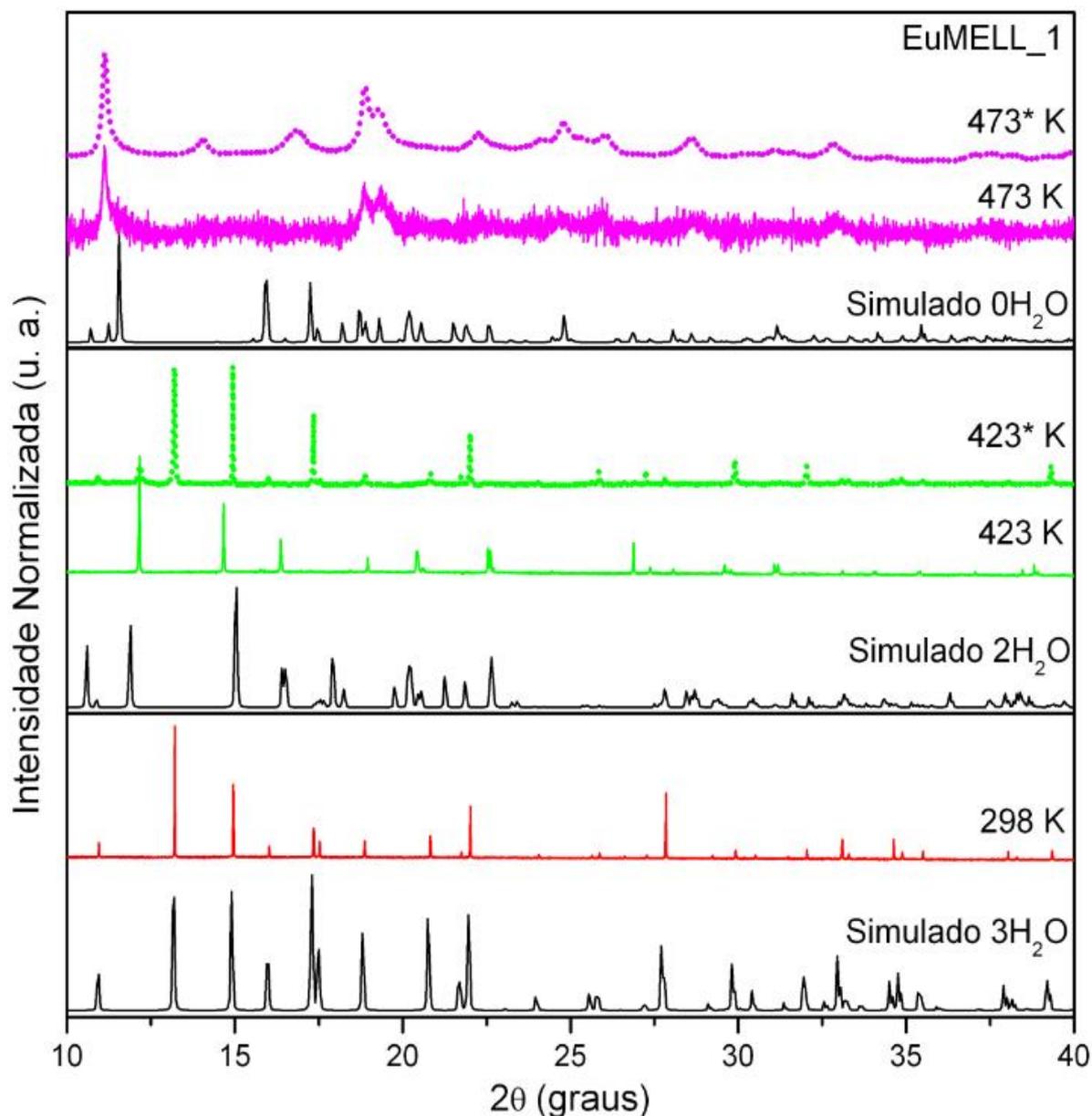
Fonte: A autora (2013).

Para verificar as mudanças ocasionadas pela temperatura nas propriedades estruturais, realizou-se medidas de difração de raios X (DRX) de pó por aquecimento *in situ* e também após tratamento térmico. Em paralelo, simulações de difração de raios X de pó, baseadas na estrutura obtida pelo modelo Sparkle/PM3 foram realizadas. A estrutura da LOF EuMELL_1 em 298 K, foi simulada considerando o íon Eu^{3+} coordenado à três moléculas de água. Já para a obtenção da estrutura em 423 K, a simulação foi realizada com o íon Eu^{3+} coordenado a duas moléculas de água. Para a temperatura de 473 K, a estrutura simulada considerou que o íon Eu^{3+} não estava coordenado a nenhuma molécula de água. As estruturas simuladas para a LOF EuMELL_1, nas temperaturas de 298, 423 e 473 K, são apresentadas nos Apêndices E e F. A partir destas estruturas, os padrões de DRX de pó teóricos foram obtidos com o programa Mercury 3.0. A análise estrutural das geometrias simuladas a 298, 423 e 473 K, demonstra que o tratamento térmico diminui o número de coordenação dos íons lantanídeos e também contribui para aumentar a dimensão dos poros do material.

O conjunto experimental e simulado dos padrões de DRX de pó são apresentados na Figura 27. Observa-se que os materiais são altamente cristalinos até 423 K, como demonstrado pela largura dos picos de difração. Comparando o difratograma experimental em 298 K com o simulado, considerando as três moléculas de água coordenadas, nota-se uma excelente concordância dos resultados tanto em relação à posição dos picos de difração quanto intensidades relativas. Por outro lado, analisando os DRX simulado e experimental em 423 K, verifica-se deslocamentos e desaparecimentos de alguns picos de difração devido a uma distorção que ocorre na estrutura de rede, pela perda de uma molécula água de coordenação. Quando a comparação é realizada com a medida em 423* K, nota-se que o difratograma apresenta os mesmos picos observados para a medida realizada em 298 K. Este fato sugere que o tratamento térmico nesta temperatura, 423* K, não promove alterações consideráveis na estrutura cristalográfica do material, corroborando os resultados de MEV. A análise do difratograma experimental na temperatura de 473 K releva a drástica perda da cristalinidade do material (Serre *et al.*, 2002; Devic *et al.*, 2005; Volklinger *et al.*, 2012), que mesmo após retornar à temperatura ambiente (473* K), tem sua estrutura cristalográfica definitivamente alterada. Embora, neste caso, seja difícil comparar adequadamente os dados experimentais e simulados, ainda é possível correlacionar a posição de alguns picos. Isto porque na simulação a estrutura

sempre terá uma periodicidade e organização estrutural, o que não ocorre experimentalmente.

Figura 27 - Difratogramas de raios X de pó experimentais e simulados da LOF EuMELL_1 em temperatura ambiente, 298 K, durante aquecimento *in situ* nas temperaturas de 423 K e 473 K e, após tratamento térmico, 423* K e 473* K

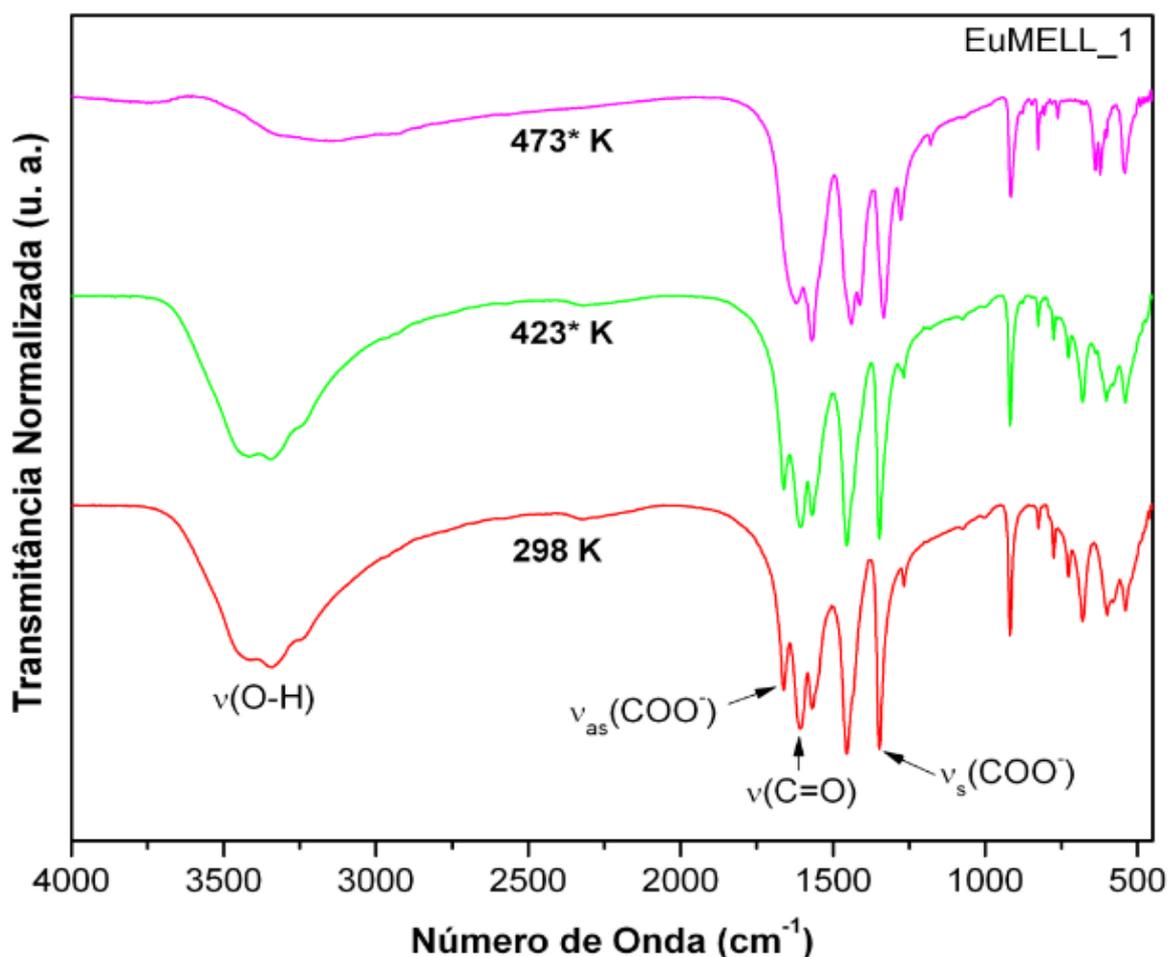


Fonte: A autora (2013).

Para confirmar o efeito da temperatura na estrutura da rede EuMELL_1, foram realizadas medidas de FT-IR das amostras tratadas termicamente nas temperaturas de 423* K e 473* K. As mudanças ocasionadas pela temperatura, ou seja, pela perda das moléculas de água de coordenação, também se refletiram nos espectros de infravermelho. Como pode ser observado na Figura 28 os modos vibracionais

presentes da rede EuMELL_1, na temperatura de 298 K, também são observados para a medida realizada em 423* K. Isto sugere que o ambiente químico ao redor do íon Eu^{3+} não é alterado com este tratamento, ou seja, o íon permanece com os mesmos modos de coordenação. Porém na temperatura de 473* K há um alargamento do estiramento vibracional referente à carbonila, indicando mudanças nos modos de coordenação do íon Eu^{3+} . Assim, as discussões realizadas com base nos difratogramas de DRX são confirmadas com estes resultados.

Figura 28 - FTIR das redes EuMELL_1 nas temperaturas de Espectro de absorção de infravermelho da LOF EuMELL_1 em temperatura ambiente, 298 K, e após tratamento térmico nas temperaturas de 423* K e 473* K, respectivamente

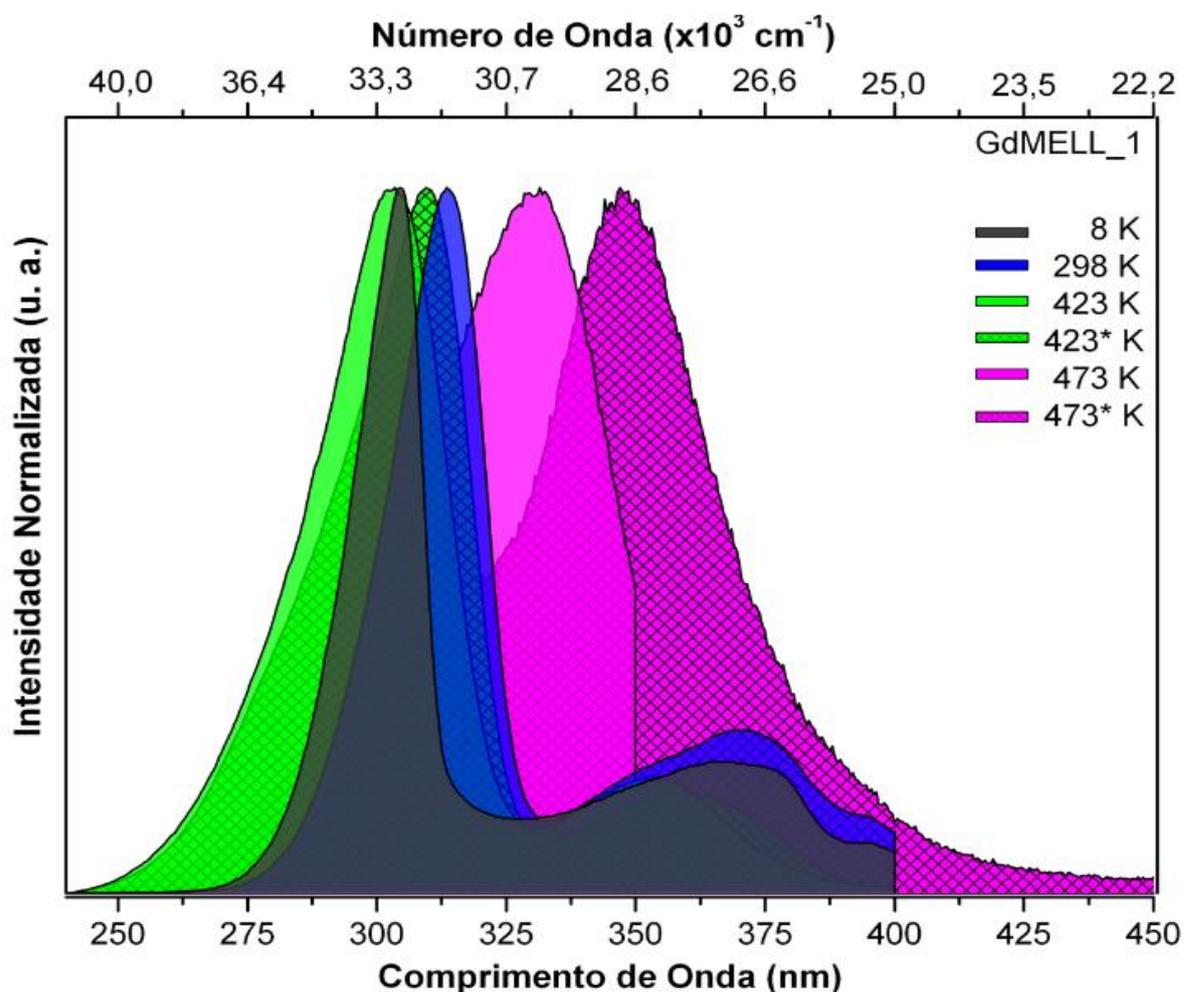


Fonte: A autora (2013).

Assim como as alterações observadas nas propriedades morfológicas e estruturais da LOF EuMELL_1, a temperatura também deve promover mudanças consideráveis nas propriedades espectroscópicas deste material. Para avaliar este fato, medidas espectroscópicas foram realizadas.

As Figuras 29 e 30 apresentam os espectros de excitação e emissão da LOF GdMELL_1 na temperatura de 8 K, em temperatura ambiente, 298 K, durante aquecimento *in situ* nas temperaturas de 423 K e 473 K e, após tratamento térmico, 423* K e 473* K. No espectro de excitação desta rede, Figura 29, a intensa banda observada é característica da transição $\pi-\pi^*$ do ligante orgânico (melitato). Analisando as temperaturas de 8 K, 298 K, 423 K e 423* K, nota-se um alargamento da banda de excitação, como também se observa que o comprimento de onda de máxima excitação muda. Essas variações indicam que o nível energético do estado excitado singleto (S_1) desta rede é modificado.

Figura 29 - Espectros de excitação da LOF GdMELL_1 na temperatura de 8 K, em temperatura ambiente, 298 K, durante aquecimento *in situ* nas temperaturas de 423 K e 473 K e, após tratamento térmico, 423* K e 473* K

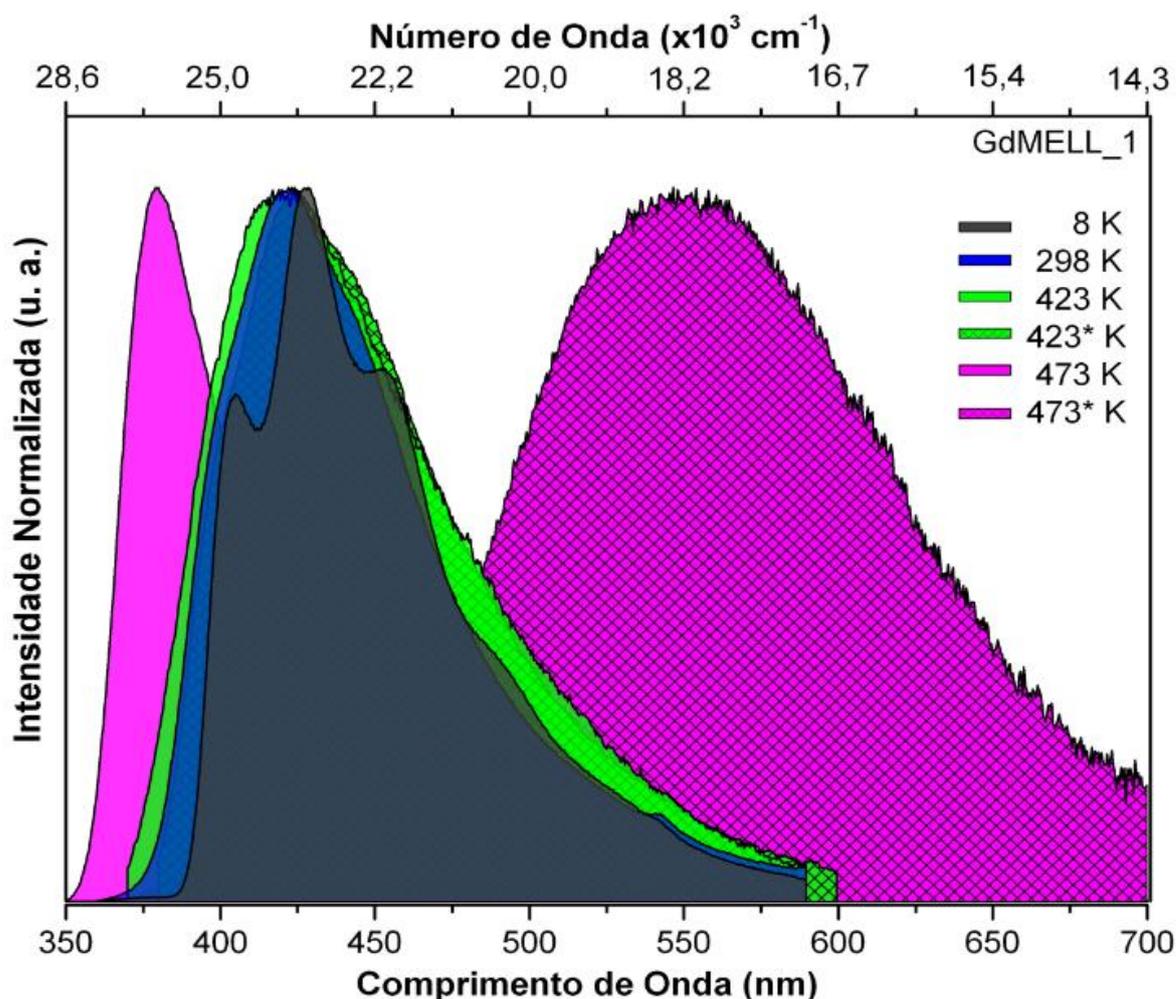


Fonte: A autora (2013).

Porém, essas mudanças são mais perceptíveis e representativas nas temperaturas de 473 e 473* K, conforme esperado e verificado no espectro de

emissão (Figura 30). No espectro de emissão, Figura 30, se observa que a posição do nível energético do estado excitado tripleto (T_1) praticamente não varia, visto que o comprimento de onda de máxima emissão se desloca muito pouco. No entanto, nas temperaturas de 473 e 473* K, ocorre simultaneamente o deslocamento e alargamento da banda de emissão característica da transição $\pi^*-\pi$. excitado tripleto (T_1) praticamente não varia, visto que o comprimento de onda de máxima emissão se desloca muito pouco. No entanto, nas temperaturas de 473 e 473* K, ocorre simultaneamente o deslocamento e alargamento da banda de emissão característica da transição $\pi^*-\pi$.

Figura 30 - Espectros de emissão da LOF GdMELL_1 na temperatura de 8 K, em temperatura ambiente, 298 K, durante aquecimento *in situ* nas temperaturas de 423 K e 473 K e, após tratamento térmico, 423* K e 473* K

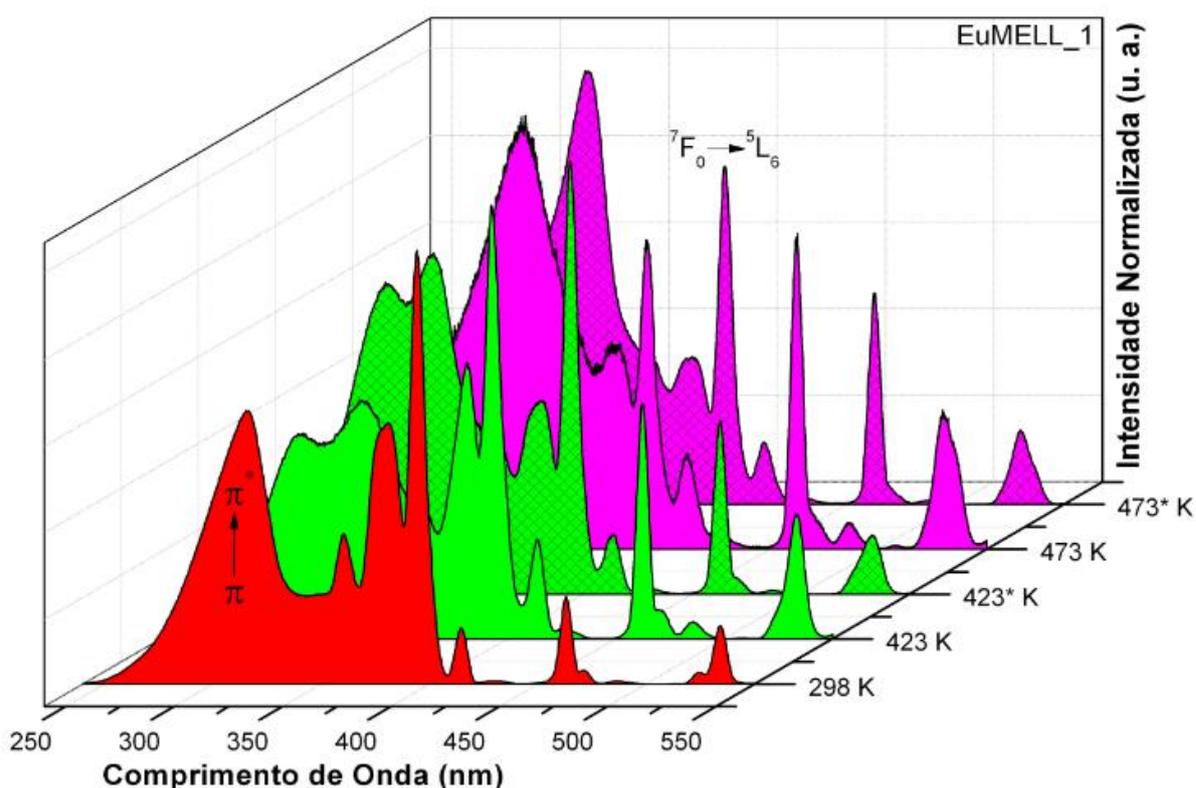


Fonte: A autora (2013).

Este aquecimento progressivo também modifica as propriedades fotofísicas da rede EuMELL_1, conforme pode ser visualizado através dos espectros de excitação

e emissão da LOF GdMELL_1 na temperatura de 8 K, em temperatura ambiente, 298 K, durante aquecimento *in situ* nas temperaturas de 423 K e 473 K e, após tratamento térmico, 423* K e 473* K (Figuras 31 e 32). Os espectros de excitação, Figura 31, mostram que a eficiência da excitação direta no íon Eu^{3+} diminui à medida que a temperatura aumenta. Assim, sugere que o processo de sensibilização do íon Eu^{3+} pelo ligante torna o canal de transferência de energia mais eficiente. A 473 K, o processo inverte totalmente, a intensidade da banda característica do ligante ultrapassa a banda de excitação direta no íon Eu^{3+} , indicando que o processo de sensibilização do íon Eu^{3+} pelo ligante, deve ser o canal de transferência de energia mais eficiente.

Figura 31 - Espectros de excitação da LOF EuMELL_1 em temperatura ambiente, 298 K, durante aquecimento *in situ* nas temperaturas de 423 K e 473 K e, após tratamento térmico, 423* K e 473* K

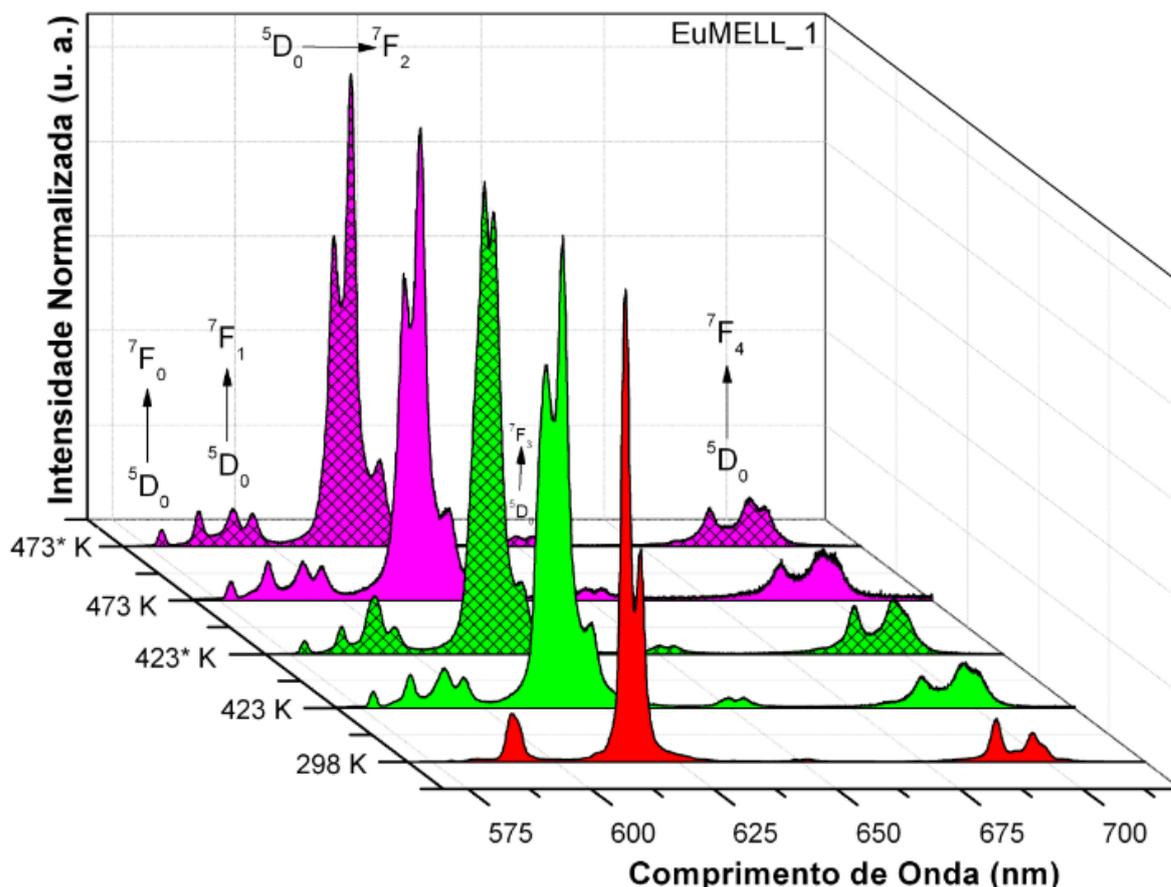


Fonte: A autora (2013).

As alterações observadas no espectro de emissão, Figura 32, sugerem que a simetria ao redor do íon é modificada, visto os desdobramentos das transições características do íon Eu^{3+} e a mudança nas intensidades relativas destas transições. É importante destacar que essas conclusões são baseadas principalmente na mudança observada na transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ ($\lambda_{\text{máx}} = 578$) pelo efeito da temperatura, pois

ela sugere o aparecimento de um novo centro de luminescência, que é suportado pelas alterações observadas nas outras transições ($^5D_0 \rightarrow ^7F_J$, $J = 1, 2, 3$ e 4).

Figura 32 - Espectros de emissão da LOF EuMELL_1 em temperatura ambiente, 298 K, durante aquecimento *in situ* nas temperaturas de 423 K e 473 K e, após tratamento térmico, 423* K e 473* K



Fonte: A autora (2013).

Os valores experimentais e teóricos dos parâmetros de intensidade Ω_λ ($\lambda = 2, 4$ e 6), das taxas de decaimento radiativo (A) e não-radiativo (A_{nr}), do tempo de vida (τ), da eficiência quântica de emissão (η) e do rendimento quântico de emissão (q) a 8, 298, 423, 423*, 473 e 473* K, são apresentados na Tabela 3. A partir de 8 K até 298 K, se observa que as propriedades espectroscópicas são independentes da temperatura. Acima de 423 K, devido à perda das moléculas de água coordenadas, o material sofre uma alteração estrutural e as propriedades espectroscópicas se tornam dependentes da temperatura. Análise do efeito da temperatura sobre o parâmetro Ω_2 mostra um acréscimo sistemático para valores teóricos, o que indica um aumento na polarizabilidade da ligação química entre os átomos do ligante com o íon Eu^{3+} . Os

valores experimentais mostram uma inversão, quando a amostra é aquecida de 423 K a 473 K.

Tabela 3 - Parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 , taxas radiativa (A_{rad}) e não-radiativa (A_{nrad}), tempo de vida (τ), eficiência quântica (η) e rendimento quântico (q) experimentais e calculados a partir da estrutura otimizada pelo Sparkle/PM3. Valores obtidos para a rede EuMELL_1 nas temperaturas de 8 K, 298 K, 423 K e 473 K

EuMELL_1	Ω_2 (10^{-20} cm ²)	Ω_4 (10^{-20} cm ²)	A_{rad} (s ⁻¹)	A_{nrad} (s ⁻¹)	τ (ms)	η (%)	q (%)
8 K Experimental	13,67	3,53	555,39	3611,28	0,25	13,3	-
298 K Experimental	13,69	3,47	554,0	3701,30	0,23	13,0	8,7
Sparkle/PM3	13,69	3,47	515,57	3832,26	-	11,9	11,6
423 K Experimental	16,43	3,34	645,9	2802,4	0,29	18,7	-
Sparkle/PM3	16,44	3,33	596,5	2851,7	-	17,3	17,1
423* K Experimental	13,28	3,73	553,0	2672,8	0,31	17,1	-
473 K Experimental	12,95	3,89	549,2	4450,8	0,20	11,0	-
Sparkle/PM3	18,52	1,05	624,4	4375,6	-	12,5	11,4
473* K Experimental	17,91	4,92	722,5	2218,6	0,34	24,6	-

Fonte: A autora (2013).

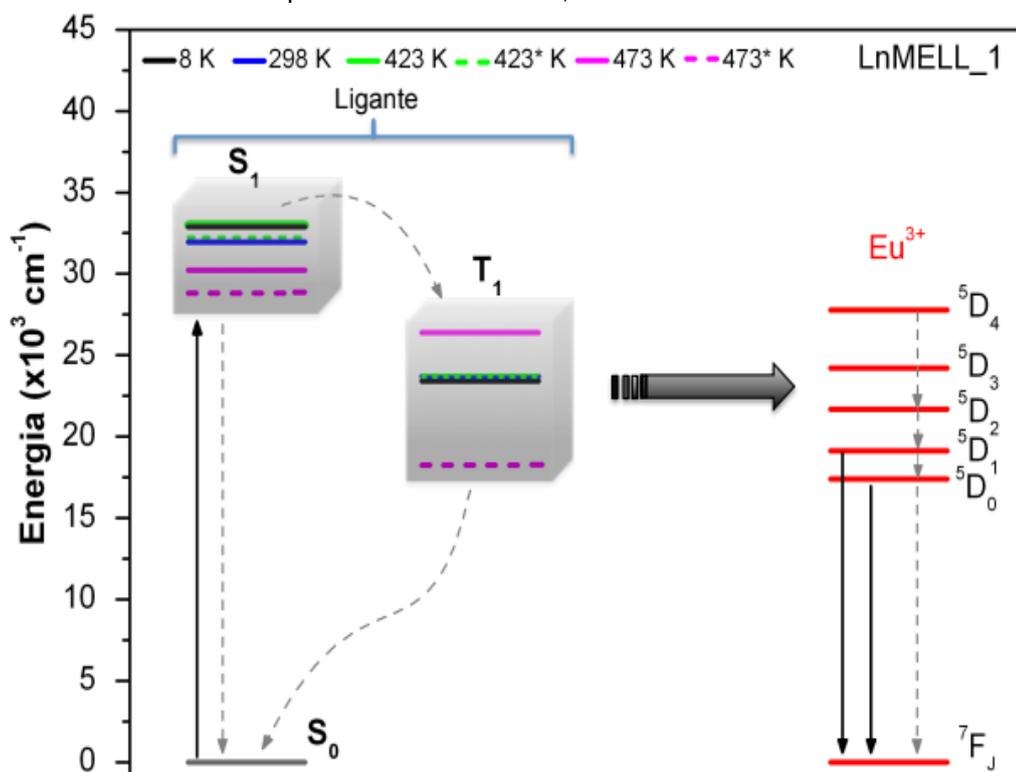
O parâmetro Ω_4 mostra o comportamento oposto ao parâmetro Ω_2 . Os valores teóricos tendem a diminuir quando a amostra é aquecida entre 298 K a 473 K. Esta redução indica que a estrutura se torna menos rígida à medida que aumenta a temperatura. Este resultado pode ser explicado pela perda de cristalinidade da amostra, que ocorre em aproximadamente 473 K. Os resultados obtidos na medida realizada a 423* K, são muito semelhantes às obtidas a 298 K. Isto confirma a sugestão de que a estrutura mantém as suas propriedades até 423 K, diferente do observado a 473 K.

Além disso, é possível observar um aumento nos valores teóricos e experimentais de A_{rad} quando a amostra é aquecida de 8-423 K, enquanto o comportamento oposto é observado pela taxa A_{nrad} . Este fato pode ser associado aos canais de decaimento não-radiativos que controlam o processo de relaxamento do acoplamento vibrônico e dos osciladores O-H a partir das moléculas de água coordenadas com os íons Eu³⁺. No entanto, a mesma tendência não é observada

quando a amostra é aquecida a 473 K, mesmo considerando que o sistema perde todas as moléculas de água coordenadas, ocorre um aumento considerável na taxa A_{nrad} . Isto pode ser explicado pela mudança que ocorre na posição energética do estado excitado do tripleto (T_1) do ligante, alterando as taxas de transferência e retrotransferência de energia entre ligante-íon Eu^{3+} , Figura 33.

O tempo de vida experimental (τ) também mostra um comportamento diferente quando a amostra é aquecida de 423 a 473 K. A perda de cristalinidade, observada na temperatura de 473 K, poderia justificar essa redução. Por último, os resultados para a eficiência quântica de emissão (η) mostram que o tratamento térmico pode aumentar a luminescência do sistema. Pode-se verificar que o aquecimento até 423 K aumentou a eficiência quântica de emissão do material em aproximadamente 45%. Este valor é mantido mesmo quando a amostra retorna à temperatura ambiente, conforme resultado da medida realizada em 423* K. Este fato demonstra que é possível aumentar a eficiência de um dispositivo luminescente, através de um tratamento térmico controlado.

Figura 33 - Diagrama de energia experimental da LOF LnMELL_1 na temperatura de 8 K, em temperatura ambiente, 298 K, durante aquecimento *in situ* nas temperaturas de 423 K e 473 K e, após tratamento térmico, 423* K e 473* K



Fonte: A autora (2013).

As mudanças nos níveis energéticos dos estados excitados singleto (S_1) e tripleto (T_1) do ligante podem ser observados no diagrama de energia apresentado na Figura 33. Através dele é possível verificar os possíveis processos de transferência de energia ligante-íon Eu^{3+} .

Como pode ser visualizado, a transferência de energia ligante-íon Eu^{3+} pode ocorrer pelos estados excitados S_1 e T_1 , do ligante, para as transições 5D_J ($J = 0, 1, 2, 3$ e 4) do íon Eu^{3+} . No entanto, devido ao curto tempo de vida do nível S_1 e a posição não ressonante com os níveis do íon Eu^{3+} esse canal não deve ser eficiente. Analisando o diagrama nota-se que entre 8 e 423 K, o processo de transferência de energia deve ocorrer de forma similar, diferentemente do observado para as temperaturas de 473 e 473* K.

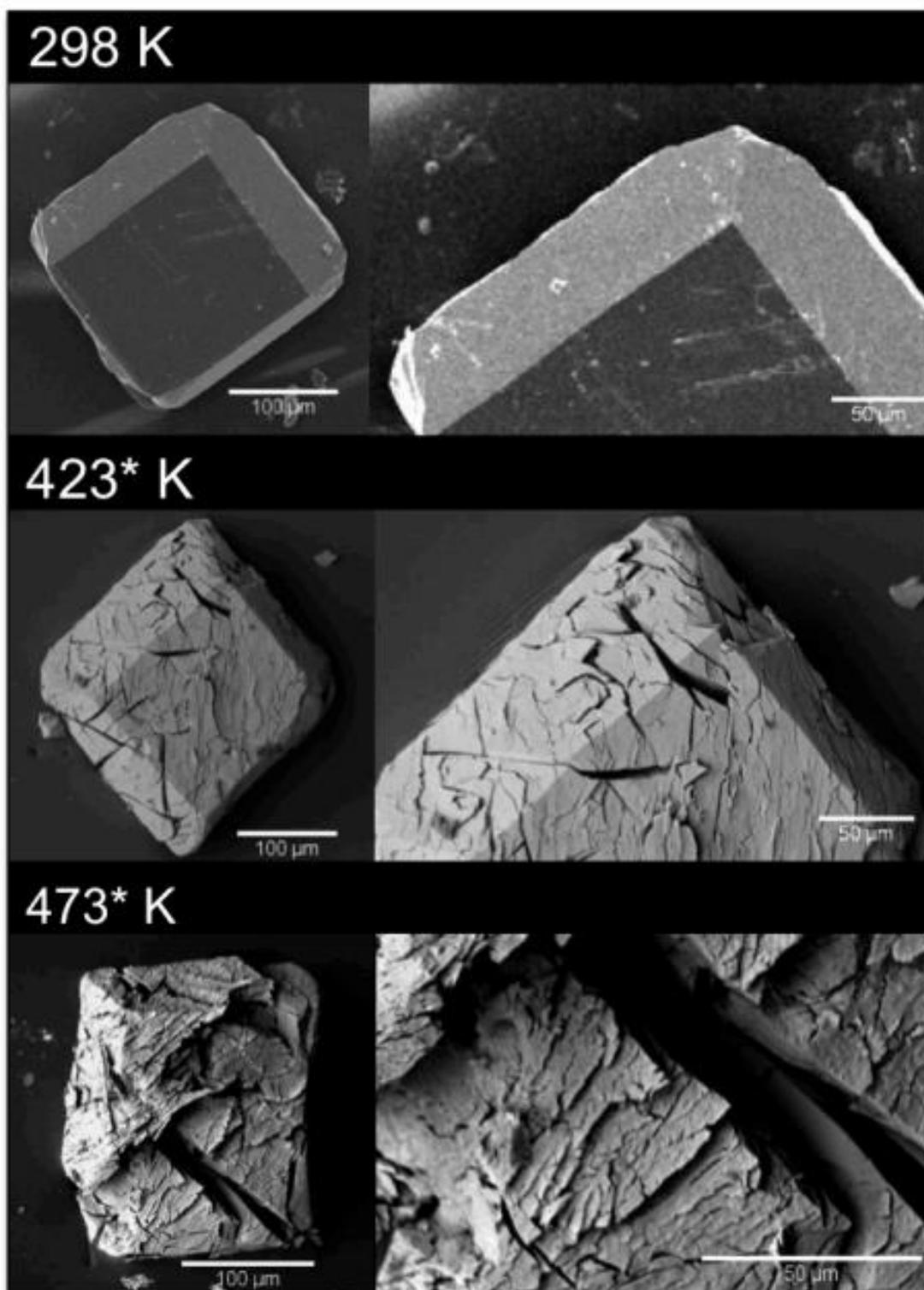
Alterações semelhantes foram observadas nas propriedades da rede LnMELL_2 e a seguir são apresentadas.

5.3.2 Redes de Coordenação LnMELL_2 - $[\text{Ln}_2\text{MELL}(\text{H}_2\text{O})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$

As propriedades morfológicas dos cristais das LOFs EuMELL_2 também foram investigadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e são apresentadas na Figura 34. Assim como para a LOF EuMELL_1, os cristais da rede EuMELL_2 foram tratados termicamente nas temperaturas de 423* K e 473* K.

Observa-se que a temperatura correspondente à retirada de uma molécula de água de coordenação, 423* K, influencia consideravelmente na morfologia destes cristais, ao contrário do que foi observado para a rede EuMELL_1. No entanto, os cristais tratados termicamente a 473* K exibem uma desestruturação apreciável, pois além das trincas e rachaduras observadas, percebe-se esfoliação destes cristais, conforme pode ser visualizado na imagem ao lado direito da Figura 34. Estes resultados sugerem que estas redes, EuMELL_2, sofrem modificações morfológicas em temperaturas inferiores àquelas suportadas pelas redes EuMELL_1. Este fato deve estar relacionado com a temperatura da análise, pois conforme observado no termograma, a LOF EuMELL_2 apresenta um evento com perda de massa em torno de 9,3% até 423 K. Então, para essa LOF em 423 K foram removidas da estrutura aproximadamente duas moléculas de água coordenadas e uma de cristalização, restando duas moléculas de água coordenadas na estrutura.

Figura 34 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da LOF EuMELL_2 em temperatura ambiente, 298 K, e após tratamento térmico nas temperaturas de 423* K e 473* K, respectivamente. As imagens da esquerda apresentam os detalhes da superfície dos cristais



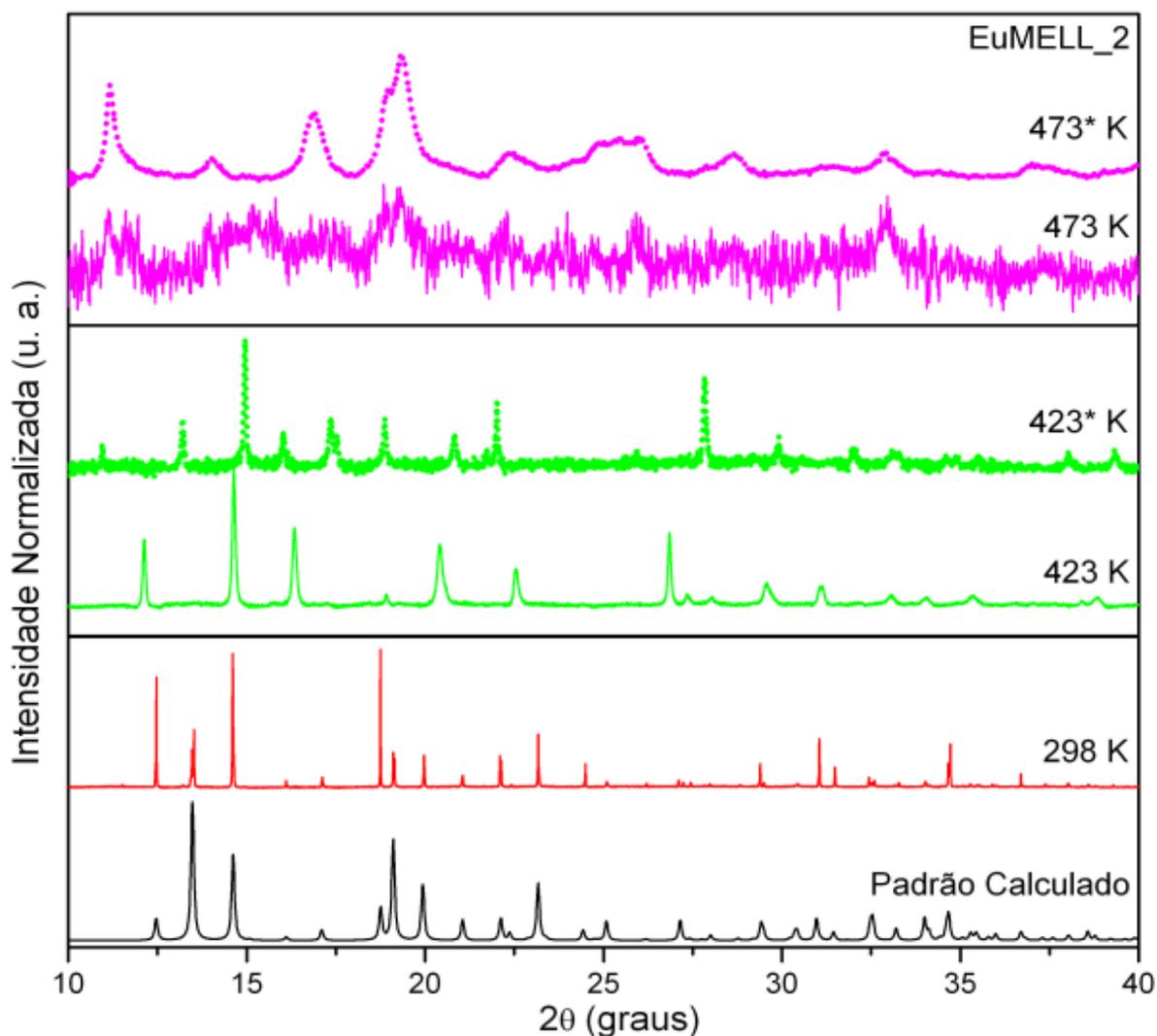
Fonte: A autora (2023).

As mudanças ocasionadas pela temperatura nas propriedades estruturais, foram avaliadas por medidas de difração de raios X (DRX) de pó em 298 K, por

aquecimento *in situ* (423 e 473 K) e também após tratamento térmico (423* e 473* K). Neste caso, somente serão comparados os resultados experimentais, uma vez que as simulações foram realizadas unicamente para a rede EuMELL_1.

Os difratogramas de difração de raios X de pó para a rede EuMELL_2 são apresentados na Figura 35.

Figura 35 - Difratogramas de raios X de pó experimentais da LOF EuMELL_2 em temperatura ambiente, 298 K, durante aquecimento *in situ* nas temperaturas de 423 K e 473 K e, após tratamento térmico, 423* K e 473* K



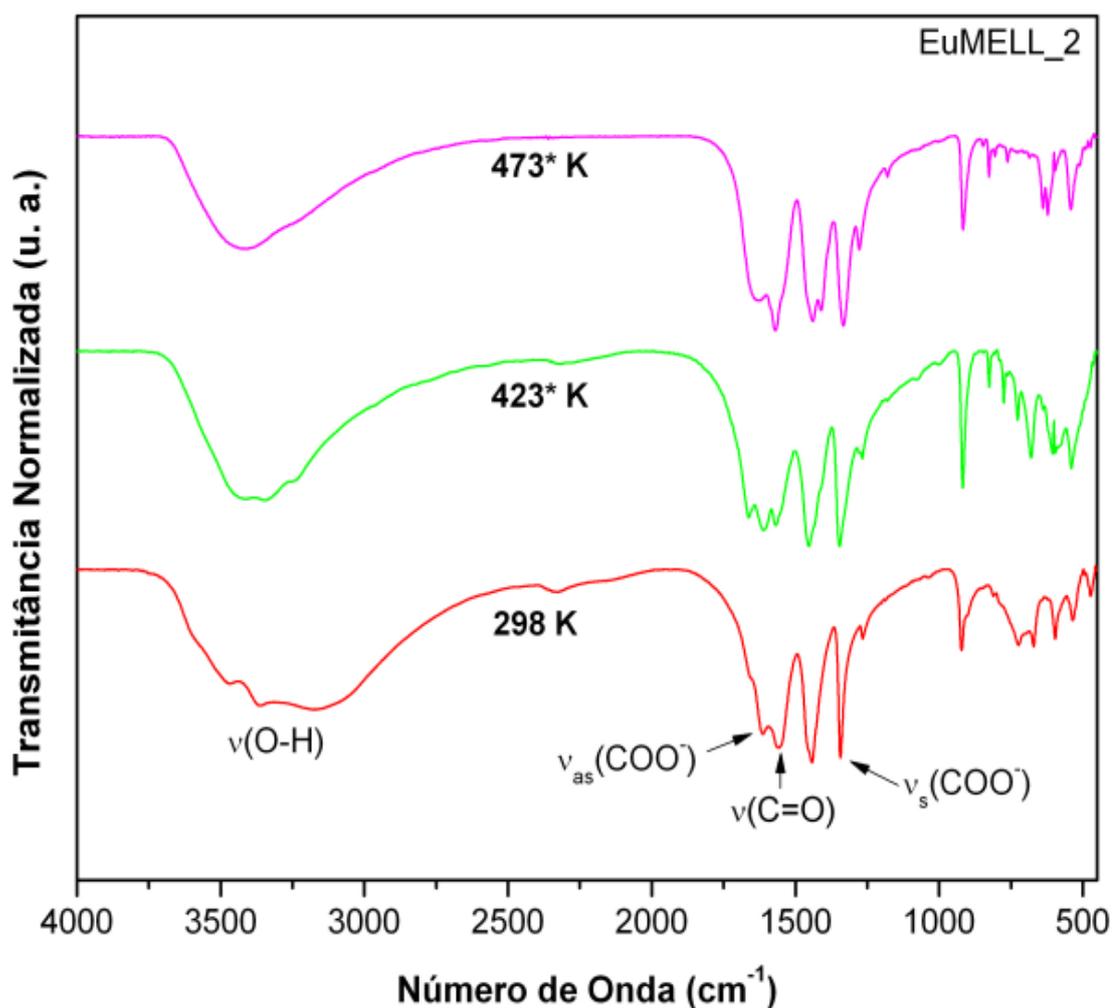
Fonte: A autora (2013).

Comparando o difratograma experimental em 298 K com o padrão, obtido por medida de DRX de monocristal, observa-se que a posição dos picos de difração como as intensidades relativas, estão em conformidade. Analisando na sequência o difratograma obtido em 423 K, verifica-se o desaparecimento de alguns picos de difração, que podem estar relacionados com a distorção que ocorre na estrutura de

rede, pela perda das moléculas de água, contudo a estrutura permanece cristalina. O difratograma em 423* K, apresenta alguns picos da amostra não aquecida (298 K) e outros novos, sugerindo que o tratamento térmico nesta temperatura, 423* K, promove alterações na estrutura cristalina do material. Em 473 K o difratograma mostra a significativa perda da cristalinidade do material, que mesmo após retornar à temperatura ambiente (473* K), teve a estrutura cristalográfica definitivamente alterada. Estes resultados de DRX estão de acordo com os obtidos por MEV e revelam que a temperatura influencia consideravelmente nas propriedades estruturais das LOFs EuMELL_2.

Medidas de FT-IR das amostras tratadas termicamente nas temperaturas de 423* K e 473* K também foram realizadas para esta LOF, Figura 36.

Figura 36 - Espectro de absorção de infravermelho da LOF EuMELL_2 em temperatura ambiente, 298 K, e após tratamento térmico nas temperaturas de 423* K e 473* K, respectivamente

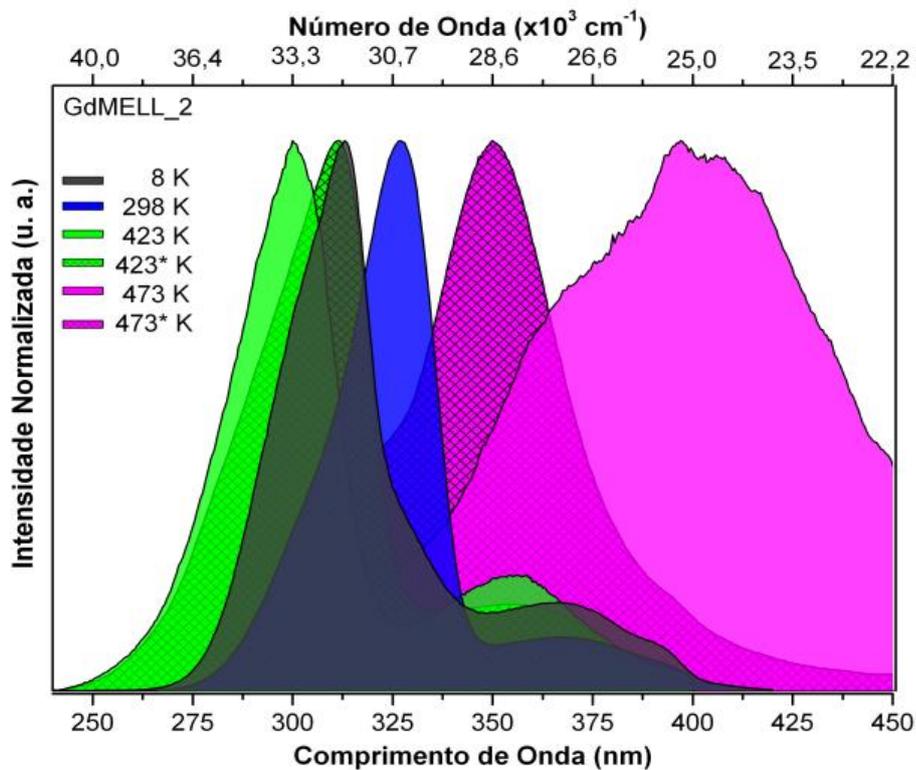


Fonte: A autora (2013).

As mudanças ocasionadas pela temperatura, ou seja, pela perda das moléculas de água de coordenação, também se refletiram nos espectros de infravermelho de forma semelhante ao observado para a LOF EuMELL_1. Como pode ser observado na Figura 36 os modos vibracionais presentes da rede EuMELL_2, na temperatura de 298 K, também são observados para a medida realizada em 423* K. Apenas nota-se uma mudança nas intensidades das bandas da carbonila. Na temperatura de 473* K há um alargamento do estiramento vibracional referente à carbonila, indicando mudanças nos modos de coordenação do íon Eu^{3+} . Assim, as discussões realizadas com base nos difratogramas de DRX são confirmadas com estes resultados.

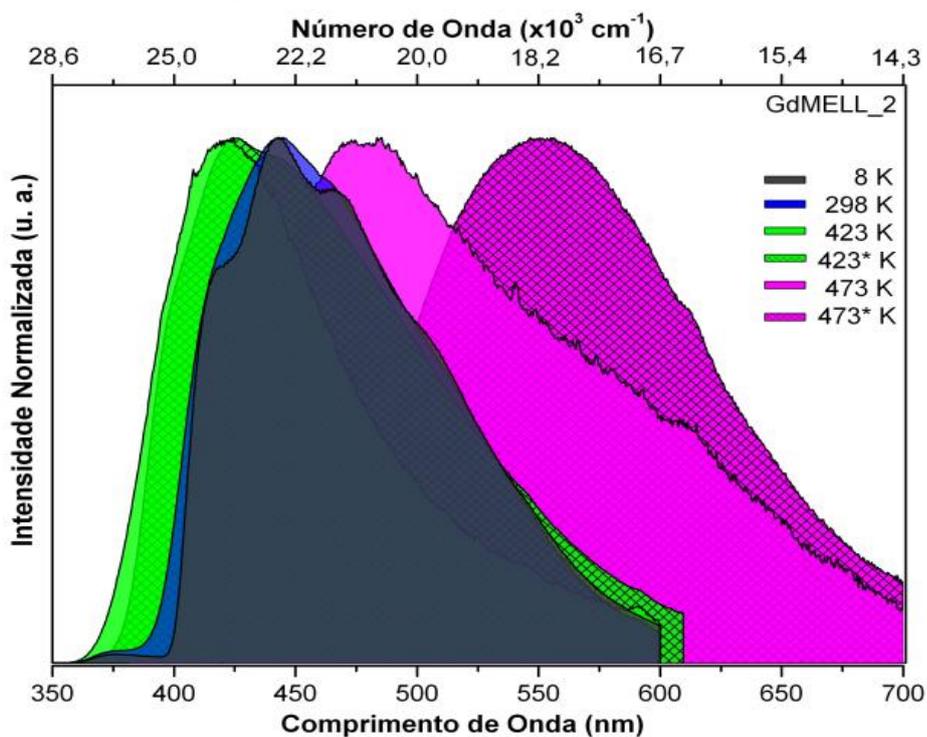
Para avaliar o efeito da temperatura nas propriedades fotofísicas destas redes, foram realizadas medidas tanto para a LOF GdMELL_2 quanto para a rede EuMELL_2. Os espectros de excitação e emissão da LOF GdMELL_1 na temperatura de 8 K, em temperatura ambiente, 298 K, durante aquecimento *in situ* nas temperaturas de 423 K e 473 K e, após tratamento térmico, 423* K e 473* K são apresentados nas Figuras 37 e 38. No espectro de excitação desta rede, Figura 37, observa-se o mesmo comportamento verificado para a LOF EuMELL_1, o alargamento da banda de excitação, característica da transição $\pi-\pi^*$ do ligante orgânico (melitato), como também a mudança no comprimento de onda de máxima excitação. Nestas redes, estas variações são mais representativas e assim, o nível energético do estado excitado singlete (S_1) é modificado em praticamente todas as temperaturas. Essas modificações são refletidas no espectro de emissão, Figura 38, em que se observam alterações consideráveis na posição do nível energético do estado excitado tripleto (T_1). De acordo com o que foi discutido anteriormente, as propriedades das LOFs LnMELL_2 são mais afetadas com a temperatura, pois elas contêm mais águas coordenadas e a perda das mesmas ocorre em temperaturas mais baixas.

Figura 37 - Espectros de excitação da LOF GdMELL_2 na temperatura de 8 K, em temperatura ambiente, 298 K, durante aquecimento *in situ* nas temperaturas de 423 K e 473 K e, após tratamento térmico, 423* K e 473* K



Fonte: A autora (2013).

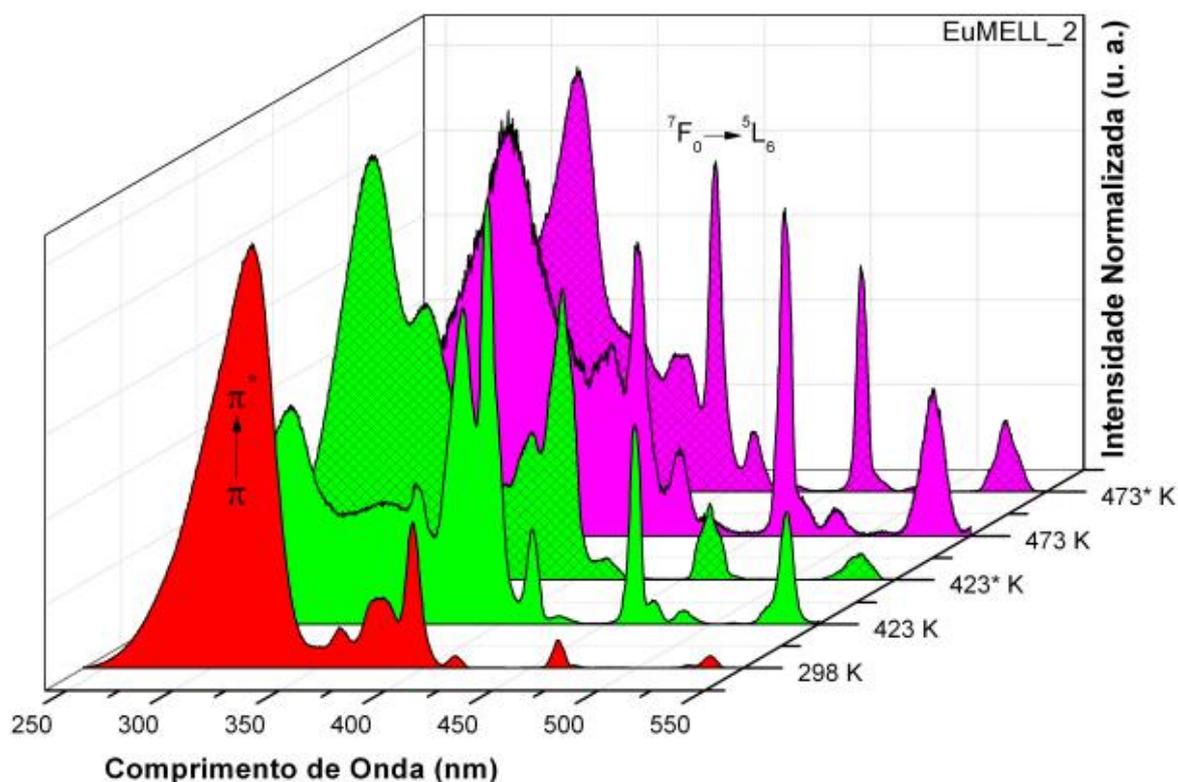
Figura 38 - Espectros de emissão da LOF GdMELL_2 na temperatura de 8 K, em temperatura ambiente, 298 K, durante aquecimento *in situ* nas temperaturas de 423 K e 473 K e, após tratamento térmico, 423* K e 473* K



Fonte: A autora (2013).

As modificações ocasionadas pelo aquecimento progressivo também modificam as propriedades fotofísicas da rede EuMELL_2. Estas observações podem ser visualizadas nos espectros de excitação e emissão, Figura 39 e 40, da LOF EuMELL_2, em temperatura ambiente, 298 K, durante aquecimento *in situ* nas temperaturas de 423 e 473 K e, após tratamento térmico, 423* K e 473* K. O espectro de excitação, Figura 39, sugere que o processo de sensibilização do íon Eu^{3+} pelo ligante é o canal de transferência de energia mais eficiente nestas redes. Este processo somente é alterado na temperatura de 423 K. Onde o canal mais eficiente passa ser através de excitação direta no íon Eu^{3+} .

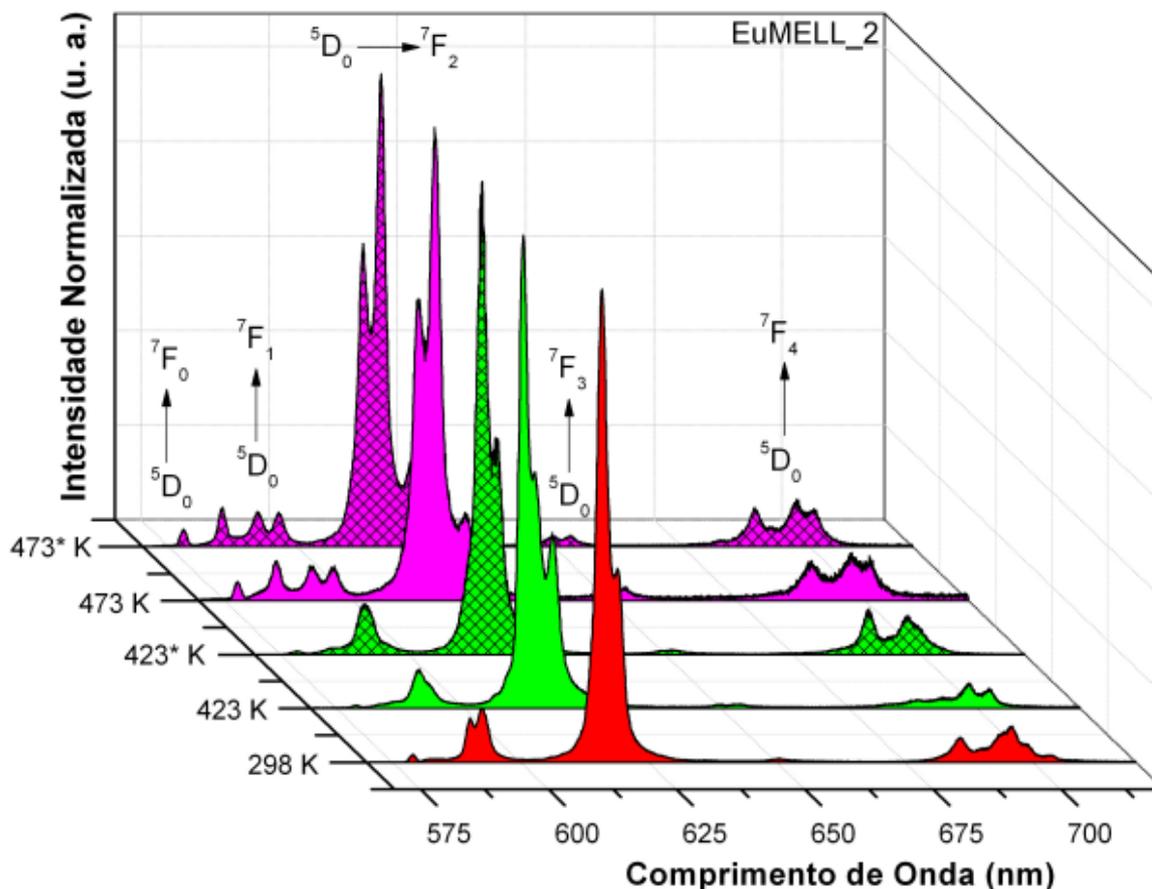
Figura 39 - Espectros de excitação da LOF EuMELL_2 em temperatura ambiente, 298 K, durante aquecimento *in situ* nas temperaturas de 423 K e 473 K e, após tratamento térmico, 423* K e 473* K



Fonte: A autora (2013).

As modificações observadas no espectro de emissão, Figura 40, sugerem o mesmo que foi descrito para a LOF EuMELL_1. A mudança observada na transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ ($\lambda_{\text{máx}} = 578$) pelo efeito da temperatura, sugere o aparecimento de um novo centro de luminescência, que pode ser comprovado pelas alterações observadas nas outras transições (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$, $J = 1, 2, 3$ e 4).

Figura 40 - Espectros de emissão da LOF EuMELL_2 em temperatura ambiente, 298 K, durante aquecimento *in situ* nas temperaturas de 423 K e 473 K e, após tratamento térmico, 423* K e 473* K



Fonte: A autora (2013).

Os valores experimentais dos parâmetros de intensidade Ω_λ ($\lambda=2$ e 4), das taxas de decaimento radiativo (A_{rad}) e não-radiativo (A_{nr}), do tempo de vida (τ), da eficiência quântica de emissão (η) e do rendimento quântico de emissão (q) em 8, 298, 423, 423*, 473 e 473* K, são apresentados na Tabela 4. Pode-se dizer, a partir dos valores que os resultados são análogos àqueles obtidos para a rede EuMELL_1 e apresentam a mesma tendência. Observa-se um aumento da eficiência quântica de emissão (η) em função da temperatura até 423 K. O valor da eficiência quântica de emissão (η) é praticamente o mesmo quando a amostra retorna à temperatura ambiente, conforme resultado da medida realizada em 423* K. Porém, de acordo com os resultados morfológicos e estruturais, o tratamento em 423 K interfere de maneira considerável na estrutura desta rede e, por isso, o valor não deve ser mantido quando a amostra retorna à temperatura ambiente. Assim, acima de 423 K, devido às perdas das moléculas de água de coordenação e cristalização, o material sofre uma alteração estrutural e as propriedades espectroscópicas são modificadas em função da

temperatura. A análise do efeito da temperatura sobre os parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 sugerem que a rigidez do ambiente químico ao redor do íon Eu^{3+} varia. As variações observadas nas taxas de decaimentos A_{rad} e A_{nrad} indicam que a temperatura influencia nas taxas de transferência de energia. O tempo de vida experimental (τ) também apresenta o mesmo comportamento observado para a rede EuMELL_1, ele diminui quando a amostra é aquecida de 423 K a 473 K. Conforme sugerido anteriormente, a perda da cristalinidade observada na temperatura de 473 K pode justificar essa diminuição.

Tabela 4 - Parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 , taxas radiativas (A_{rad}) e não-radiativa (A_{nrad}), tempo de vida (τ), eficiência quântica (η) e rendimento quântico (q) experimentais. Valores obtidos para a rede EuMELL_2 nas temperaturas de 8 K, 298 K, 423 K e 473 K

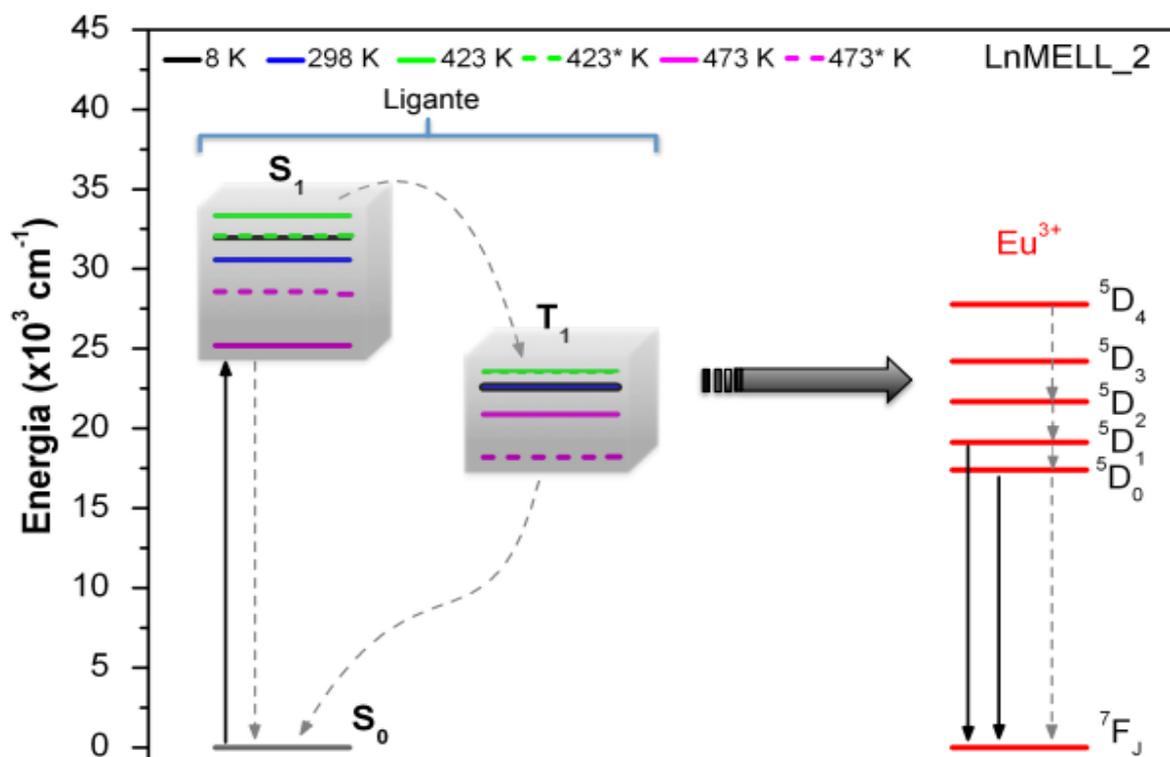
EuMELL_2	Ω_2 (10^{-20} cm^2)	Ω_4 (10^{-20} cm^2)	A_{rad} (s-1)	A_{nrad} (s-1)	τ (ms)	η (%)	q (%)
8 K Experimental	10,95	3,47	470,21	4529,79	0,20	9,4	-
298 K Experimental	12,63	3,35	515,8	5039,7	0,18	9,3	11,7
423 K Experimental	17,73	3,52	692,1	4069,8	0,21	14,5	-
423* K Experimental	13,41	3,81	558,8	4203,1	0,21	11,7	-
473 K Experimental	14,03	4,36	596,2	7096,1	0,13	7,75	-
473 *K Experimental	14,69	4,26	612,7	2613,1	0,31	19,0	-

Fonte: A autora (2013).

Assim como apresentado para as redes LnMELL_1, na Figura 41 pode ser visualizado o diagrama energético com os possíveis processos de transferência de energia entre ligante-íon Eu^{3+} . As mudanças nos níveis energéticos dos estados excitados singleto (S_1) e tripleto (T_1) do ligante podem ser observadas neste diagrama.

Nota-se que a transferência de energia entre ligante-íon Eu^{3+} pode ocorrer pelos estados excitados S_1 e T_1 , do ligante, para as transições 5D_J ($J= 0, 1, 2, 3$ e 4) do íon Eu^{3+} . Porém, conforme já discutido, a transferência de energia do ligante para o íon Eu^{3+} deve ocorrer preferencialmente pelo estado excitado T_1 .

Figura 41 - Diagrama de energia experimental da LOF LnMELL_2 na temperatura de 8 K, em temperatura ambiente, 298 K, durante aquecimento *in situ* nas temperaturas de 423 K e 473 K e, após tratamento térmico, 423* K e 473* K



Fonte: A autora (2013).

Analisando o diagrama de energia nota-se que, entre 8 K e 298 K, o processo de transferência de energia deve ocorrer de forma similar. Para as temperaturas de 423 e 423* K a posição energética do estado excitado T₁ do ligante praticamente não altera, diferentemente do observado para as temperaturas de 473 e 473* K em que o estado excitado Ligante T₁ do ligante varia consideravelmente. As mudanças observadas nos estados excitados singleto e tripleto do ligante variam de acordo com a temperatura da medida, pois outros níveis energéticos podem ser populados.

5.4 CONCLUSÕES

Uma análise detalhada do efeito da temperatura sobre as propriedades morfológicas, estruturais e fotofísicas das LOFs LnMELL_1, [Ln₂(MELL)(H₂O)₆]_n e LnMELL_2, [Ln₂MELL(H₂O)₈·2H₂O]_n, foi realizada. Estas propriedades foram investigadas nas temperaturas correspondentes às perdas das moléculas de água coordenadas com os íons Ln³⁺. Assim, a elucidação das propriedades das LOFs foi

obtida por aquecimento *in situ*, 423 K e 473 K, e após tratamento térmico, 423* K, e 473* K.

Paralelamente às investigações experimentais foram realizadas simulações computacionais para determinar a estrutura e as propriedades fotofísicas das LOFs LnMELL_1. Os resultados teóricos-experimentais estão em excelente concordância e mostraram que o aquecimento controlado até 423 K pode aumentar a eficiência quântica de emissão (η) em aproximadamente 45%, tornando esta abordagem, uma ferramenta valiosa para aplicações tecnológicas, pois através de um tratamento térmico é possível, por exemplo, elevar a eficiência de um dispositivo luminescente. Por outro lado, verificou-se que o aquecimento excessivo, superior a 423 K, provoca uma desestruturação dos cristais e, drástica perda da cristalinidade das LOFs, que afeta diretamente as propriedades espectroscópicas do sistema estudado.

Para as LOFs LnMELL_2 as mudanças decorrentes da temperatura são mais evidentes, visto que a perda de algumas moléculas de água presentes na estrutura destas redes ocorre antes de 423 K. No entanto, um comportamento similar ao observado nas propriedades das redes LnMELL_1 foi verificado para as LOFs LnMELL_2. A eficiência quântica de emissão (η) aumenta mais de 50% na temperatura de 423 K, contudo esse percentual cai para aproximadamente 6% quando a medida é realizada à temperatura ambiente, após a amostra ter sido tratada termicamente (423* K). Acima de 423 K as mudanças em todas as propriedades ficam evidentes, pois ocorre ruptura dos cristais e as LOFs tornam-se praticamente amorfas.

6 CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS

Redes de coordenação contendo íons lantanídeos (LOFs) foram obtidas através da metodologia de síntese sequencial, hidrotérmica/cristalização aberta. Pelo método de síntese hidrotérmico foram obtidas as LOFs LnMELL_1, $[Ln_2(MELL)(H_2O)_6]_n$, e por cristalização aberta as redes LnMELL_2, $[Ln_2MELL(H_2O)_8 \cdot 2H_2O]_n$. Essas LOFs são constituídas por moléculas orgânicas, ácido melítico= MELL, e por íons lantanídeos, Ln= Eu^{3+} ou Gd^{3+} . A elucidação das propriedades morfológicas, estruturais e fotofísicas foi realizada tanto em temperatura ambiente, 298 K, quanto através de aquecimento *in situ*, nas temperaturas de 423 K e 473 K, como também após tratamento térmico, 423* K e 473* K.

As mudanças ocasionadas pela temperatura na morfologia e estrutura das redes de coordenação, também se refletiram nas propriedades fotofísicas. As LOFs LnMELL_1 se cristalizam no sistema ortorrômbico, com grupo espacial Pnm, e apresentam uma morfologia hexagonal irregular com defeitos na superfície. Além disso, o íon Ln^{3+} está coordenado por três moléculas de água. No que diz respeito às propriedades fotofísicas, estas LOFs apresentam aumento da eficiência quântica de emissão (η) em aproximadamente 45% após tratamento térmico controlado na temperatura de 423 K. Já as LOFs LnMELL_2 cristalizam-se no sistema monoclinico, com grupo espacial de simetria P21/n e exibem morfologia bem definida, uniforme e cúbica. Nestas redes, LnMELL_2, o íon Ln^{3+} está coordenado a quatro moléculas de água e, essa estrutura apresenta água de cristalização. Observou-se também que a transferência de energia neste sistema ocorre de forma mais eficiente através do mecanismo de sensibilização do íon Ln^{3+} pelo ligante. Também foi observado um acréscimo da eficiência quântica de emissão (η), na temperatura de 423 K, em torno de 50%. Os resultados mostraram que as propriedades das LOFs são drasticamente modificadas acima de 423 K.

Dentre os resultados obtidos, destaca-se o aumento expressivo na eficiência quântica de emissão (η) das LOFs LnMELL_1 e LnMELL_2, através do aquecimento controlado até 423 K. A partir destes resultados pode-se sugerir as seguintes etapas como propostas de trabalhos futuros:

- Investigar o efeito de outras temperaturas nas propriedades fotofísicas das LOFs.

- Estudar a mudança da estrutura com a variação de pressão e seus respectivos mecanismos de transferência de energia.
- Sintetizar MixLOFs, ou seja, redes de coordenação mistas com outros ligantes.
- Testar o sistema GdMELL_2 como carreadores de fármaco e simultaneamente como agente de contraste.
- Incorporar nanocristais luminescentes na estrutura das LOFs e estudar os mecanismos de transferência de energia.
- Sintetizar LOFs contendo nanopartículas de ouro para estudos de hipertermia.

REFERÊNCIAS

- ANDRÈS, J. **Dos complexos luminescentes de lantanídeos à reprodução de cores e segurança óptica de documentos com tintas luminescentes invisíveis.** 2012. Tese (Doutorado em Química e Engenharia Química) - Escola Politécnica Federal de Lausanne, Suíça, 2012.
- ALLENDORF, M. D. *et al.* Luminescent metal–organic frameworks. **Chemical Society Reviews**, [s. l.], v. 38, p. 1330-1352. 2009.
- ASHBY, M. F.; BRÉCHET, Y. J. M. Designing hybrid materials. **Acta Materialia**, Nova York, v. 51, n. 19, p. 5801-5821, nov. 2003.
- BATTEN, S. R. *et al.* Coordination polymers, metal–organic frameworks and the need for terminology guidelines. **CrystEngComm**, [s. l.], v. 14, n. 9, p. 3001-3004. 2012.
- BATTEN, S. R. *et al.* Terminology of Metal–Organic Frameworks and Coordination Polymers. **Pure and Applied Chemistry**, Berlim, v. 85, n. 8, p. 1715-1724. 2013.
- BETTENCOURT-DIAS, A. Isophthalato-Based 2D Coordination Polymers of Eu(III), Gd(III), and Tb(III): Enhancement of the Terbium-Centered Luminescence through Thiophene Derivatization. **Inorganic Chemistry**, [s. l.], v. 44, n. 8, p. 2734-2741, mar. 2005.
- BETTENCOURT-DIAS, A. Book Review of Lanthanide Luminescence: Photophysical, Analytical, and Biological Aspects. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 133, n. 48, p. 19559-19566, dez. 2011.
- BOURGEAT-LAMI, E. *In*: KICKELBICK, G. **Hybrid Materials**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007. p. 87-149.
- BUNZLI, J.-C. G.; PIGUET, C. Taking advantage of luminescent lanthanide ions. **Chemical Society Reviews**, [s. l.], v. 34, p. 1048-1077, 2005.
- BUNZLI, J.-C. G. Lanthanide Luminescence for Biomedical Analyses and Imaging. **Chemical Reviews**, [s. l.], v. 110, n. 5, p. 2729-2755, fev. 2010.
- BUNZLI, J.-C. G.; ELISEEVA, S. V. Basics of Lanthanide Photophysics. *In*: HÄNNINEN, P.; HÄRMÄ, H. **Lanthanide Luminescence: Photophysical, Analytical and Biological Aspects**. Berlim: SpringerLink, 2010. p. 1-45.
- BUNZLI, J.-C. G.; ELISEEVA, S. V. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences. **Chemical Society Reviews**, [s. l.], v. 39, n. 1, p. 189-227, 2010b.
- BUNZLI, J.-C. G.; ELISEEVA, S. V. Intriguing aspects of lanthanide luminescence. **Chemical Science**, [s. l.], v. 4, n. 5, p. 1939-1949, jan. 2013.
- BRIL, A.; JAGER-VEENIS, A. W. Quantum Efficiency Standard for Ultraviolet and Visible Excitation. **Journal of The Electrochemical Society**, Pennington, v. 123, n. 3, p. 396-398, 1976.

CAMPOS, J. D. R.; BUFFON, R. Entrapment of rhodium complexes in inorganic or hybrid matrices via the sol-gel method. **New Journal of Chemistry**, [s. l.], v. 27, n. 2, p. 446-451, 2003.

CARLOS, L. A. D.; FERREIRA, R. A. S.; BERMUDEZ, V. Z. *In*: KICKELBICK, G. **Hybrid Materials**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007. p. 337-400.

CARNALL, W. T.; FIELDS, P. R.; RAJNAK, K. Electronic Energy Levels in the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. I. Pr^{3+} , Nd^{3+} , Pm^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , and Tm^{3+} . **The Journal of Chemical Physics**, College Park, v. 49, p. 4424-4442, nov. 1968a.

CARNALL, W. T.; FIELDS, P. R.; RAJNAK, K. Electronic Energy Levels of the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. II. Gd^{3+} . **The Journal of Chemical Physics**, College Park, v. 49, p. 4443-4446, nov. 1968b.

CASERI, W. *In*: KICKELBICK, G. **Hybrid Materials**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007. p. 49-86.

CHUI, S. S. Y. *et al.* Hydrothermal synthesis of three new 3-D framework rare-earth mellitates. **Inorganic Chemistry Communications**, [s. l.], v. 4, n. 9, p. 467-470, 2001.

COLLINSON, M. M. Analytical applications of organically modified silicates. **Microchimica Acta**, Berlim, v. 129, p. 149-165. 1998.

CURRIE, H. A. *et al.* *In*: KICKELBICK, G. **Hybrid Materials**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007. p. 255-299.

CROUTXÉ-BARGHORN, C.; SOPPERA, O.; CHEVALLIER, M. Diffraction Gratings in Hybrid Sol-Gel Films: On the Understanding of the Relief Generation Process. **Macromolecular Materials and Engineering**, [s. l.], v. 288, p. 219-227, mar. 2003.

DEVIC, T. *et al.* MIL-103, A 3-D Lanthanide-Based Metal Organic Framework with Large One-Dimensional Tunnels and A High Surface Area. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 127, n. 7, p. 12788-12789, 2005.

DUTRA, J. D. L.; FREIRE, R. O. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, [s. l.], v. 256, p. 29-35, 2013.

EDDAOUDI, M. *et al.* Modular Chemistry: Secondary Building Units as a Basis for the Design of Highly Porous and Robust Metal-Organic Carboxylate Frameworks. **Accounts of Chemical Research**, Nova York, v. 34, n. 4, p. 319-330, 2001.

EDDAOUDI, M. *et al.* Systematic design of pore size and functionality in isorecticular MOFs and their application in methane storage. **Science**, [s. l.], v. 295, n. 5554, p. 469-472, jan. 2002.

ELISEEVA, S. V.; BUNZLI, J.-C. G. Rare earths: jewels for functional materials of the future. **New Journal of Chemistry**, [s. l.], v. 35, n. 6, p. 1165-1176, 2011.

GARBEROGLIO, G.; SKOULIDAS, A. I.; JOHNSON, J. K. Adsorption of Gases in Metal Organic Materials: Comparison of Simulations and Experiments. **The Journal of Physical Chemistry B**, [s. l.], v. 109, n. 27, p. 13094-13103, jun. 2005.

GUEDES, M. A. **Comportamento fotoluminescente dos ânions complexos tetrakis(-dicetonatos) de Íons terras raras: Eu³⁺, Gd³⁺, Tb³⁺ e Tm³⁺**. Tese (Doutorado em Química Inorgânica) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

HANDL, H. L.; GILLIES, R. J. Lanthanide-based luminescent assays for ligand-receptor interactions. **Life Sciences**, [s. l.], v. 77, n. 4, p. 361-371, 2005.

HARNISCH, J. A. *et al.* Syntheses and structures of Group 1 mellitate compounds, K₆[C₆(COO)₆] · 8H₂O and Cs₅[C₆(COO)₆H] · 7H₂O. **Inorganica Chimica Acta**, [s. l.], v. 286, n. 2, p. 207-214, abr. 1999.

HÜSING, N. *In*: KICKELBICK, G. **Hybrid Materials**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007. p. 175-223.

JAMES, S. L., FRISCIC, T. Mechanochemistry: a web themed issue. **Chemical Communications**, [s. l.], v. 49, p. 5349-5350, 2013.

JANIAK, C.; VIETH, J. K. MOFs, MILs and more: concepts, properties and applications for porous coordination networks (PCNs). **New Journal of Chemistry**, [s. l.], v. 34, n. 11, p. 2366-2388, 2010.

KICKELBICK, G. *In*: KICKELBICK, G. **Hybrid Materials**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007. p. 1-48.

KLIMAKOW, M. *et al.* Characterization of mechanochemically synthesized MOFs. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 154, n. esp., p. 113-118, maio 2012.

KLINOWSKI, J. *et al.* Microwave-Assisted Synthesis of Metal-Organic Frameworks. **Dalton Transactions**, [s. l.], v. 40, p. 321-330, out. 2011.

LENARDÃO, E. J. *et al.* "Green chemistry": os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. **Química Nova**, [s. l.], v. 26, n. 1, p. 123-129, 2003.

LIMA, P. P.; MALTA, O. L.; ALVES JÚNIOR, S. Estudo espectroscópico de complexos de Eu³⁺, Tb³⁺ e Gd³⁺ com ligantes derivados de ácidos dicarboxílicos. **Química Nova**, [s. l.], v. 28, n. 5, p. 805-808, out. 2005.

LIMA, P. P. *et al.* Terbium(III)-containing organic-inorganic hybrids synthesized through hydrochloric acid catalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, [s. l.], v. 201, n. 2-3, p. 214-221, jan. 2009.

LIN, W. Homochiral porous metal-organic frameworks: Why and how? **Journal of Solid State Chemistry**, [s. l.], v. 178, n. 8, p. 2486-2490, ago. 2005.

MACKENZIE, J.; BESCHER, E. Structures, Properties and Potential Applications of Ormosils. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, [s. l.], v. 13, p. 371-377, jan. 1998.

MALTA, O. L. *et al.* Intensity parameters of 4f-4f transitions in the Eu(dipivaloylmethanate)₃ 1, 10-phenanthroline complex. **Journal of Luminescence**, [s. l.], v. 69, n. 2, p. 77-84, set. 1996.

MALTA, O. L. *et al.* 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. **Journal of Luminescence**, [s. l.], v. 75, n. 3, p. 255-268, out. 1997.

MALTA, O. L. *et al.* Experimental and theoretical emission quantum yield in the compound Eu(thenoyltrifluoroacetate)₃.2(dibenzyl sulfoxide). **Chemical Physics Letters**, [s. l.], v. 282, n. 3-4, p. 233-238, jan. 1998.

MALTA, O. L.; SILVA, F. R. G. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [s. l.], v. 54, n. 11, p. 1593-1599, set. 1998.

MALTA, O. L. *et al.* Experimental and theoretical study of ligand field, 4f-4f intensities and emission quantum yield in the compound Eu(bpyO₂)₄(ClO₄)₃. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 323-324, p. 654-660, jul. 2001.

MEEK, S. T.; GREATHOUSE, J. A.; ALLENDORF, M. D. Metal-Organic Frameworks: A Rapidly Growing Class of Versatile Nanoporous Materials. **Advanced Materials**, [s. l.], v. 23, p. 249-267, out. 2011.

NÚMERO de publicações contendo as palavras-chaves "Metal-Organic Framework Lanthanide" nos últimos 18 anos. **Web of Science**, 2013. Disponível em: <https://www.webofscience.com/wos/woscc/citation-report/d615122a-7fb8-416a-99ea-19a6f3963e87-01002554d1>. Acesso em: 17 jul. 2013.

OSTASZ, A. *et al.* Some properties of Nd and Er complexes with 1,2,3,4,5,6-benzenehexacarboxylic (mellitic) acid. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [s. l.], v. 99, p. 203-210, jan. 2013.

PENG, H. M. *et al.* One-, Two- and Three-Dimensional 3d-4f Heterometal Complexes Constructed from Pyridine-2,3-dicarboxylic Acid. **European Journal of Inorganic Chemistry**, Weinheim, p. 5562-5570. 2012.

PING, W. L. *et al.* Synthesis, crystal structures and magnetic behavior of polymeric lanthanide complexes with benzenehexacarboxylic acid (mellitic acid). **Inorganica Chimica Acta**, [s. l.], v. 249, n. 2, p. 183-189, ago. 1996.

RITCHIE, J. E. *In*: KICKELBICK, G. **Hybrid Materials**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2007. p. 401-432.

RODRIGUES, M. O. *et al.* Theoretical and Experimental Studies of the Photoluminescent Properties of the Coordination Polymer

[Eu(DPA)(HDPA)(H₂O)₂]-4H₂O. **The Journal of Physical Chemistry B**, [s. l.], v. 112, n. 14, p. 4204-4212, mar. 2008.

RODRIGUES, M. O. *et al.* Modeling, Structural, and Spectroscopic Studies of Lanthanide-Organic Frameworks. **The Journal of Physical Chemistry B**, [s. l.], v. 113, n. 36, p. 12181-12188, ago. 2009a.

RODRIGUES, M. O. *et al.* Estudos espectroscópicos e estruturais dos polímeros de coordenação 2D, 8[tb(dpa)(Hdpa)] e 8[Gd(dpa)(Hdpa)]. **Química Nova**, [s. l.], v. 32, n. 2, p. 286-291, 2009b.

RODRIGUES, M. O. **Estudos Espectroscópicos de Materiais Metal-Orgânicos Baseados em Íons Lantanídeos**. 2010. Tese (Doutorado em Química) - Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2010.

ROSI, N. L. *et al.* Hydrogen Storage in Microporous Metal-Organic Frameworks. **Science**, v. 300, n. 5622, p. 1127-1129, jun. 2003.

ROWSELL, J. L. C.; YAGHI, O. M. Metal-organic frameworks: a new class of porous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 73, n. 1-2, p. 3-14, ago. 2004.

SÁ, G. F. *et al.* Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, [s. l.], v. 196, n. 1, p. 165-195, jan. 2000.

SERRE, C. *et al.* Hydrothermal Synthesis, Structure Determination, and Thermal Behavior of New Three-Dimensional Europium Terephthalates: MIL-51LT, HT and MIL-52 or Eu₂n(OH)_x(H₂O)_y(O₂C-C₆H₄-CO₂)_z (n = III, III, II; x = 4, 0, 0; y = 2, 0, 0; z = 1, 1, 2). **Chemistry of Materials**, [s. l.], v. 14, n. 5, p. 2409-2415, 2002.

SHELDRICK, G. M. **SHELXS-97**: Program for Crystal Structure Solution. [S. l.]: University of Göttingen, 1997a.

SHELDRICK, G. M. **SHELXS-97**: Program for Crystal Structure Refinement. [S. l.]: University of Göttingen, 1997b.

SHI, M. *et al.* Tuning the Triplet Energy Levels of Pyrazolone Ligands to Match the ⁵D₀ Level of Europium(III). **Inorganic Chemistry**, [s. l.], v. 44, n. 24, p. 8929-8936, nov. 2005.

SOUCEK, M. D. *In*: KICKELBICK, G. **Hybrid Materials**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007. p. 433-476.

SUDI, A. C. *et al.* Design, Synthesis, Structure, and Gas (N₂, Ar, CO₂, CH₄, and H₂) Sorption Properties of Porous Metal-Organic Tetrahedral and Heterocuboidal Polyhedra. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 127, n. 19, p. 7110-7118, abr. 2005.

TANG, X.; YUE, S.; LI, P.; WANG, N.; LIU, Y. Hydrothermal synthesis and crystal structure study of two novel 3-D mellitates $\{\text{Nd}_2[\text{C}_6(\text{COO})_6] (\text{H}_2\text{O})_6\}$ and $\{\text{Ho}_2[\text{C}_6(\text{COO})_6](\text{H}_2\text{O})_6\}$. **Journal of Rare Earths**, [s. l.], v. 26, p. 800-803, 2008.

TAYLOR, K. M. L.; JIN, A.; LIN, W. Surfactant-Assisted Synthesis of Nanoscale Gadolinium Metal–Organic Frameworks for Potential Multimodal Imaging. **Angewandte Chemie International Edition: A Journal of the German Chemical Society**, v. 47, p. 7722-7725, set. 2008.

TEOTONIO, E. E. S. *et al.* Evaluation of intramolecular energy transfer process in the lanthanide(III) bis- and tris-(TTA) complexes: Photoluminescent and triboluminescent behavior. **Journal of Luminescence**, [s. l.], v. 128, n. 2, p. 190-198, fev. 2008.

TSURU, K.; HAYAKAWA, S.; OSAKA, A. *In*: KICKELBICK, G. **Hybrid Materials**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. 2007. p. 301-335.

VOLKRINGER, C. *et al.* Uranyl and/or Rare-Earth Mellitates in Extended Organic–Inorganic Networks: A Unique Case of Heterometallic Cation–Cation Interaction with $\text{UVI}=\text{O}-\text{LnIII}$ Bonding (Ln = Ce, Nd). **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 134, n. 2, p. 1275-1283, 2012.

WANG, C.-C. *et al.* Assemblies of Two Mixed-Ligand Coordination Polymers with Two-Dimensional Metal–Organic Frameworks Constructed from M(II) Ions with Croconate and 1,2-Bis-(4-pyridyl)ethylene (M = Cd and Zn). **Crystal Growth & Design Journal**, [s. l.], v. 7, n. 9, p. 1783-1790, 2007.

WEBER, I. T. V. *et al.* High Photoluminescent Metal–Organic Frameworks as Optical Markers for the Identification of Gunshot Residues. **Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 83, n. 12, p. 4720-4723, maio 2011.

WU, L. P. *et al.* Crystal structure and magnetic properties of manganese (II) mellitate, $[\text{Mn}_2\{\text{C}_6(\text{COO})_6\}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ with two-dimensional layered structure and three-dimensional hydrogen bonding networks. **Inorganica Chimica Acta**, [s. l.], v. 239, n. 2, p. 165-169, 1995.

YAGHI, O. M. *et al.* Reticular synthesis and the design of new materials. **Nature**, Berlim, v. 423, p. 705-714. jun. 2003.

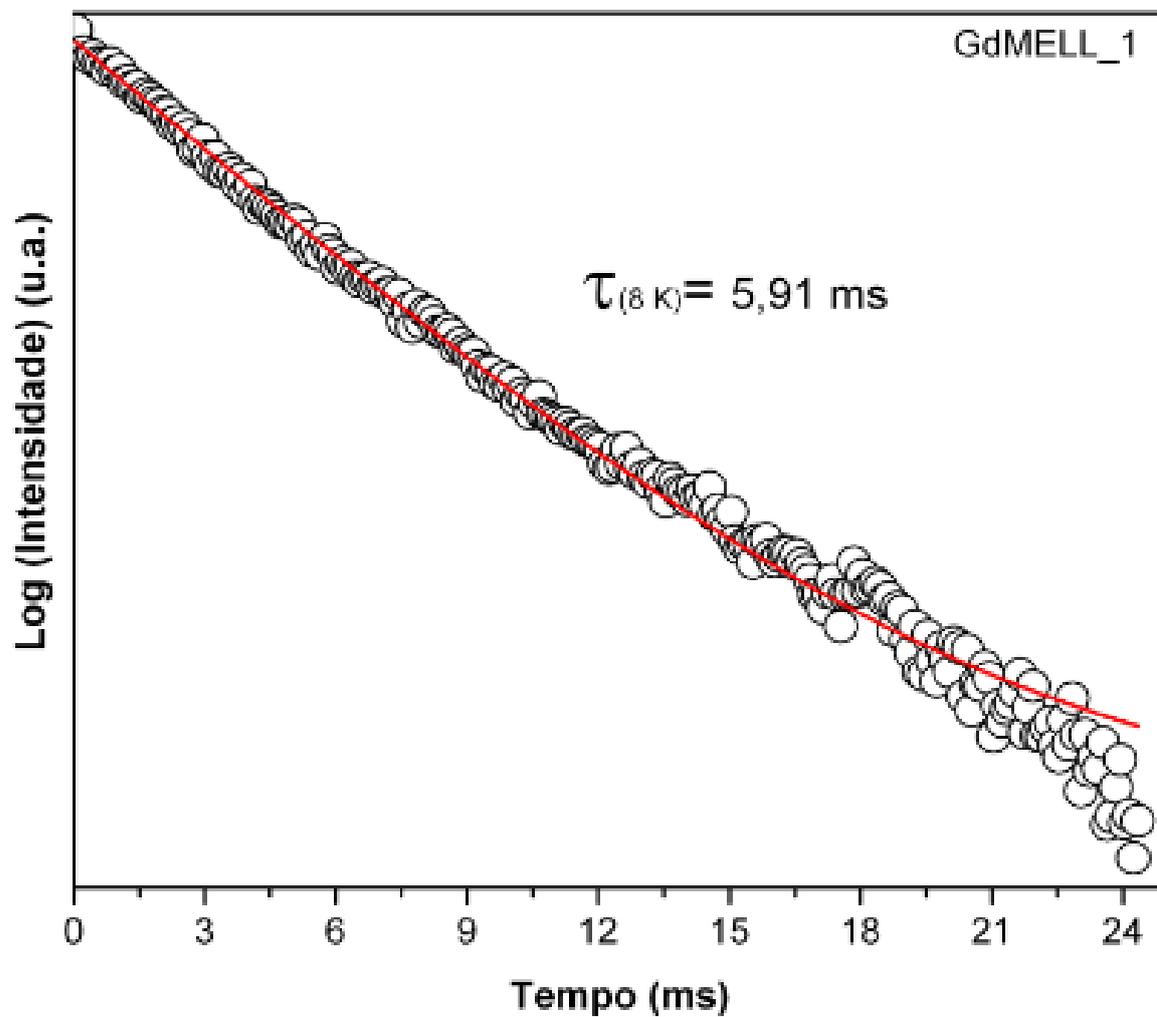
ZHU, J.; WILKIE, C. A. *In*: KICKELBICK, G. **Hybrid Materials**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007. p. 151-173.

ZOPPI, R. A. *et al.* Hybrids of SiO_2 and poly (amide 6-b-ethylene oxide). **Polymer**, [s. l.], v. 38, n. 23, p. 5705-5712, nov. 1997.

ZOPPI, R. A. *et al.* Porous poly (L-lactide) films obtained by immersion precipitation process: morphology, phase separation and culture of VERO cells. **Polymer**, [s. l.], v. 40, n. 12, p. 3275-3289, jun. 1999.

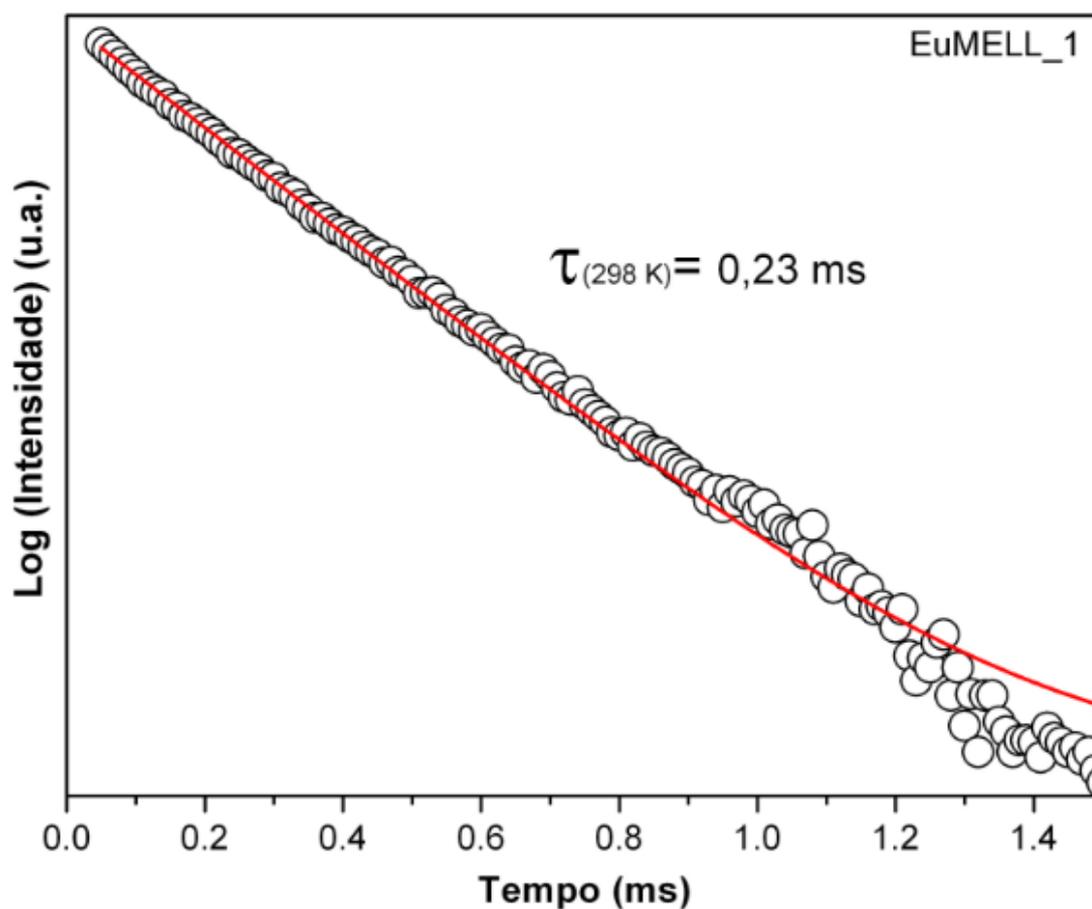
APÊNDICE A – TEMPO DE VIDA EM 8 K DA LOF GdMELL_1

Os círculos vazios representam os dados experimentais e a linha vermelha o ajuste monoexponencial.



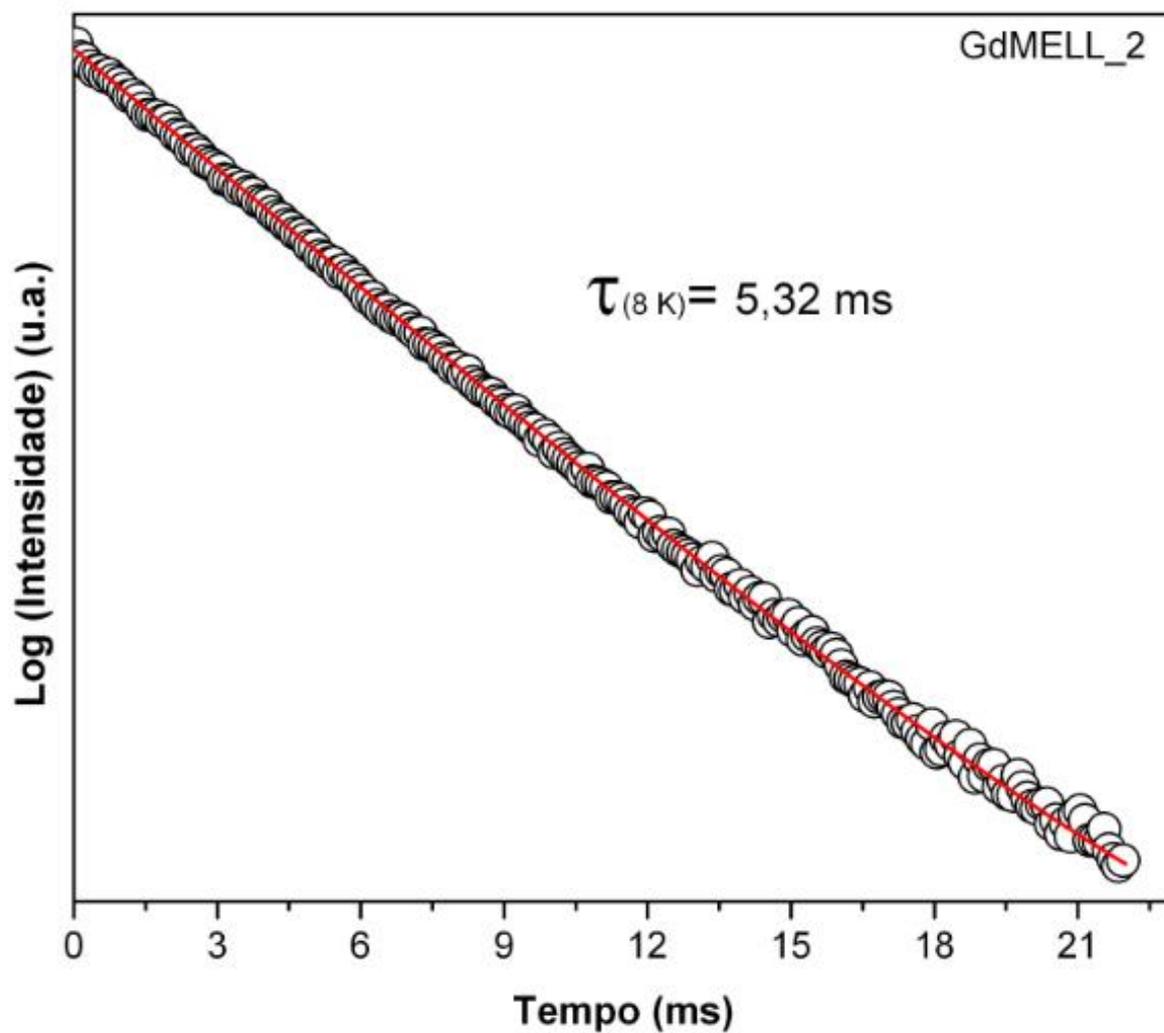
APÊNDICE B – TEMPO DE VIDA EM 298 K DA LOF EuMELL_1

Os círculos vazios representam os dados experimentais e a linha vermelha o ajuste monoexponencial.



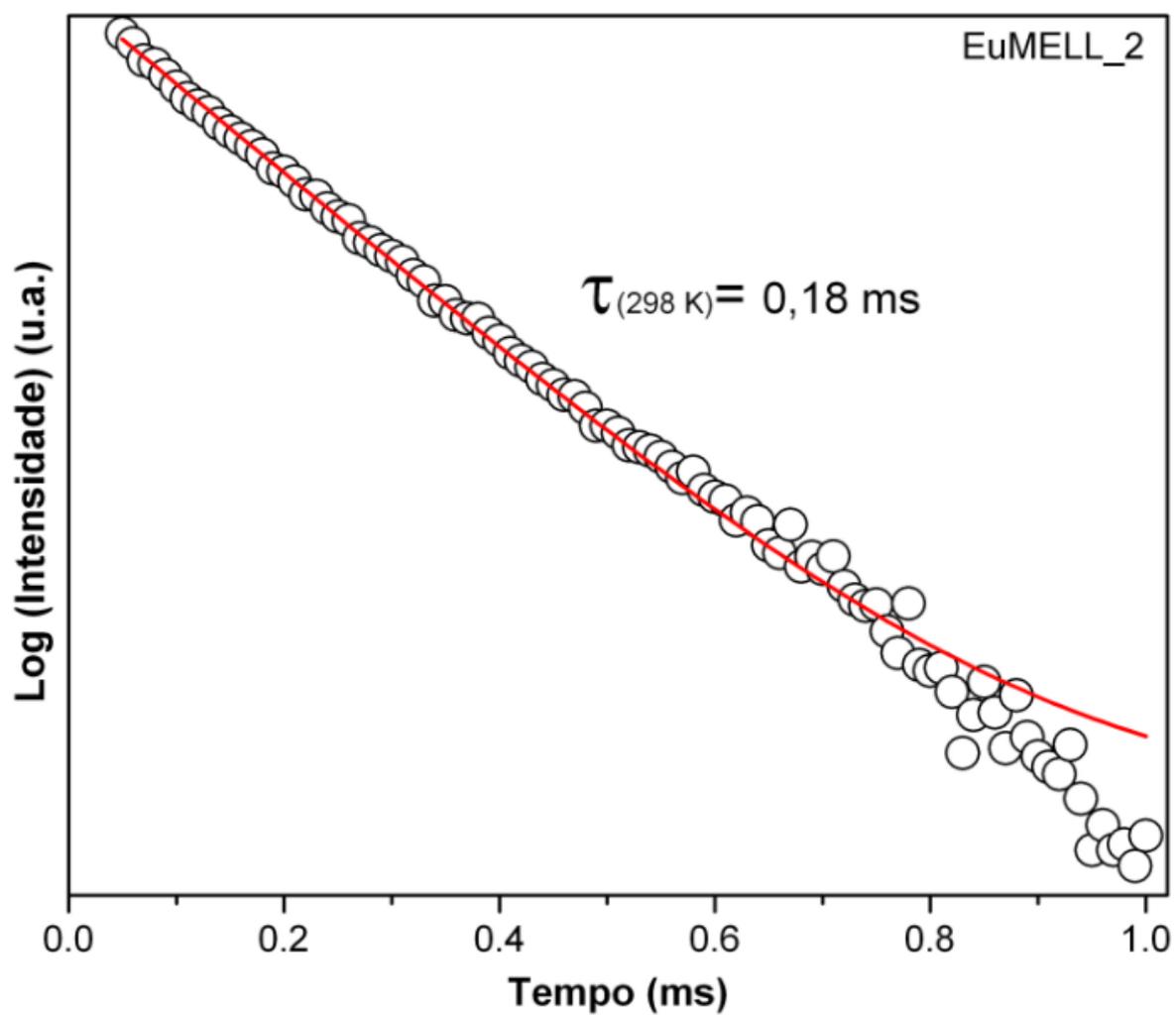
APÊNDICE C – TEMPO DE VIDA EM 8 K DA LOF GdMELL_2

Os círculos vazios representam os dados experimentais e a linha vermelha o ajuste monoexponencial.

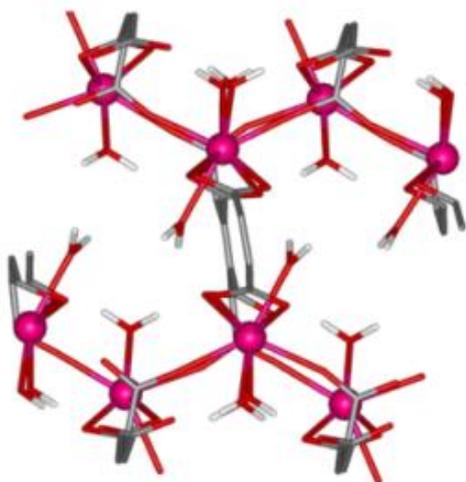


APÊNDICE D – TEMPO DE VIDA EM 8 K DA LOF EuMELL_2

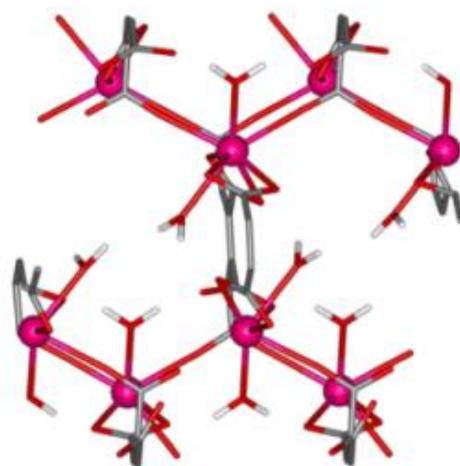
Os círculos vazios representam os dados experimentais e a linha vermelha o ajuste monoexponencial.



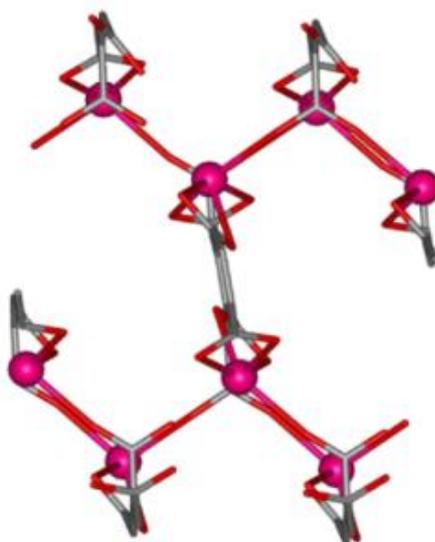
APÊNDICE E – GEOMETRIAS SIMULADAS PARA A LOF EuMELL_1 NAS
TEMPERATURAS DE (A) 298 K, (B) 423 K E (C) 473 K



(A)



(B)



(C)

APÊNDICE F – GEOMETRIAS SIMULADAS PARA A LOF EuMELL_1 NAS
TEMPERATURAS DE (A) 298 K, (B) 423 K E (C) 473 K

