

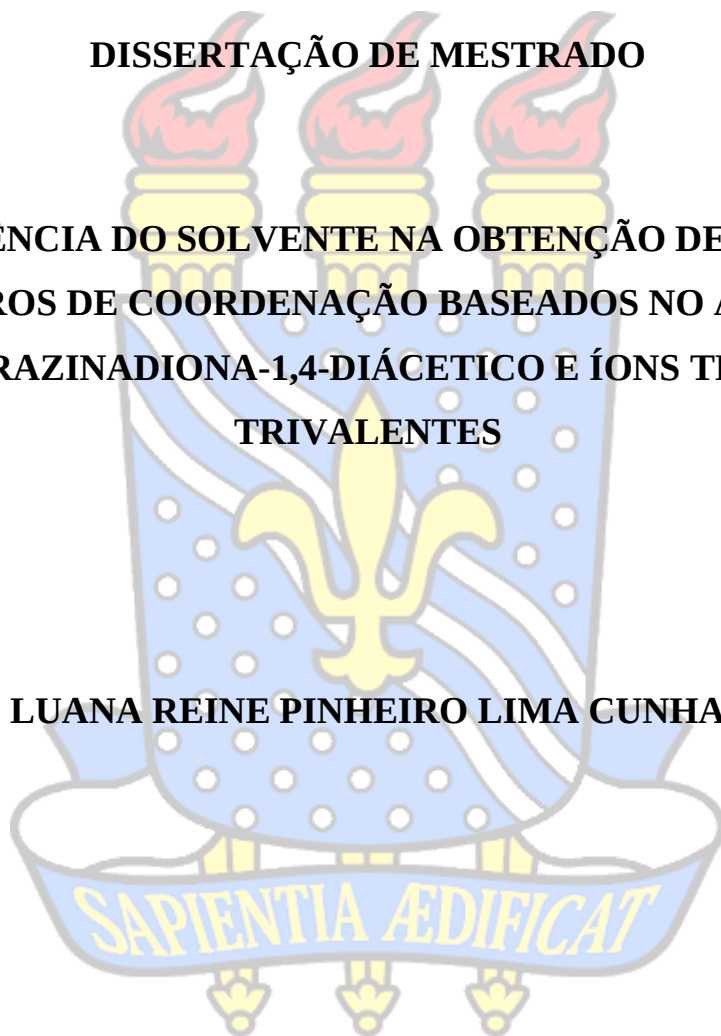


**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA  
CENTRO DE CIÊNCIAS E DA NATUREZA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**INFLUÊNCIA DO SOLVENTE NA OBTENÇÃO DE NOVOS  
POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO BASEADOS NO ÁCIDO 2,5-  
PIPERAZINADIONA-1,4-DIÁCETICO E ÍONS TÉRBIO  
TRIVALENTES**

**LUANA REINE PINHEIRO LIMA CUNHA**



**JOÃO PESSOA – PB – BRASIL  
SETEMBRO/2020**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS E DA NATUREZA**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**INFLUÊNCIA DO SOLVENTE NA OBTENÇÃO DE NOVOS  
POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO BASEADOS NO ÁCIDO 2,5-  
PIPERAZINADIONA-1,4-DIÁCETICO E ÍONS TÉRPIO  
TRIVALENTES**

**LUANA REINE PINHEIRO LIMA CUNHA\***

Dissertação apresentada como um dos requisitos para  
obtenção do título de Mestre em Química pela  
Universidade Federal da Paraíba.

**ORIENTADOR: Prof. Dr. Fauston Fred da Silva**

**\*Bolsista CAPES**

**JOÃO PESSOA – PB – BRASIL**  
**SETEMBRO/2020**

**Catálogo na publicação**  
**Seção de Catalogação e Classificação**

C972i Cunha, Luana Reine Pinheiro Lima.

Influência do solvente na obtenção de novos polímeros de coordenação baseados no ácido 2,5-piperazinadiona-1,4-diácetico e íons térbio trivalentes / Luana Reine Pinheiro Lima Cunha. - João Pessoa, 2020.  
76 f. : il.

Orientação: Fausthon Fred da Silva.  
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CCEN.

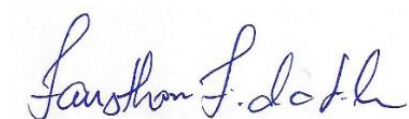
1. Solvente - polimerização. 2. Polímeros de coordenação. 3. Íons lantanídeos. 4. Fórmula química - parâmetros experimentais. I. Silva, Fausthon Fred da. II. Título.

UFPB/BC

CDU 66.095.262.2(043)

# **Influência do solvente na obtenção de novos polímeros de coordenação baseados no ácido 2,5-piperazinadiona-1,4,-diacético e íons térbio trivalentes.**

Dissertação de Mestrado apresentada pela aluna Luana Reine Pinheiro Lima Cunha e aprovada pela banca examinadora em 23 de setembro de 2020.



---

Prof. Dr. Fausthon Fred da Silva  
Orientador/Presidente



---

Prof. Dra. Cintya D'Angeles do Espirito Santo Barbosa  
Examinadora



---

Prof. Dr. Wagner de Mendonça Faustino  
Examinador

Gostaria de dedicar estas páginas à minha  
mamis poderosa e a papai do céu, por todo  
carinho, dedicação e por nunca desistirem de  
mim, acreditando sempre no meu potencial.

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus por todas as oportunidades que me proporcionou e por me fazer querer ser uma pessoa melhor, proporcionando sabedoria e paciência durante toda minha caminhada nos estudos;

A minha mãe, Ana Helena, e minha avó, Reine, por todo apoio e compreensão, sem o carinho de vocês não teria conseguido. Essa conquista também é de vocês;

A minha família, especialmente, a minha querida tia, Ângela, por sempre acreditar em mim;

A CAPES pelo suporte financeiro;

Ao meu orientador, Prof. Dr. Fauston Fred da Silva, pela orientação, confiança, amizade, inspiração e por todos os conhecimentos repassados durante todos esses anos de muito trabalho, principalmente, pela sua paciência e disponibilidade para esclarecer minhas dúvidas;

A todos os membros do grupo de pesquisa SIAP (Grupo de Síntese de Sólidos Inorgânicos e Aplicações) pelo incentivo e pelas palavras de apoio, principalmente à Annaíres, Hugo e Raquel;

As minhas amigas pessoais, Amanda Chaves e Nathalya Carvalho, que são minhas inspirações no quesito de estudo;

As minhas amigas maravilhosas, Amanda Chaves e Barbara Monteiro, pela ajuda e por aturar meus surtos sobre minha caminhada no mestrado, que não é nada fácil;

Aos professores do LCCQS, que contribuem para o crescimento tanto do laboratório como dos seus membros;

Ao LACOM pelo suporte na pesquisa e nas caracterizações;

A todos os membros e ex-membros do LCCSQ, em especial, Iran, Annaíres, Barbara, Anna Paula, Paulo, Israel, Hugo André e Victor Hugo;

À Universidade Federal da Paraíba, ao corpo docente do PPGQ e a todos os funcionários do DQ-UFPB;

Aos meus amigos da graduação, Flávia Rhuana e Reynaldo, que são pessoas maravilhosas e exemplos de dedicação;

A todos que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho e para meu crescimento acadêmico, acreditando no meu potencial. Muito obrigado.

## RESUMO

Os polímeros de coordenação (PC's) são compostos de coordenação que se repetem e que se estendem em uma, duas ou três dimensões. Ao se estenderem em três dimensões, gerando materiais porosos, são chamados de MOF's (*Metal-Organic Frameworks*). É bem conhecido que a cristalização, estrutura e morfologia de MOF's dependem do centro metálico, do ligante e de vários parâmetros sintéticos, a exemplo do tipo de solvente. Neste contexto, este trabalho teve como objetivo sintetizar via solvo/hidrotermal novos polímeros de coordenação contendo íons térbio e os ácidos 2,5-piperazinadiona-1,4-diácetico (DKP) e oxálico (Ox) como ligantes utilizando os diferentes solventes água, *N,N*-dimetilformamida, etanol e metanol, os quais foram designados pelas siglas Tb-(DKP)(Ox)-A, Tb-(DKP)(Ox)-D, Tb-(DKP)(Ox)-E e Tb-(DKP)(Ox)-M, respectivamente. Os compostos sintetizados foram caracterizados por espalhamento dinâmico de luz (DLS), difração de raios-X de pó (DRX), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV), análise termogravimétrica (TGA) e espectroscopia de luminescência. De acordo com a análise de DRX dos compostos, observamos que todos os PC's sintetizados são inéditos, por apresentarem padrões cristalográficos diferentes da literatura, conferindo em cada síntese a formação de uma estrutura diferente para cada solvente utilizado, mesmo que essas estruturas sejam diferentes, apresentam maior compatibilidade entre outros avaliados. Os espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos mostram que houve a preservação da estrutura do ligante durante a formação da rede de coordenação, ocorrendo, apenas, o deslocamento na frequência dos grupos funcionais, devido à coordenação com os íons metálicos. A partir dos dados de TGA foi possível sugerir uma fórmula química para Tb-(DKP)(Ox)-A, Tb-(DKP)(Ox)-D, Tb-(DKP)(Ox)-E e Tb-(DKP)(Ox)-M, respectivamente,

$$\{[\text{Tb}_2(\text{DKP})(\text{Ox})_2(\text{H}_2\text{O})_{3,5}](\text{H}_2\text{O})\},$$
$$\{[\text{Tb}_2(\text{DKP})_{2,5}(\text{Ox})_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_3](\text{H}_2\text{O})_3(\text{DMF})_2\}, \quad [\text{Tb}_2(\text{DKP})_{1,5}(\text{Ox})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_7] \quad \text{e}$$
$$[\text{Tb}_2(\text{DKP})_{1,5}(\text{Ox})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_3],$$

levando em consideração as fórmulas similares propostas pela literatura. Ao realizar um comparativo entre as perdas de massa (percentual da TGA) e as temperaturas correspondentes a solventes não coordenados e coordenados, e a degradação dos ligantes o composto Tb-(DKP)(Ox)-E mostrou-se termicamente mais estável. Considerando a composição química do composto sintetizado em água, *N,N*-dimetilformamida, etanol e metanol, o rendimento de cada reação foi, respectivamente, de aproximadamente 47,6%, 61%, 70% e 84%. Em relação aos espectros de excitação e emissão dos compostos Tb-(DKP)(Ox)-E, Tb-(DKP)(Ox)-M e Tb-(DKP)(Ox)-D e Tb-



(DKP)(Ox)-A, podemos notar uma similaridade. Nos espectros de excitação há uma banda larga e de baixa intensidade na região de 250 – 300 nm, a qual é atribuída a excitação indireta do íon térbio referente a transição intraligante  $S_0 \rightarrow S_1$  que é centrada no ligante DKP. E ainda, é possível verificar a presença de bandas finas referentes as transições intraconfiguracionais- $4f^8$ , como resultado da excitação direta do íon térbio a partir do estado fundamental,  $^7F_6$ . Nos espectros de emissão de todos os compostos obtidos, observa-se a transição  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ , em aproximadamente 545 nm, indicando a alta intensidade da luminescência do verde destes compostos experimentais. Na caracterização do DLS, percebe-se que exceto o composto Tb-(DKP)(Ox)-M, todos apresentam a polidispersividade similar. A partir dos dados obtidos, reparou-se que os complexos sintetizados ficaram entre 0-1, então, todas as amostras estão monodispersas e estáveis. Notou-se também que, Tb-(DKP)(Ox)-E apresentou-se com o menor diâmetro hidrodinâmico, com uma população de 478,26 nm quando comparado com os demais complexos sintetizados. Todos os resultados obtidos a partir das caracterizações realizadas dos compostos, permitiram observar a influência dos solventes estudados com as propriedades dos compostos obtidos. E os estudos desenvolvidos nesta dissertação podem servir como base para dar continuidade a pesquisa, investigando a aplicação desses compostos de térbio sintetizados como catalisadores em reações orgânicas, por exemplo.

**Palavras-chave:** Polímeros de coordenação, íons lantanídeos, parâmetros experimentais.

## ABSTRACT

Coordination polymers (CP's) are coordination compounds that repeat and extend in one, two or three dimensions. CP's that extend in three dimensions, generating porous materials, are so called MOF's (*Metal Organic Frameworks*). It is well established that MOF crystallization, structure and morphology are dependent of the metal center, ligand and several synthetic parameters, *e. g.* the choice of the solvent. Regarding this context, this work aimed to synthesize new  $\text{Tb}^{3+}$  coordination polymers using 2,5-piperazinedione-1,4-diacetic acid (DKP) and oxalic acid (Ox) as ligands and applying solvo / hydrothermal route with different solvents: water, *N,N*-dimethylformamide, ethanol and methanol yielding the CP's designated as Tb-(DKP)(Ox)-A, Tb-(DKP)(Ox)-D, Tb-(DKP)(Ox)-E and Tb-(DKP)(Ox)-M, respectively. Synthesized compounds were characterized by dynamic light scattering (DLS), powder X-ray diffraction (DRX), infrared absorption spectroscopy (IR), thermogravimetric analysis (TGA) and luminescence spectroscopy. DRX results suggested that all synthesized CP's are unpublished, once that they show different crystallographic patterns from those that can be found in the literature, was also verified that every synthesis yields a different structure as a function of the solvent, even that these structures were different, they presents higher compatibility when compared to others. Infrared absorption spectra indicates that ligand structure were preserved while the coordination net was formed, being observed the displacement of the functional groups vibrational frequency as a result of the coordination to the metal center. Themogravimetric data was helpful to assign chemical formulas to the synthesized Tb-(DKP)(Ox)-A, Tb-(DKP)(Ox)-D, Tb-(DKP)(Ox)-E and Tb-(DKP)(Ox)-M, respectively, as:  $\{[\text{Tb}_2(\text{DKP})(\text{Ox})_2(\text{H}_2\text{O})_{3,5}](\text{H}_2\text{O})\}$ ,  $\{[\text{Tb}_2(\text{DKP})_{2,5}(\text{Ox})_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_3](\text{H}_2\text{O})_3(\text{DMF})_2\}$ ,  $[\text{Tb}_2(\text{DKP})_{1,5}(\text{Ox})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_7]$  and  $[\text{Tb}_2(\text{DKP})_{1,5}(\text{Ox})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_3]$ , these assignments were also based on similar formulas proposed on the literature. Comparing the mass loss (TGA percentual) and the temperature ranges for removal of coordinated and non-coordinate solvent molecules and also the total decomposition of DKP and Ox ligands of the synthesized compounds, Tb-(DKP)(Ox)-E is the most thermal stable. From themogravimetric results, considering the chemical composition for the CP's synthesized on each solvent, water, *N,N*-dimethylformamide, ethanol and methanol synthetic yielding were 47,6%, 61%, 70% and 84%, respectively. The excitation and emission spectra of Tb-(DKP)(Ox)-E, Tb-(DKP)(Ox)-M e Tb-(DKP)(Ox)-D and Tb-(DKP)(Ox)-A are quite similar. A broad band

with low intensity observed around 250-300 nm was attributed to the indirect excitation of the  $\text{Tb}^{3+}$  ion through intraligand  $S_0 \rightarrow S_1$  transition centered at the DKP. Intraconfigurational-4f<sup>8</sup> transitions appears as sharp bands on the excitation spectra, as a result of direct excitation from the ground state,  $^7F_6$ , to one of the excited levels of the  $\text{Tb}^{3+}$  ion. Emission spectra of the synthesized compounds exhibits a highly intense band around 545 nm, characteristic of the  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  transition. DLS characterization indicated that all compounds but  $\text{Tb}-(\text{DKP})(\text{Ox})-\text{M}$ , have similar polydispersity. From DLS data was observed that synthesized compounds lies between 0-1, what made possible to infer that all samples were monodisperse and stable. It was also noted that  $\text{Tb}-(\text{DKP})(\text{Ox})-\text{E}$  presented the smallest hydrodynamic diameter, with a population of 478.26 nm when compared to the other synthesized compounds. The results from all characterizations performed on the compounds allowed us to observe the influence of the studied solvents on the properties of the compounds obtained. Also, the studies developed in this dissertation can be used as a ground to the future development of this research, one possibility is the investigation of possible applications of the synthesized  $\text{Tb}^{3+}$  compounds as catalysts on organic reactions.

**Keywords:** Coordination polymers, lanthanide ions, experimental parameters

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

|                  |                                                       |
|------------------|-------------------------------------------------------|
| MOF's            | Metal-Organic Frameworks                              |
| PC'S             | Polímeros de coordenação                              |
| RC'S             | Redes de coordenação                                  |
| 1D               | Undimensional                                         |
| 2D               | Bidimensional                                         |
| 3D               | Tridimensional                                        |
| IV               | Espectroscopia de absorção na região do infravermelho |
| TGA              | Análise termogravimétrica                             |
| DRX              | Difração de raios-X de pó                             |
| DLS              | Espalhamento dinâmico da luz                          |
| DKP              | Ácido 2,5-piperazinadiona-1,4-diacético               |
| IUPAC            | União Intenacional de Química Pura e Aplicada         |
| DMF              | <i>N,N</i> -dimetilformamida                          |
| IDA              | Ácido iminodiacético                                  |
| Ox               | Ácido oxálico                                         |
| DMSO             | Dimetilsulfóxido                                      |
| BDC              | 1,4-benzenodicarboxilato                              |
| Tb <sup>3+</sup> | Íon térbio                                            |
| Eu <sup>3+</sup> | Íon európio                                           |
| Tm <sup>3+</sup> | Íon túlio                                             |
| Nd <sup>3+</sup> | Íon neodímio                                          |
| Ho               | Hólmio                                                |
| Er               | Érbio                                                 |
| Ir               | Itérbio                                               |

## SUMÁRIO

|                                                                          |    |
|--------------------------------------------------------------------------|----|
| Capítulo 1 – Introdução e Objetivos .....                                | 01 |
| 1.1 Introdução .....                                                     | 02 |
| 1.2 Objetivos .....                                                      | 04 |
| 1.2.1 Objetivo geral .....                                               | 04 |
| 1.2.2 Objetivo específicos .....                                         | 04 |
| Capítulo 2 – Fundamentação Teórica .....                                 | 05 |
| 2.1 Redes de coordenação .....                                           | 06 |
| 2.2 Lantanídeos .....                                                    | 09 |
| 2.3 Ligante: ácido 2,5-piperazinadiona-1,4-diacético (DKP) .....         | 11 |
| 2.4 Influência do solvente na síntese dos polímeros de coordenação ..... | 13 |
| Capítulo 3 – Parte experimental .....                                    | 16 |
| 3.1 Reagentes .....                                                      | 17 |
| 3.2 Procedimento experimental .....                                      | 17 |
| 3.2.1 Síntese do ácido 2,5-piperazinadiona-1,4-diacético (DKP) .....     | 17 |
| 3.2.2 Síntese dos polímeros de coordenação .....                         | 18 |
| 3.2.2.a Rota de síntese do composto Tb-(DKP)(Ox)-A .....                 | 18 |
| 3.2.2.b Rota de síntese do composto Tb-(DKP)(Ox)-M .....                 | 18 |
| 3.2.2.c Rota de síntese do composto Tb-(DKP)(Ox)-D .....                 | 19 |
| 3.2.2.d Rota de síntese do composto Tb-(DKP)(Ox)-E .....                 | 19 |
| 3.3 Caracterização .....                                                 | 20 |
| 3.3.1 Espalhamento dinâmico da luz (DLS) .....                           | 20 |
| 3.3.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV) .....   | 20 |
| 3.3.3 Difração de raios-X de pó (DRX) .....                              | 20 |
| 3.3.4 Análise termogravimétrica (TGA) .....                              | 20 |
| 3.3.5 Espectroscopia de luminescência .....                              | 21 |
| Capítulo 4 – Resultados e Discussão .....                                | 22 |
| 4.1 Sobre as sínteses realizadas .....                                   | 23 |
| 4.2 Caracterizações .....                                                | 23 |
| 4.2.1 Espalhamento dinâmico da luz (DLS) .....                           | 23 |
| 4.2.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV) .....   | 25 |
| 4.2.3 Difração de raios-X de pó (DRX) .....                              | 30 |
| 4.2.4 Análise termogravimétrica (TGA) .....                              | 33 |
| 4.2.5 Luminescência .....                                                | 38 |
| 4.2.5.1 Luminescência do Tb-DKP sintetizado .....                        | 38 |
| Capítulo 5 – Conclusões e Perspectivas .....                             | 47 |

|                        |    |
|------------------------|----|
| 5.1 Conclusões .....   | 48 |
| 5.2 Perspectivas ..... | 48 |
| Referências .....      | 49 |
| Apêndices .....        | 58 |

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                                                                             |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 1:</b> Representação dos arranjos 1D, 2D e 3D dos polímeros de coordenação. ....                                                                                                                                  | 06 |
| <b>Figura 2:</b> Fluxograma hierárquico dos conceitos envolvidos nos polímeros de coordenação. ....                                                                                                                         | 07 |
| <b>Figura 3:</b> $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3$ (MOF-5). ....                                                                                                                                                          | 08 |
| <b>Figura 4:</b> Perfil espectral dos espectros de excitação e emissão dos íons $\text{Ln}^{3+}$ ( $\text{Tb}^{3+}$ , $\text{Dy}^{3+}$ , $\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Sm}^{3+}$ ). ....                                        | 10 |
| <b>Figura 5:</b> Estrutura do ácido 2,5-piperazinadiona-1,4-diacético. ....                                                                                                                                                 | 12 |
| <b>Figura 6:</b> Modos de coordenação do DKP de 1-5, encontrados em redes de coordenação sintetizadas com íons de lantanídeos. ....                                                                                         | 13 |
| <b>Figura 7:</b> Automontagem de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\text{X}6\text{H}_2\text{O}$ e 3,5-PDC, utilizando diferentes solventes em (8) – (11). ....                                                                       | 15 |
| <b>Figura 8:</b> Modo de coordenação de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2\text{X}4\text{H}_2\text{O}$ e o ácido binefil-tricarboxílico, sob diferente solventes em (3) – (5). ....                                                  | 15 |
| <b>Figura 9:</b> Instrumentação da síntese hidrotermal. ....                                                                                                                                                                | 18 |
| <b>Figura 9a:</b> Reator de teflon e capa metálica. ....                                                                                                                                                                    | 18 |
| <b>Figura 9b:</b> Mufla. ....                                                                                                                                                                                               | 18 |
| <b>Figura 10:</b> Fluxograma representativo da síntese do composto com íon lantanídeo. ....                                                                                                                                 | 19 |
| <b>Figura 11:</b> Imagem de emissão verde em compostos com íons térbio quando expostos a radiação UV. ....                                                                                                                  | 23 |
| <b>Figura 12:</b> Espectro de absorção na região do infravermelho do DKP. Em destaque, as bandas de absorção dos principais grupos funcionais presentes no ligante. ....                                                    | 25 |
| <b>Figura 13:</b> Espectro de absorção na região do infravermelho do composto $\text{Tb}(\text{DKP})(\text{Ox})\text{-A}$ . Em destaque, as bandas de absorção dos principais grupos funcionais presentes no composto. .... | 26 |
| <b>Figura 14:</b> Espectro de absorção na região do infravermelho do composto $\text{Tb}(\text{DKP})(\text{Ox})\text{-D}$ . Em destaque, as bandas de absorção dos principais grupos funcionais presentes no composto. .... | 27 |
| <b>Figura 15:</b> Espectro de absorção na região do infravermelho do composto $\text{Tb}(\text{DKP})(\text{Ox})\text{-E}$ . Em destaque, as bandas de absorção dos principais grupos funcionais presentes no composto. .... | 28 |

|                                                                                                                                                                                                                       |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 16:</b> Espectro de absorção na região do infravermelho do composto Tb-(DKP)(Ox)-M. Em destaque, as bandas de absorção dos principais grupos funcionais presentes no composto. ....                         | 29 |
| <b>Figura 17:</b> Difratoograma de sobreposição dos compostos Tb-(DKP)(Ox)-A, Tb-(DKP)(Ox)-D, Tb-(DKP)(Ox)-E e Tb-(DKP)(Ox)-M obtidos sob condições sovoltérmicas. ....                                               | 31 |
| <b>Figura 18:</b> Difratoograma dos compostos Tb-(DKP)(Ox) sintetizados, sob condições sovoltérmicas, sobreposto com o composto da literatura, $[\text{Dy}_2(\text{Ox})_2(\text{DKP})(\text{H}_2\text{O})_2]$ . ....  | 32 |
| <b>Figura 19:</b> Difratoograma dos compostos Tb-(DKP)(Ox) sintetizados, sob condições sovoltérmicas, sobreposto com o composto da literatura $[\text{La}(\text{Ox})_{0,5}(\text{DKP})(\text{H}_2\text{O})]$ . ....   | 33 |
| <b>Figura 20:</b> Curva Termogravimétrica em atmosfera inerte de $\text{N}_2$ do composto Tb-(DKP)(Ox)-A, sintetizado sob condição hidrotermal. ....                                                                  | 34 |
| <b>Figura 21:</b> Curva Termogravimétrica em atmosfera inerte de $\text{N}_2$ do composto Tb-(DKP)(Ox)-D, sintetizado sob condição hidrotermal. ....                                                                  | 35 |
| <b>Figura 22:</b> Curva Termogravimétrica em atmosfera inerte de $\text{N}_2$ do composto Tb-(DKP)(Ox)-E, sintetizado sob condição hidrotermal. ....                                                                  | 36 |
| <b>Figura 23:</b> Curva Termogravimétrica em atmosfera inerte de $\text{N}_2$ do composto Tb-(DKP)(Ox)-M, sintetizado sob condição hidrotermal. ....                                                                  | 37 |
| <b>Figura 24:</b> Espectro de excitação do Tb-(DKP)(Ox)-A, registrado no estado sólido, a temperatura, com emissão monitorada a partir da transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ em 545 nm. ....           | 39 |
| <b>Figura 25a:</b> Espectros de excitação do composto Tb-(DKP)(Ox)-D, registrado no estado sólido, a temperatura, com emissão monitorada a partir da transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (545 nm). .... | 40 |
| <b>Figura 25b:</b> Espectros de excitação do composto Tb-(DKP)(Ox)-E, registrado no estado sólido, a temperatura, com emissão monitorada a partir da transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (545 nm). .... | 40 |
| <b>Figura 25c:</b> Espectros de excitação do composto Tb-(DKP)(Ox)-M, registrado no estado sólido, a temperatura, com emissão monitorada a partir da transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (545 nm). .... | 41 |
| <b>Figura 26:</b> Espectro de emissão da luminescência do Tb-(DKP)(Ox)-A, no estado sólido, registrado a temperatura ambiente. ....                                                                                   | 42 |
| <b>Figura 27a:</b> Espectros de emissão do composto Tb-(DKP)(Ox)-D, registrado no estado sólido, a temperatura ambiente. ....                                                                                         | 43 |



|                                                                                                                                          |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 27b:</b> Espectros de emissão do composto Tb-(DKP)(Ox)-E, registrado no estado sólido, a temperatura ambiente. ....            | 43 |
| <b>Figura 27c:</b> Espectros de emissão do composto Tb-(DKP)(Ox)-M, registrado no estado sólido, a temperatura ambiente. ....            | 44 |
| <b>Figura A.1a:</b> Curva de decaimento de luminescência para o composto [Tb-(DKP)(Ox)-D], com emissão em, aproximadamente, 545 nm. .... | 58 |
| <b>Figura A.1b:</b> Curva de decaimento de luminescência para o composto [Tb-(DKP)(Ox)-E], com emissão em, aproximadamente, 545 nm. .... | 58 |
| <b>Figura A.1c:</b> Curva de decaimento de luminescência para o composto [Tb-(DKP)(Ox)-M], com emissão em, aproximadamente, 545 nm. .... | 59 |

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                                                                                                                             |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tabela 1</b> Reagentes e solventes utilizados. ....                                                                                                                                                      | 17 |
| <b>Tabela 2</b> Dados quantitativos obtidos a partir da média das amostras por DLS referentes ao valor do diâmetro hidrodinâmico da população (DH) e da polidispersividade (PdI). ....                      | 24 |
| <b>Tabela 3</b> Resumo dos principais sinais de estiramento do infravermelho do ligante e de cada complexo sintetizado. ....                                                                                | 30 |
| <b>Tabela 4</b> Intervalos de temperaturas e perdas de massa dos solventes e ligantes obtidos nas análises termogravimétricas dos compostos de íon térbio sintetizados em água, DMF, etanol e metanol ..... | 38 |
| <b>Tabela 5</b> Tempo de vida dos compostos obtidosdo nível emissor do íon térbio. ....                                                                                                                     | 45 |

## LISTA DE ESQUEMA

|                                                                                                               |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Esquema 1:</b> Reação esquemática da geração hidrotérmica do ácido 2,5-piperazinadiona-1,4-diacético. .... | 12 |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|

# **Capítulo 1**

## **Introdução e**

## **Objetivos**

## 1.1 INTRODUÇÃO

Os polímeros de coordenação (PC's) são compostos de coordenação que se repetem e que se estendem em uma, duas ou três dimensões. Ao se estenderem em três dimensões, gerando materiais porosos, são chamados de MOF's (*Metal-Organic Frameworks*), são estruturas que apresentam ligações entre o metal e o ligante [1]. É bem conhecido que a cristalização, estrutura e morfologia de MOF's dependem do centro metálico, do ligante e de vários parâmetros sintéticos, a exemplo do tipo de solvente.

Do ponto de vista histórico, o trabalho de Kinoshita e colaboradores em 1959 foi o primeiro a ser publicado acerca da classe de materiais porosos, que relata a síntese de um sólido de coordenação,  $\text{Cu}(\text{ADI})_2\text{NO}_3$ . [12] Trinta anos mais tarde, Hoskins e Robson publicaram o primeiro artigo que introduziu o conceito de estruturas poliméricas porosas baseadas em ligações covalentes metal-ligante. Dez anos passaram-se para que fosse evidenciada a prova da porosidade permanente para MOF's. [12]

Em meados dos anos 90, houve a publicação do trabalho de Omar e Yaghi que relatou a síntese da MOF-5, a partir desse estudo, as MOF's começaram a ganhar espaços nas linhas de pesquisas. Tal busca por novos materiais luminescentes a base de compostos de íons lantanídeos ( $\text{Ln}^{3+}$ ) tem se tornado objetivo principal de diversas pesquisas em diferentes áreas da ciência [2]. Isso deve-se às suas propriedades espectroscópicas intrínsecas, tais como: tempos-de-vida de emissão longos, bandas de emissão e absorção extremamente finas e espectros dominados por praticamente uma única banda, originando materiais que emitem cores puras [3,4]. Tais propriedades são bastantes vantajosas para diversas aplicações [5,6], devido as suas propriedades química e física.

Muitos artigos podem ser encontrados exemplificando as aplicações dessas redes metal-orgânicas, na adsorção, separação de gases, catálise, luminescência, sensores químicos, marcadores na área forense e entre outros. Dentre estas aplicações, a catálise e outras aplicações que envolvem processos adsortivos (carreadores de fármacos, separação, etc.) são as de maior destaque [7], sendo recente o estudo das aplicações das MOF's na luminescência.

É importante ressaltar que a morfologia, estrutura e cristalização das MOF's dependem dos blocos de construções, componentes orgânico e inorgânico, e de alguns parâmetros sintéticos, a exemplo do solvente. Dentre essas estruturas, os compostos contendo íons térbio trivalentes têm sido estudados por apresentarem uma alta luminescência de coloração verde, com transição eletrônica em  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$  (~545 nm), o que destaca a atenção dos pesquisadores para a introdução da síntese de MOF utilizando

como centro metálico o íon térbio nas linhas de pesquisas devido a grande variedade de aplicação para este íon, a exemplo da adsorção, marcadores na área forense, sensores químicos, armazenamento de gases e luminescência. No entanto, apesar da grande variedade de MOF's com estruturas cristalinas diferentes, os relatos sobre a variação de solventes com íon térbio trivalente são escassos. A seleção de solventes é um dos parâmetros mais importantes na síntese de MOF's, pois cada solvente tem um papel fundamental na natureza da ligação, na formação de diferentes estruturas e propriedades. Sendo assim, a presente dissertação tem o interesse em avaliar a utilização de solventes como influenciadores na síntese dos compostos de íons térbio e ácido 2,5-piperazinadiona-1,4-diácetico (DKP), o qual é um polímero de coordenação pouco explorado na literatura tanto para o térbio quanto para outros lantanídeos. Assim, espera-se que os compostos sintetizados apresentem uma nova topologia e exiba uma estrutura diferente dos compostos da literatura. Além disso, esse trabalho vem a contribuir com a inserção de novos polímeros de coordenação de térbio para comunidade científica.

## **1.2 OBJETIVOS**

### **1.2.1 OBJETIVO GERAL**

Investigar o efeito do solvente como influenciador na síntese e propriedades de novos polímeros de coordenação, contendo o íon térbio e o ácido 2,5-piperazinadiona-1,4-diácetico.

### **1.2.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS**

- Sintetizar o ligante ácido 2,5-piperazinadiona-1,4-diácetico (DKP) usando método hidrotermal;
- Estudar a influência do solvente (água, etanol, metanol e DMF) na reação entre o DKP e os íons térbio trivalente, usando o método hidro(solvo)térmico de síntese;
- Caracterizar os compostos obtidos por fotoluminescência, análise termogravimétrica (TGA), difração de raios-X de pó (DRX), espectroscopia de absorção no infravermelho (IV) e espalhamento dinâmico de luz (DLS);

# **Capítulo 2**

## **Fundamentação**

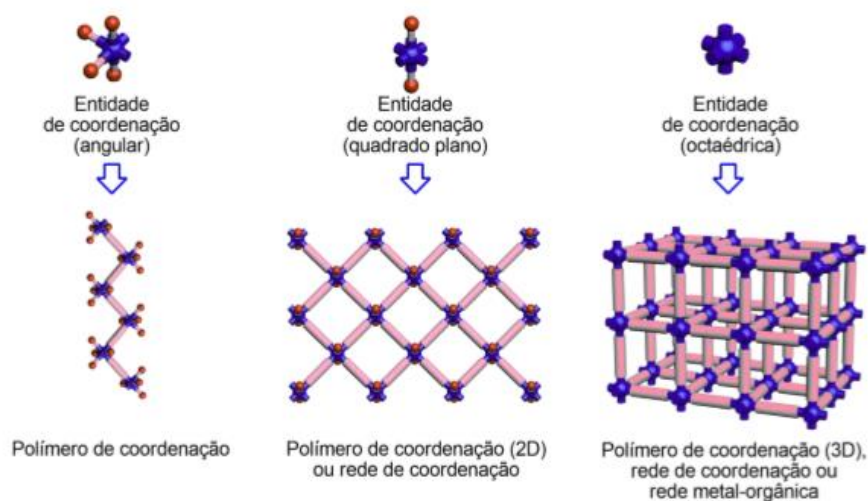
### **Teórica**



## 2.1 REDES DE COORDENAÇÃO

O conceito de polímero foi aplicado pela primeira vez por J.J. Berzelius em 1833 para descrever qualquer composto que pudesse ser constituído por múltiplas unidades de um bloco de construção e usado pela primeira vez em compostos de coordenação por Y. Shibata em 1916 para descrever dímeros e trímeros de  $\text{Co}^{2+}$  [8]. De acordo com as recomendações da IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada), polímeros de coordenação são compostos com entidades de coordenação que se repetem e que se estendem em uma, duas ou três dimensões [9] (Figura 1) gerando por fim arranjos tridimensionais regulares que vão depender da coordenação do ligante e das geometrias que o metal pode adotar. Estruturas com ligações que se estendem em três dimensões e gerando materiais porosos são denominadas MOF's (*Metal-Organic Frameworks*) [1].

**Figura 1.** Representação dos arranjos 1D, 2D e 3D dos polímeros de coordenação [10]. O ponto azul refere-se ao metal e o vermelho ao ligante.



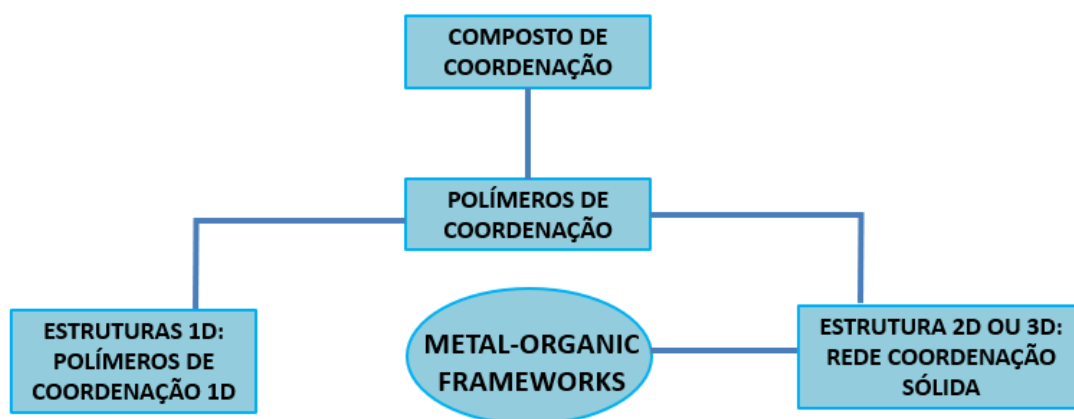
As estruturas 1D são geralmente em cadeia e as 2D apresentam estrutura lamelar e as principais forças que irão gerar o empacotamento final, nestes dois casos, são as intermoleculares, ou seja, ligações de hidrogênio ou dipolo-dipolo, por exemplo, juntamente com as ligações entre os metais e os ligantes [11]. Já os polímeros de coordenação 3D apresentam as ligações entre o metal e o ligante de forma ininterrupta nas três direções [12].

Os polímeros de coordenação 3D são formadas por ligantes orgânicos polidentados, com grupos coordenantes tais como ácido carboxílico, aminas e outros, e por metais de transição e/ou lantanídeos, podendo, ainda, as redes serem construídas por

agregados de metal-oxigênio, que são chamados de blocos de construção secundária, e ligantes orgânicos [10].

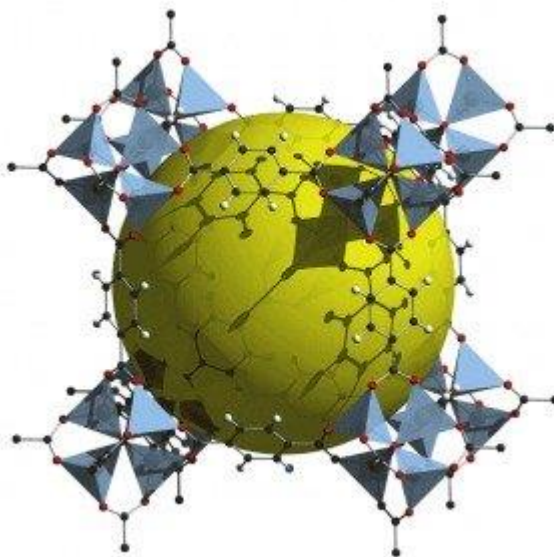
A partir de 2013, a Divisão de Química Inorgânica da IUPAC tem recomendado o uso da sigla MOF como “uma rede de coordenação com ligantes orgânicos contendo cavidades potencialmente vazias” [13,14]. A Figura 2 mostra um fluxograma hierárquico dos conceitos envolvidos nos polímeros de coordenação.

**Figura 2.** Fluxograma hierárquico dos conceitos envolvidos nos polímeros de coordenação. Adaptado de [15].



Para que um sólido seja classificado como MOF, o mesmo deve apresentar as seguintes características, segundo Campos (2014): i) estruturas robustas devido as ligações de coordenação bastante fortes; ii) unidade de ligação (ponte orgânica) que se encontrem disponíveis para modificações através da síntese orgânica; iii) sólidos com estrutura geometricamente bem definidas [16]. As MOF's consistem em uma classe de materiais porosos, cujo campo de pesquisa tem crescido muito rapidamente nas últimas duas décadas, particularmente após o trabalho de Omar Yaghi e coautores [17] sobre um composto de  $\text{Zn}^{2+}$  contendo 1,4-benzeno-dicarboxilato (tereftalato) como ligante, chamado MOF-5 (Figura 3) [18].

**Figura 3.**  $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3$  (MOF-5). O, vermelho; C, preto; H, hidrogênio. Os tetraedros representam a coordenação do BDC com o centro do Zn e a esfera amarela representa o volume do poro [19].



Do ponto de vista histórico, o primeiro trabalho acerca dessa classe de materiais porosos foi publicado por Kinoshita e colaboradores em 1959 [20], relatando a síntese de um sólido de coordenação construído a partir de interações covalentes entre íons  $\text{Cu(I)}$  tetraédricos e adiponitrila como ligante [18]. Trinta anos mais tarde, Hoskins e Robson publicaram o primeiro artigo no qual foi introduzido o conceito de estruturas poliméricas porosas baseadas em ligante coordenado ao centro metálico [21]. Usando o modelo *nod-and-spacer* proposto por Wells em 1978 [22], um sólido de coordenação 3D foi obtido, consistindo em centros tetraédricos ligados por unidades de construção lineares [18]. Dez anos se passaram antes que pudesse ter sido evidenciada a prova da porosidade permanente para MOF's [23]. O grupo de pesquisa, liderado pelo professor Omar Yaghi, preparou o composto de coordenação  $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3] \cdot (\text{DMF})_8(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})$  (Figura 3), onde BDC = 1,4-benzenodicarboxilato e DMF = *N,N'*-dimetilformamida [24], sendo a partir disso, que as MOF's começaram a serem introduzidas no universo acadêmico e obtendo um grande crescimento nas linhas de pesquisas, pois, os cientistas ao começarem a estudar, perceberam que as MOF's possuem propriedades físicas e químicas que as tornam vantajosas a serem utilizadas nas pesquisas.

As MOFs possuem um grande interesse no universo acadêmico pela sua alta cristalinidade, microporosidade permanente (em sua grande maioria), valores elevados de área superficial, baixa densidade, boas estabilidades térmicas e química [24,25], além da possibilidade de funcionalização de seus poros [18].

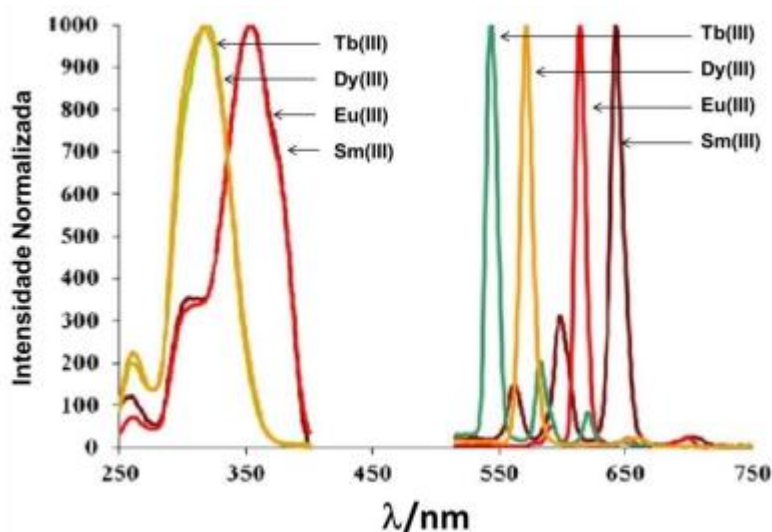
## 2.2 LANTANÍDEOS

A série dos lantanídeos (Ln) compreende os elementos químicos do cério (Ce) ao lutécio (Lu), com números atômicos de 58 ao 71, respectivamente, e ainda, representam as terras raras, elementos químicos com número atômico de 57 a 71, incluindo o escândio (Sc, Z = 21) e o ítrio (Y, Z = 39), cuja inclusão é justificada devido a semelhança das suas propriedades químicas com aquelas da série do lantânio [27].

Os elementos lantanídeos são caracterizados pelo sucessivo preenchimento da subcamada 4f, possuindo configurações eletrônicas  $[\text{Xe}]4f^N6s^2$  ou  $[\text{Xe}]4f^N6s^25d^1$  (para os elementos Gd e Yb) [28]. A forma trivalente desses íons, correspondem a forma mais estável [29, 30], sendo estes constituído por propriedades ópticas atraentes, originadas da configuração eletrônica  $[\text{Xe}]4f^N$ ,  $N=1-14$ ;  $\text{Ln}^{3+} = \text{Ce}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Lu}^{3+}$  [10]. No entanto, é possível que estes elementos atinjam outros estados de oxidação estáveis, como +2 (Sm, Eu e Yb) e +4 (Ce, Pr e Tb) [31]. Sua estabilidade frente aos outros estados não depende apenas da configuração eletrônica, mas também de um balanço entre as energias de ionização, reticular, de ligação e de solvatação para o caso de soluções [32,33].

Na série dos lantanídeos, os orbitais 4f são praticamente indisponíveis para a formação de ligação química e são suficientemente blindados pelas subcamadas 5s e 5p [34], as quais possuem uma maior extensão radial do que os orbitais 4f, protegendo-os de interações com o ambiente externo [28], sendo ligeiramente afetadas pelo ambiente químico ao redor do íon metálico central [30]. Este fato é comprovado quando se observa os espectros de absorção e emissão dos compostos  $\text{Ln}^{3+}$ , que tanto no estado sólido como em solução, exibem bandas extremamente finas oriundas das transições intraconfiguracionais-4f (Figura 4), facilitando a interpretação dos níveis de energias destes íons [35].

**Figura 4.** Perfil espectral dos espectros de excitação e emissão dos íons  $\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Sm}^{3+}$ ) [36].



Os íons lantanídeos são classificados como ácidos duros devido a sua elevada relação carga/raio e, conseqüentemente, possuem maiores afinidades por bases duras, como oxigênio e nitrogênio, segundo a teoria de Pearson [37]. Dentre os compostos de íons lantanídeos, os mais investigados são aqueles contendo os íons európio ( $\text{Eu}^{3+}$ ) e térbio ( $\text{Tb}^{3+}$ ), por serem excelentes emissores fortes, emitem uma coloração vermelha e verde, respectivamente, e seus espectros são geralmente dominados pelas bandas finas oriundas das transições  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  (~610 nm) e  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$  (~545 nm) [38].

Em 1999, Yaghi reportou a síntese da primeira LOF (*Lanthanide Organic Frameworks*), contendo íons  $\text{Tb}^{3+}$  e o ligante benzeno-1,4-dicarboxilato ( $\text{BDC}^{2-}$ ),  $\{[\text{Tb}(\text{BDC})(\text{NO}_3)] \times 2\text{DMF}\}_n$  [39]. De acordo com os dados obtidos por difração de raios-X de monocristal (SDRX), os íons  $\text{Tb}^{3+}$  estão ligados aos átomos de oxigênio provenientes dos grupos carboxilatos do ligante, resultando em uma rede polimérica 3-D e conferindo estabilidade térmica até 450 °C [40]. Ao ser colocado em água obtêm-se de forma irreversível outro material, o  $[\text{Tb}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{BDC})_3]_n$ , que possui uma estrutura estendida 1D [41].

Há um grande interesse, nos últimos tempos, na utilização de íons de lantanídeos trivalentes ( $\text{Ln}^{3+}$ ), principalmente os complexos envolvendo terras-raras trivalentes (Eu, Tb, Tm e Nd), para a realização da síntese das MOF's, devido às propriedades fotofísicas únicas desses íons metálicos. A maior parte das pesquisas nessa área está concentrada em íons lantanídeos que apresentam luminescência na região do visível ou no infravermelho próximo [42].

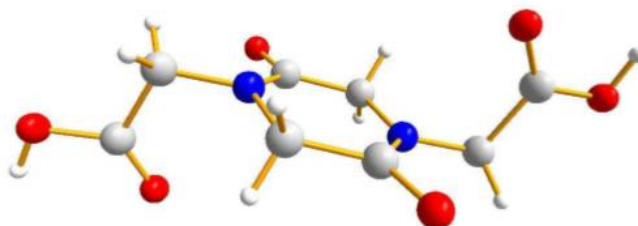
### 2.3 LIGANTE ÁCIDO 2,5-PIPERAZINADIONA-1,4-DIACÉTICO (DKP)

Em 2003, o grupo de Silva sintetizou o ácido 2,5-piperazinadiona-1,4-diacético, que é derivado do ácido iminodiacético e representado neste trabalho pela sigla DKP [43]. O procedimento iniciou a partir do aquecimento a 60°C do ácido iminodiacético, na presença de cloreto de níquel em uma mistura de etanol/água e em seguida, ocorreu a evaporação do solvente para cristalização do produto em um mês, com a presença de impurezas do catalisador [7]. Dentro desse contexto, Zheng e seus colaboradores sintetizaram o ácido 2,5-piperazinadiona-1,4-diacético *in situ* via método hidrotérmico [44], usando o ácido iminodiacético, ácido oxálico, ácido nítrico e o óxidos de lantanídeos como precursores para a formação do composto de redes de coordenação tridimensionais  $[Ln_2(Ox)_2(PDA)(H_2O)_2]_n$  ( $Ln = Dy, Ho, Er$  e  $Y$ ;  $ox = oxalato$ ). Os mesmos pesquisadores, ainda, obtiveram a condição ideal para a produção dos cristais do IDA, utilizando o método hidrotérmico, catalisado, apenas, pelo ácido oxálico, obtendo um rendimento reacional de 85% [44].

Atualmente, apenas os artigos [44-47] reportam redes de coordenação 3D contendo este ligante. Como supracitado, os primeiros a serem sintetizados foram os compostos  $[Ln_2(ox)_2(DKP)(H_2O)_2]_n$  ( $Ln = Dy, Ho, Er$  e  $Y$ ;  $ox = oxalato$ ) [43]. Embora eles apresentem fórmulas mínimas idênticas, todos apresentam estruturas distintas entre si, exceto os compostos de hólmio (Ho) e érbio (Er) que são isoestruturais [7]. Isto se deve aos modos de coordenação do ligante, que se diferenciam de um composto para o outro resultado da influência da contração lantanídica [48].

O ácido 2,5-piperazinadiona-1,4-diacético (DKP) é apresentado na Figura 5, derivado do ácido iminodiacético, sendo um ligante. Tal ácidos são encontrados na natureza como resultado da degradação de proteínas e de alguns antibióticos [49]. E ainda, eles têm sido usados como modelos para estudos de proteínas [43]. Esses compostos estão se destacando na área farmacológica, devido a suas aplicações como precursores para drogas antivirais [50] e agentes antitumorais [51].

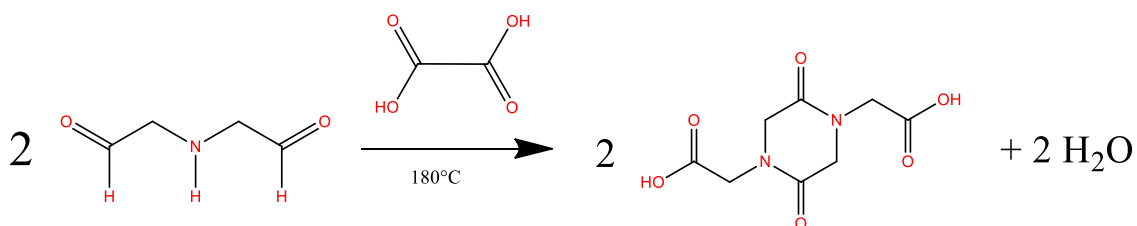
**Figura 5.** Estrutura do ácido 2,5-piperazinadiona-1,4-diacético. C, cinza; H, branco; O, vermelho; N, azul [48].



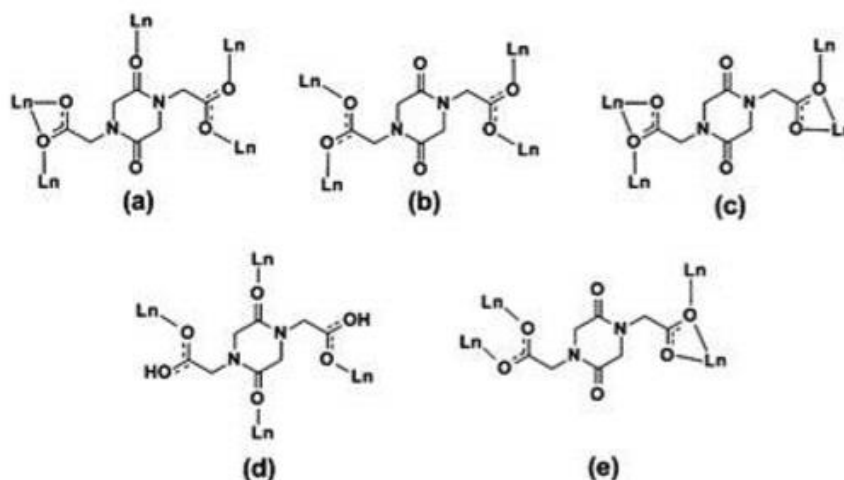
Este ligante orgânico é um dos menores derivados dipeptídicos cíclicos, é considerada uma estrutura privilegiada para o desenvolvimento de fármacos [55] e para estudos de química peptídica [56,57]. E ainda, sua característica estrutural colabora com seu potencial de montagem de polímeros de coordenação.

A dimerização do ácido iminodiacético ou de seus ésteres conduz naturalmente às 2,5-piperazinodionas *N*-substituídas, embora a síntese seja geralmente um processo de baixo rendimento [58,47,53], continua a ser um método importante para a preparação do composto [47]. Ou seja, o ácido iminodiacético é transformado em DKP, utilizando o ácido oxálico (Ox) como catalisador, sob condições hidrotérmicas, provocando a formação do ligante e a desidratação do IDA (Esquema 1). A Figura 6 abaixo ilustra alguns modos de coordenação do DKP relatados na literatura [45]

**Esquema 1.** Reação esquemática da geração hidrotérmica do ácido 2,5-piperazinadiona-1,4-diacético.



**Figura 6.** Modos de coordenação do DKP de 1 (a), 2 (b), 3 (c), 4 (d) e 5 (e), encontrados em redes de coordenação sintetizadas com íons de lantanídeos [45].



Uma série de polímeros de coordenação 3D de íons de lantanídeos foram sintetizados e caracterizados por Zhuang durante sua pesquisa, com base no ligante 2,5-piperazinadiona-1,4-diacético (DKP), sendo conhecido em seu trabalho pela sigla  $H_2PODC$  (Figura 7). Embora possuam a mesma fórmula  $[Ln(PODC)_{1,5}(H_2O)]_x nH_2O$  [ $Ln = La$  (1),  $n = 2$ ;  $Ln = Pr$  (2),  $n = 1$ ;  $Ln = Sm$  (3),  $n = 4$ ;  $Ln = Ho$  (4) e  $Er$  (5),  $n = 2$ ], exibem quatro estruturas moleculares distintas, revelando que a contração dos lantanídeos é de fundamental importância na montagem desses polímeros [45].

## 2.4 INFLUÊNCIA DO SOLVENTE NA SÍNTESE DOS POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO

É bem conhecido que a cristalização, estrutura e morfologia de PC's não dependem apenas dos blocos de construção (centro metálico e o ligante), mas também de parâmetros sintéticos como o tipo de solvente [52-54], valor do pH da mistura de reação [55-58], temperatura [59-61], concentração de reagentes [62], tempo [63,64], relação molar de materiais de partida [65-68], a presença de contra-íons [69-71] e pressão [72]. Estes parâmetros desempenham um efeito significativo sobre o mecanismo de formação desses compostos, podendo levar a diversas estruturas, dependendo do controle dos mesmos [73].

Na literatura é possível encontrar inúmeros estudos que relatam sínteses de redes metalorgânicas, utilizando as mais diversas metodologias de síntese, metais e ligantes [39]. Há trabalhos sobre a síntese dos PC's com íons térbio que variam alguns parâmetros



químicos e termodinâmicos, determinando, assim, a cristalização das estruturas orgânicas de metal, porém, não são encontrados ainda registros que relatam a variação de solventes em compostos de íons térbio.

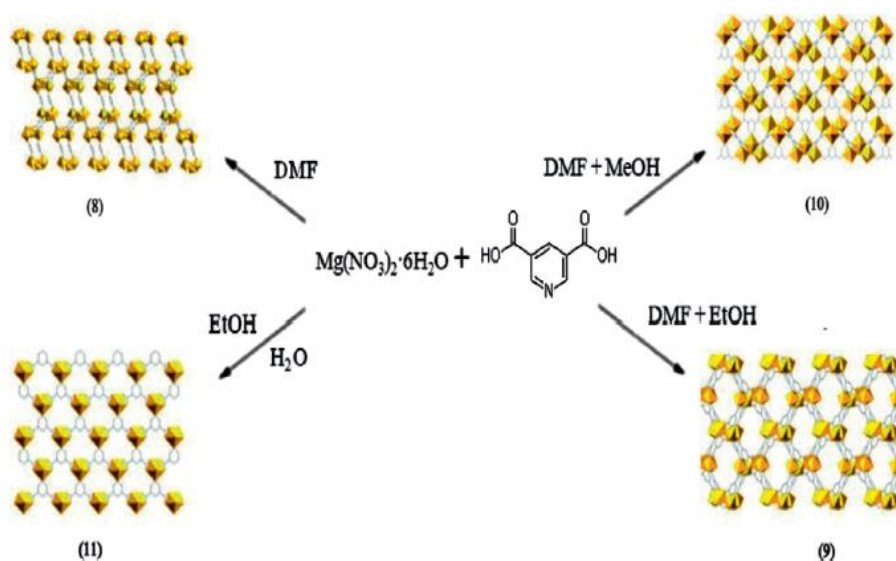
Em 2006, Israr e seus colaboradores, relataram o estudo da estrutura orgânica do metal Ni-BTC (BTC: 1,3,5-benzenotricarboxilato), testando diferentes misturas de solventes na sua síntese solvotérmica, como água/DMF, água/etanol e água/etanol/DMF [74].

A seleção de solventes, é um dos parâmetros importantes na síntese dos compostos metalorgânicos, pois cada solvente tem um papel influenciador na natureza da ligação e na formação de diferentes estruturas. [73]. Por exemplo, a extensão da desprotonação de compostos orgânicos ligados a carboxilas pode ser controlada através da variação de solventes, pelo fato de os solventes podem não ser incorporados nas MOF's quando sintetizados, logo, não confere um papel de agente direcionador no processo de crescimento do cristal [73].

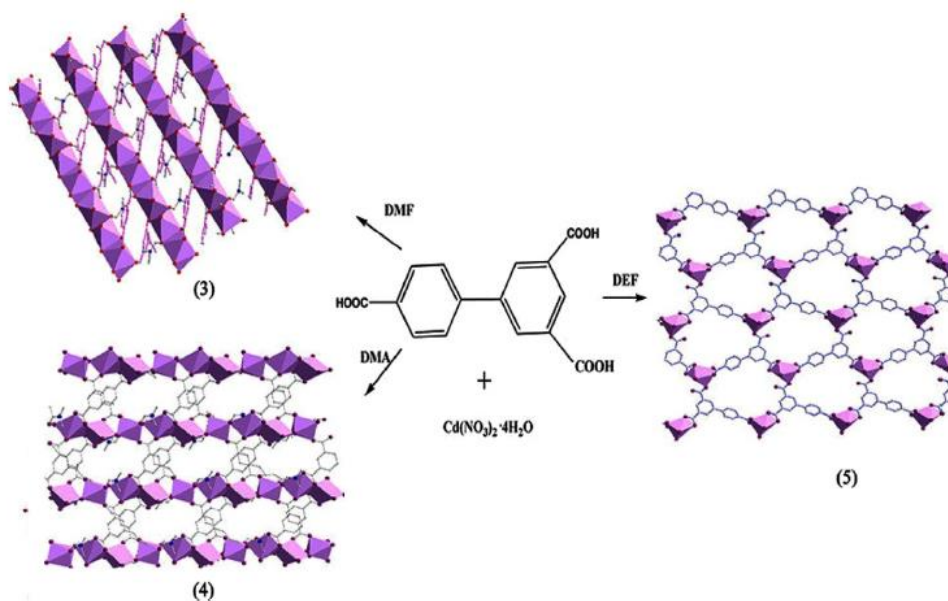
O efeito de diferentes solventes pode gerar novas estruturas com variados tamanhos de poros, forma e até mesmo conectividade, porque em algumas estruturas eles podem fazer parte da esfera de coordenação do íon, logo, os solventes se comportam, apenas, como agente direcionador durante o processo de automontagem [75,76,52].

O grupo de Paul M. Foster estudou a automontagem de  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  e 3,5-PDC, como mostra a Figura 7 [77], utilizando diferentes solventes, DMF, EtOH e  $H_2O$ , DMF/MeOH e DMF/EtOH, para elucidar o papel da seleção de solventes. E Junhua Lou e seus colaboradores estudaram a coordenação de  $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  e o ácido binefil-tricarboxílico [78], sob diferentes solventes em DMF, DMA e DEF, como mostra a Figura 8.

**Figura 7.** Automontagem de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e 3,5-PDC, utilizando diferentes solventes em (8) – (11).



**Figura 8.** Modo de coordenação de  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  e o ácido binefil-tricarboxílico, sob diferente solventes em (3) – (5).



Sendo assim, o surgimento do interesse em avaliar a utilização de solventes como influenciadores na síntese de compostos com íons térbio trivalente, esperando que os compostos sintetizados apresentem uma nova topologia e exibam estruturas cristalinas diferentes dos reportados da literatura

# **Capítulo 3**

## **Parte Experimental**

### 3.1 REAGENTES

Todos os reagentes e solventes (Tabela 1) utilizados foram obtidos comercialmente e não receberam tratamento prévio antes da utilização. O cloreto de térbio utilizado foi obtido a partir da reação do respectivo óxido com ácido clorídrico segundo descrito na literatura [79].

**Tabela 1.** Reagentes e solventes utilizados.

| COMPOSIÇÃO               |                                                | PROCEDÊNCIA   | PUREZA       |
|--------------------------|------------------------------------------------|---------------|--------------|
| INORGÂNICO               |                                                |               |              |
| Óxido de Térbio          | Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>                 | Sigma-Aldrich | 99%          |
| ORGÂNICOS                |                                                |               |              |
| Ácido iminodiacético     | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O <sub>4</sub> N | Sigma-Aldrich | 98%          |
| Ácido oxálico            | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>   | Dinâmica      | 99,9%        |
| SOLVENTES                |                                                |               |              |
| Água deionizada          | H <sub>2</sub> O                               | ---           | ---          |
| Metanol                  | CH <sub>4</sub> O                              | Dinâmica      | PA           |
| Álcool etílico hidratado | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O                | Dinâmica      | 96%          |
| Dimetilformamida         | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO               | Vetec         | Grau HPLC/UV |
| BASE/ÁCIDO               |                                                |               |              |
| Hidróxido de sódio       | NaOH                                           | Dinâmica      | 97%          |
| Ácido Clorídrico         | HCl                                            | Dinâmica      | 37%          |

### 3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para os experimentos envolvendo a síntese dos compostos de coordenação de térbio, foi utilizado como base a parte experimental de Chen *et al*, a partir do processo hidro/sovoltérmico, utilizando como solvente a água, etanol, DMF e metanol. Em relação aos compostos de íon térbio obtidos, iremos usar as siglas: [Tb-(DKP)(Ox)-A] para indicar o composto sintetizado em água, [Tb-(DKP)(Ox)-D] para o sintetizado em DMF, [Tb-(DKP)(Ox)-M] para o sintetizado em metanol e [Tb-(DKP)(Ox)-E] para o sintetizado em etanol.

#### 3.2.1 SÍNTESE DO ÁCIDO 2,5-PIPERAZINADIONA-1,4-DIACÉTICO (DKP)

Uma mistura de ácido iminodiático (2 mmol, 273 mg), ácido oxálico (2 mmol, 123 mg) e 12 mL de água deionizada foi adicionada em um recipiente de teflon de 23 mL

(Figura 9a). O sistema foi selado em uma capa metálica e aquecido na mufla (Figura 9b) à 180 °C por 120 horas. Após esse período, a reação foi resfriada naturalmente até a temperatura ambiente, sendo transferida para um béquer e deixada em repouso até a formação dos cristais.



**Figura 9.** Instrumentação da síntese hidrotermal. (a) Reator de teflon e capa metálica e (b) Mufla.

### 3.2.2 SÍNTESE DOS POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO

#### a) ROTA DE SÍNTESE DO COMPOSTO Tb-(DKP)(Ox)-A

Uma mistura de DKP (2 mmol, 123 mg), ácido oxálico (0,25 mmol, 30 mg), hidróxido de sódio (0,25 mmol, 18 mg), cloreto de térbio (0,5 mmol, 189 mg),  $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , e 12 mL de água deionizada foi adicionada em um recipiente de teflon. O sistema foi selado em uma capa metálica e aquecido na mufla à 150 °C por 72 horas. Após esse período, a reação foi resfriada naturalmente até a temperatura ambiente, sendo transferida para um béquer e deixada em repouso até a formação dos cristais. Após isso, o produto é filtrado, lavado com etanol e DMF, e secado à 60°C na estufa.

#### b) ROTA DE SÍNTESE DO COMPOSTO Tb-(DKP)(Ox)-M

Uma mistura de DKP (2 mmol, 123 mg), ácido oxálico (0,25 mmol, 30 mg), hidróxido de sódio (0,25 mmol, 18 mg), cloreto de térbio (0,5 mmol, 189 mg),  $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , e 12 mL de metanol foi adicionada em um recipiente de teflon. O sistema foi selado em uma capa metálica e aquecido na mufla à 150 °C por 72 horas. Após esse período, a reação foi resfriada naturalmente até a temperatura ambiente, sendo transferida

para um béquer e deixada em repouso até a formação dos cristais. Após isso, o produto é filtrado, lavado com DMF e etanol, e secado à 60°C na estufa.

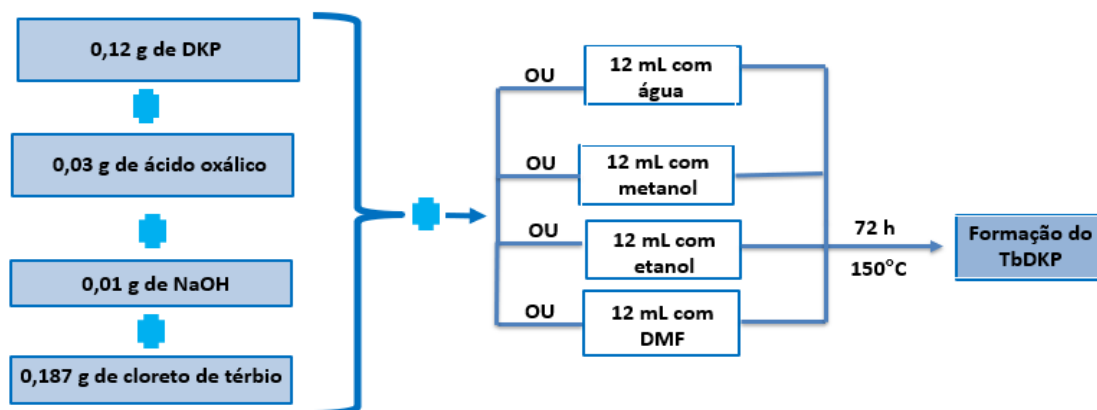
### c) ROTA DE SÍNTESE DO COMPOSTO Tb-(DKP)(Ox)-D

Uma mistura de DKP (2 mmol, 123 mg), ácido oxálico (0,25 mmol, 30 mg), hidróxido de sódio (0,25 mmol, 18 mg), cloreto de térbio (0,5 mmol, 189 mg),  $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , e 12 mL de DMF foi adicionada em um recipiente de teflon. O sistema foi selado em uma capa metálica e aquecido na mufla à 150 °C por 72 horas. Após esse período, a reação foi resfriada naturalmente até a temperatura ambiente, sendo transferida para um béquer e deixada em repouso até a formação dos cristais. Após isso, o produto é filtrado, lavado com DMF e etanol, e secado à 60°C na estufa.

### d) ROTA DE SÍNTESE DO COMPOSTO Tb-(DKP)(Ox)-E

Uma mistura de DKP (2 mmol, 123 mg), ácido oxálico (0,25 mmol, 30 mg), hidróxido de sódio (0,25 mmol, 18 mg), cloreto de térbio (0,5 mmol, 189 mg),  $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , e 12 mL etanol hidratado (96%) foi adicionada em um recipiente de teflon. O sistema foi selado em uma capa metálica e aquecido na mufla à 150 °C por 72 horas. Após esse período, a reação foi resfriada naturalmente até a temperatura ambiente, sendo transferida para um béquer e deixada em repouso até a formação dos cristais. Após isso, o produto é filtrado, lavado com DMF e etanol, e secado à 60°C na estufa. A Figura 10 apresenta um resumo sistemático das rotas de sínteses descritas acima.

**Figura 10.** Fluxograma representativo da síntese do composto com íon lantanídeo.



### **3.3 CARACTERIZAÇÃO**

#### **3.3.1 ESPALHAMENTO DINÂMICO DA LUZ (DLS)**

As medidas foram realizadas no Laboratório de Compostos Híbridos, Interfaces e Colóides localizado no Departamento de Química Fundamental da UFPE. As amostras foram suspensas em água e analisadas em triplicata pelo equipamento NanoBrook Omni da Brookhaven, utilizando um laser de diodo de 640 nm incidido em um ângulo de espalhamento de 90° em relação à amostra.

#### **3.3.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IV)**

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro Shimadzu, modelo IR Prestige-21, pertencente ao Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) do Departamento de Química da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), entre 4000 – 400  $\text{cm}^{-1}$ , usando pastilha de KBr.

#### **3.3.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DE PÓ (DRX)**

Os dados do padrão de difração de pó foram coletados no Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), utilizando um difratômetro de raios-X da Bruker, modelo D8 Advance, com fonte de cobre ( $K\alpha = 1,54 \text{ \AA}$ ), com passo de 0,02°, com um tempo de aquisição de 1 segundo e uma janela angular ( $2\theta$ ) de 5-50°.

#### **3.3.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)**

As curvas termogravimétricas (TGA) das amostras sintetizadas foram realizadas no Laboratório de Composto de Coordenação e Química de Superfície (LCCQS), obtidas por um analisador termogravimétrico da Shimadzu, modelo TGA 60/60H, utilizando uma porta amostra de alumina, fluxo de 50 mL/min de  $\text{N}_2$  com taxa de aquecimento de 10 °C/min até 900 °C.

### 3.3.5 ESPECTROSCOPIA DE LUMINESCÊNCIA

Os espectros de luminescência foram feitos no Laboratório de Terras Raras (BSTR) do Departamento de Química Fundamental da UFPE. As medidas na região do visível foram realizadas no fluorímetro Horiba Jobin Yvon modelo Fluorolog-3, equipado com um monocromador, modelo FL-1039/40, com uma fonte de excitação uma lâmpada de Xenônio 450 W e uma fotomultiplicadora R928P. O espectro de excitação dos compostos Tb-DKP em água, *N,N*-dimetilformamida, etanol e metanol, foram registrados a temperatura ambiente, no intervalo de 250 a 500 nm, com emissão monitorada a partir da transição  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  (aproximadamente 545 nm). Os espectros foram monitorados no intervalo espectral de 400 a 700 nm, sob excitação na transição  $^7F_6 \rightarrow ^5L_{10}$ , em aproximadamente 370 nm. Os dados espectrais de excitação e emissão foram obtidos utilizando fenda de excitação e emissão de 2 mm, incremento de 0,5 nm, com um tempo de aquisição de 2,5 s. As curvas de decaimento foram registradas em temperatura ambiente, monitorando-se a excitação em 370 nm e a emissão em 545 nm.



# **Capítulo 4**

## **Resultados e**

## **Discussão**

## 4.1 SOBRE AS SÍNTESES REALIZADAS

Os compostos contendo íons térbio trivalentes têm sido estudados por apresentarem uma alta luminescência de coloração verde, que pode ser observada quando expomos os compostos a radiação UV, onde observamos a emissão da cor verde, típico do íon térbio. [7] A partir disso, expomos as amostras a radiação UV, observando a emissão de uma coloração verde, confirmando a presença dos íons térbio na estrutura química dos compostos sintetizados (Figura 11).

**Figura 11** Emissão dos PCs Tb-(DKP)(Ox)-A, Tb-(DKP)(Ox)-D, Tb-(DKP)(Ox)-E e Tb-(DKP)(Ox)-M, expostos a radiação UV ( $\lambda = 365$  nm).



Após a obtenção dos cristais, lavamo-os com etanol e DMF, e secados a 60°C na estufa, para serem acondicionados para as caracterizações, onde foram realizadas as análises de difração de raio-X de pó, espectroscopia de absorção na região do vermelho, análise termogravimétrica e luminescência. Os compostos são insolúveis em água, etanol e DMF, outros testes de solubilidade dos compostos sintetizados serão realizados em metanol e tolueno.

## 4.2 CARACTERIZAÇÕES

### 4.2.1 ESPALHAMENTO DINÂMICO DA LUZ (DLS)

O espalhamento dinâmico da luz (DLS) permite determinar o diâmetro hidrodinâmico (DH) e o índice de polidispersividade (PDI) das partículas em suspensão pelo espalhamento de luz decorrido do movimento Browniano [80]. O DH é um dado que

pode ser estimado quando comparado com as técnicas microscopia que medem o diâmetro das partículas. O PDI se refere à variedade do tamanho da amostra relativo à sua distribuição por intensidade [81]. Esse valor varia de 0 a 1 e, quanto menor, mais monodispersa e, conseqüentemente, menos heterogênea é a amostra [80].

Os dados quantitativos dos compostos obtidos, realizados em triplicatas, foram apresentados como a média dos valores do diâmetro hidrodinâmico e da polidispersividade, como mostrado na Tabela 2.

**Tabela 2.** Dados quantitativos obtidos a partir da média das amostras triplicadas por DLS referentes ao valor do diâmetro hidrodinâmico da população (DH) e da polidispersividade (PDI).

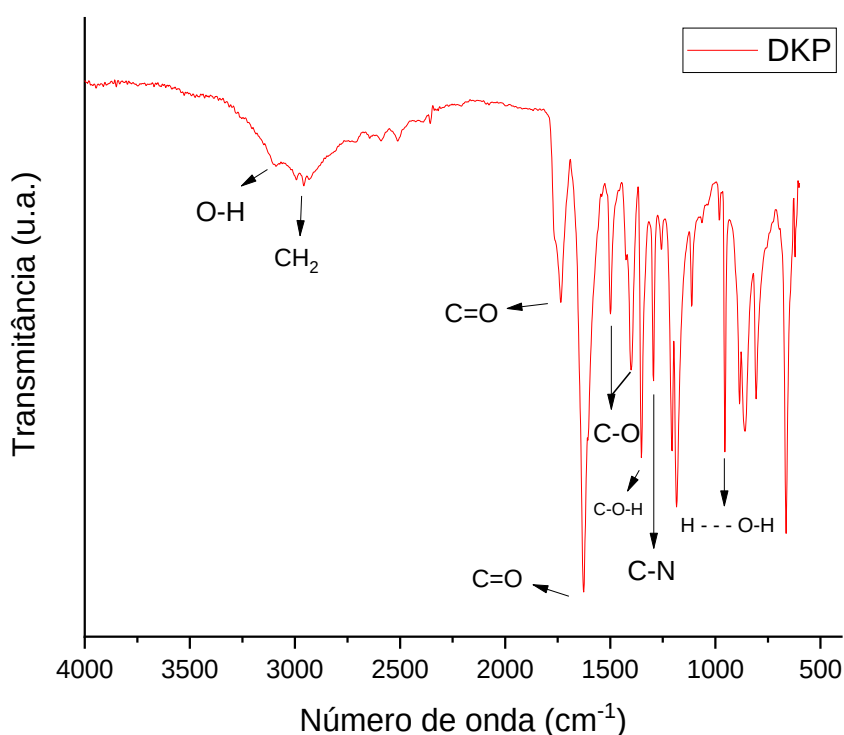
| AMOSTRA        | DIÂMETRO<br>HIDRODINÂMICO<br>( $\mu\text{m}$ ) | POLIDISPERSIVIDADE |
|----------------|------------------------------------------------|--------------------|
| Tb-(DKP)(Ox)-A | 0,512                                          | 0,261              |
| Tb-(DKP)(Ox)-D | 1,154                                          | 0,275              |
| Tb-(DKP)(Ox)-E | 0,478                                          | 0,256              |
| Tb-(DKP)(Ox)-M | 1,446                                          | 0,399              |

A partir dos dados obtidos, reparou-se que os complexos sintetizados ficaram entre 0-1, então, todas as amostras estão monodispersas e estáveis. Notou-se também que, Tb-(DKP)(Ox)-E apresentou-se com o menor diâmetro hidrodinâmico, com uma população de 478,26 nm quando comparado com os demais complexos sintetizados. E ainda, destaca-se que todos os complexos do trabalho têm o tamanho da partícula em torno de 1  $\mu\text{m}$ , o que faz com que essa a técnica de DLS seja adequada para a caracterização dos compostos, segundo Malvern [81]. A análise comparativa desses dados não pode ser realizada, pelo fato de não existir na literatura nenhum relato que possa comprovar os resultados que obtivemos com o DKP e o íon de térbio trivalente nessa pesquisa. E o uso de diferentes solventes afetou no tamanho dos PC's e interferiu no processo de crescimento e nucleação.

#### 4.2.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IV)

O ligante cristaliza na forma de blocos incolores com rendimento 65% [44]. O espectro de absorção no infravermelho do DKP, Figura 12, apresenta as principais bandas de absorção referentes aos grupos funcionais presentes em sua estrutura.

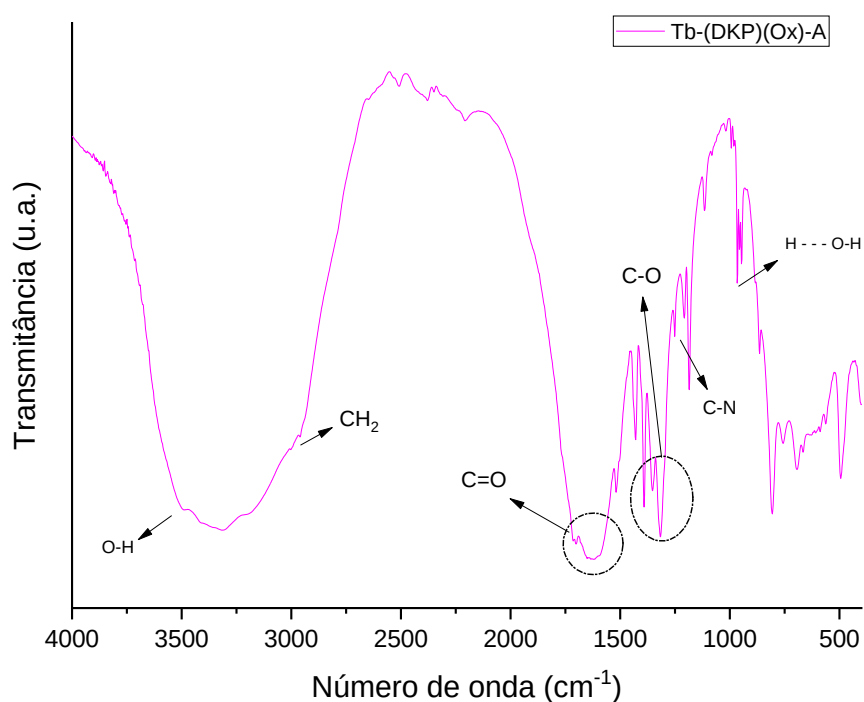
**Figura 12.** Espectro de absorção na região do infravermelho do DKP. Em destaque, as bandas de absorção dos principais grupos funcionais presentes no ligante.



As bandas em 3090 cm<sup>-1</sup>, característica de deformação axial assimétrica do grupo O-H dos dímeros dos ácidos carboxílicos, aproximadamente, sobrepostas pelas bandas de deformação axial C-H em 3200 cm<sup>-1</sup>. O grupo carboxila, ainda é responsável pelo sinal do duplete C-O em 1425/1400 cm<sup>-1</sup>, e em 955 cm<sup>-1</sup> tem-se um pico referente as ligações de hidrogênio (H - - -O-H) intermoleculares presentes no sólido, em que estão numa banda de baixa intensidade. Em 1736 e 1626 cm<sup>-1</sup> as bandas referentes ao estiramento assimétrico da ligação C=O, respectivamente, do carboxilato e da amida, tendo a banda de maior intensidade nesta última frequência. Observamos ainda em 1295 cm<sup>-1</sup> o sinal relacionado ao estiramento assimétrico da ligação C-N e o sinal da deformação angular no plano da ligação C-O-H em 1352 cm<sup>-1</sup>. Todos os sinais estão de acordo com o que

consta na literatura [82]. No espectro de absorção na região do infravermelho do composto Tb-(DKP)(Ox)-A (Figura 13) notamos que a existência de um descolamento na frequência dos grupos funcionais, oriundos da coordenação com os íons metálicos, indicando que a estrutura química do ligante não foi alterada com a formação da rede de coordenação. As bandas em 1715, 1701 e 1651  $\text{cm}^{-1}$ , no espectro de absorção do Tb-(DKP)(Ox)-A, são características do estiramento assimétrico e simétrico da ligação  $\text{COO}^-$ , referentes ao grupo, amida, e carboxilato do DKP e do ácido oxálico, respectivamente, enquanto no espectro de absorção do infravermelho do DKP esta mesma banda é em torno de 1626 e 1736  $\text{cm}^{-1}$ . Essa correlação de frequência com o grupo está de acordo com o que é reportado na literatura [83].

**Figura 13.** Espectro de absorção na região do infravermelho do composto Tb-(DKP)(Ox)-A. Em destaque, as bandas de absorção dos principais grupos funcionais presentes no composto.

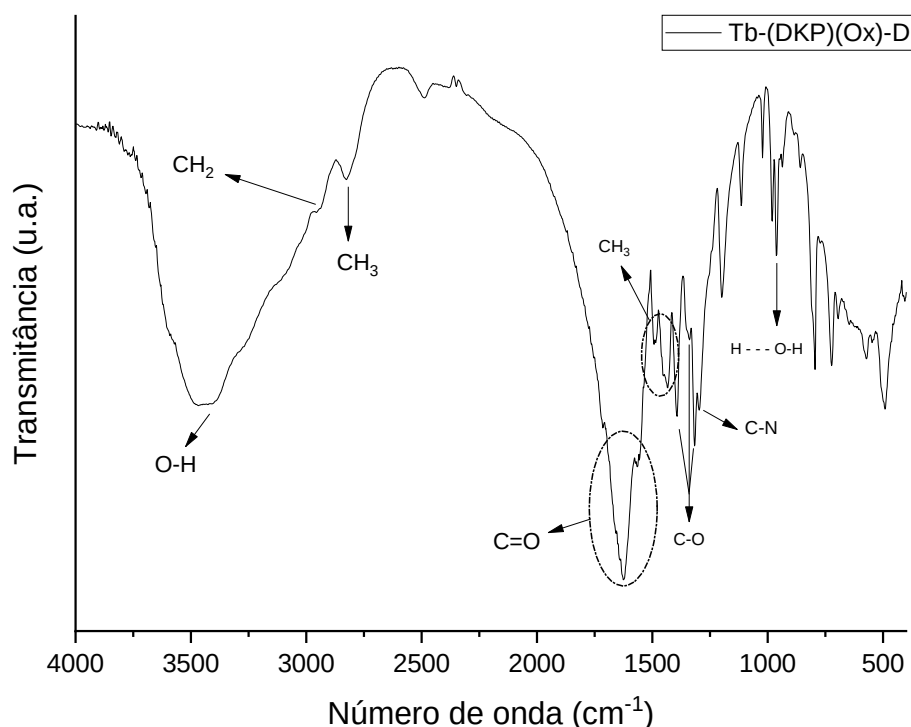


Outra indicação da presença do ligante são as bandas de absorção em 1352 e 1315  $\text{cm}^{-1}$  referentes ao estiramento C-O presentes no DKP e nota-se, ainda, um pico em 1391  $\text{cm}^{-1}$  do grupo referente ao ácido oxálico. Também averiguamos a existência de uma banda em 1252  $\text{cm}^{-1}$  que é referente ao estiramento C-N e a banda em 2961  $\text{cm}^{-1}$  do estiramento do grupo  $\text{CH}_2$ .

A banda por volta de  $3489\text{ cm}^{-1}$  é referente ao estiramento da ligação O-H, podendo ser atribuída para a mudança do perfil desta banda a presença de moléculas de água na estrutura cristalina, solvente utilizado na reação.

No espectro de absorção na região do infravermelho do composto Tb-(DKP)(Ox)-D (Figura 14) é possível observar que houve a preservação da estrutura do ligante durante o processo de síntese. As bandas em  $1715$ ,  $1624$ ,  $1564$  e  $1555\text{ cm}^{-1}$  são características do estiramento da ligação C=O.

**Figura 14.** Espectro de absorção na região do infravermelho do composto Tb-(DKP)(Ox)-D. Em destaque, as bandas de absorção dos principais grupos funcionais presentes no composto.

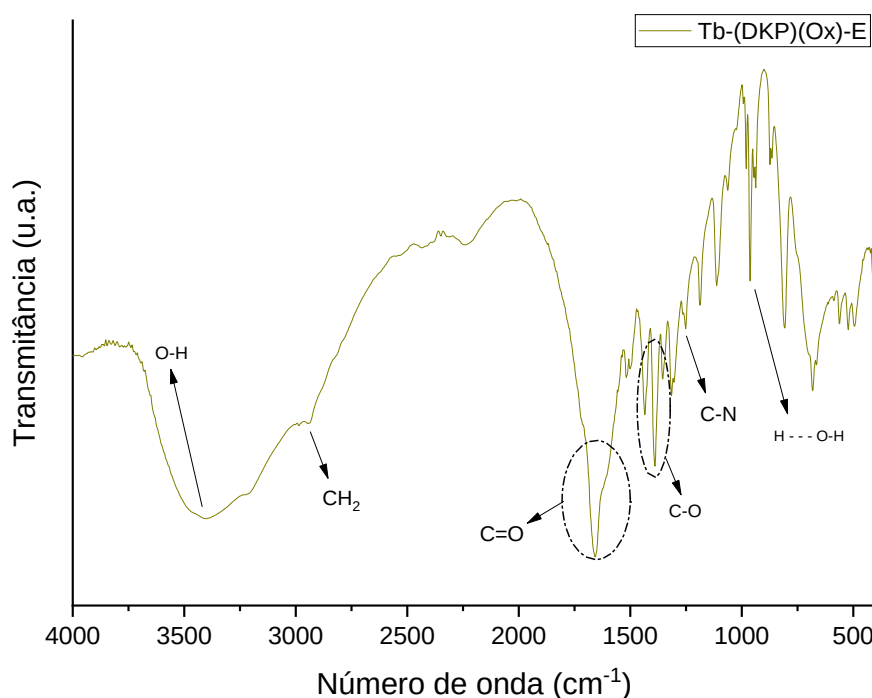


Observamos em  $1393$ ,  $1338$  e  $1317\text{ cm}^{-1}$  bandas de absorção referentes ao estiramento da ligação C-O do ligante. Também notamos a existência de uma banda em  $2954\text{ cm}^{-1}$  que é referente ao estiramento do grupo CH<sub>2</sub> e em  $3470\text{ cm}^{-1}$  do estiramento da ligação O-H. A banda em  $1298\text{ cm}^{-1}$  é referente ao estiramento C-N do ligante, em relação a ligação C-N do solvente, não podemos ver a banda por ela ser muito pequena ou pode, até mesmo, está sobreposta com a banda do ligante.

Já representado a presença do DMF na estrutura dos cristais, nota-se que há uma banda em  $2824\text{ cm}^{-1}$  do estiramento dos grupos  $\text{CH}_3$  e ainda em  $1493$  e  $1435\text{ cm}^{-1}$  da deformação angular simétrica e assimétrica, respectivamente, dos grupos metila.

A Figura 15 mostra no espectro de absorção na região do infravermelho do composto  $\text{Tb}-(\text{DKP})(\text{Ox})-\text{E}$ , as principais bandas de absorção referentes aos grupos funcionais presentes em sua estrutura, confirmando a preservação da estrutura do ligante durante a formação do composto.

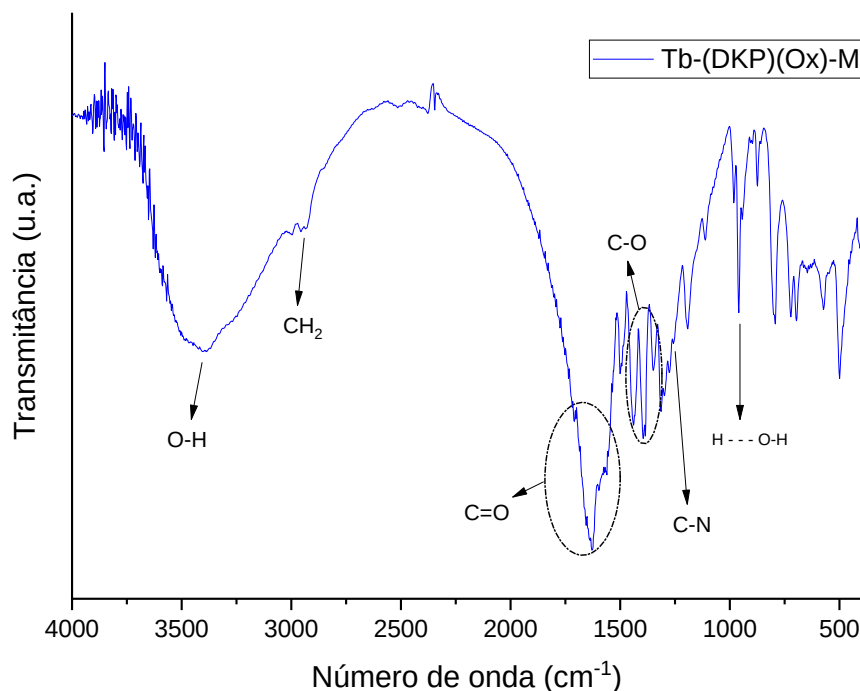
**Figura 15.** Espectro de absorção na região do infravermelho do composto  $\text{Tb}-(\text{DKP})(\text{Ox})-\text{E}$ . Em destaque, as bandas de absorção dos principais grupos funcionais presentes no composto.



A banda em  $3412\text{ cm}^{-1}$  é característica da deformação axial do grupo O-H dos dímeros dos ácidos carboxílicos e em  $2941\text{ cm}^{-1}$  do estiramento do grupo  $\text{CH}_2$ . Também notamos que os sinais do grupo carboxila (C-O) são em  $1436$ ,  $1390$  e  $1355\text{ cm}^{-1}$ , e em  $962\text{ cm}^{-1}$  tem-se um pico referente as ligações de hidrogênio ( $\text{H}---\text{O}-\text{H}$ ). Observamos ainda, os sinais em  $1713$ ,  $1657$  e  $1618\text{ cm}^{-1}$  referentes as ligações dos carboxilatos ( $\text{COO}^-$ ) e em  $1252\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento C-N.

No espectro de absorção na região do infravermelho do composto  $\text{Tb}-(\text{DKP})(\text{Ox})-\text{M}$  (Figura 16), observamos os sinais do DKP em  $1655$ ,  $1628$  e  $1597\text{ cm}^{-1}$  referentes as ligações C=O e a banda e,  $1257\text{ cm}^{-1}$  que é referente ao estiramento C-N.

**Figura 16.** Espectro de absorção na região do infravermelho do composto Tb-(DKP)(Ox)-M. Em destaque, as bandas de absorção dos principais grupos funcionais presentes no composto.



Notamos ainda, uma banda em 3393 cm<sup>-1</sup> característica de deformação axial do grupo O-H dos dímeros dos ácidos carboxílicos e em 2955 cm<sup>-1</sup> ao estiramento do grupo CH<sub>2</sub>. Também, podemos encontrar os sinais responsáveis pelo grupo carboxila (C-O) em 1439, 1395 e 1348 cm<sup>-1</sup>, e em 959 cm<sup>-1</sup> tem-se um pico referente as ligações de hidrogênio (H - - O-H).

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos de térbio sobreposto com o ligante, apresentam os picos e bandas esperadas, correspondentes com os grupos funcionais do ligante, indicando que a estrutura do mesmo não foi alterada com a formação da rede de coordenação, ocorrendo, apenas, um descolamento na frequência dos grupos funcionais, oriundos da coordenação com os íons metálicos. A Tabela 3 mostra um resumo dos principais sinais do infravermelho do ligante e dos compostos sintetizados em água, DMF, etanol e metanol.



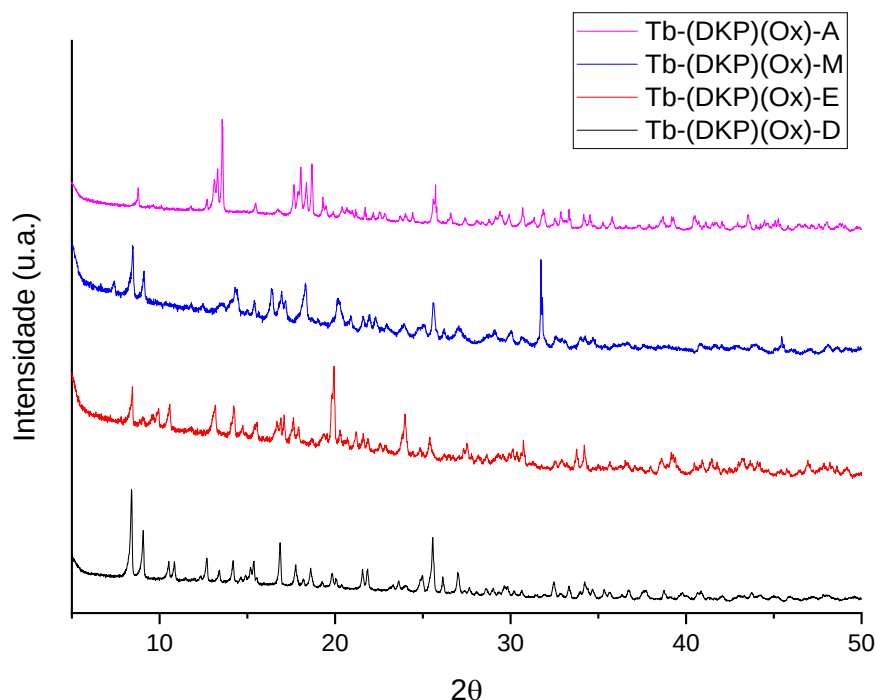
**Tabela 3.** Resumo dos principais sinais de estiramentos do infravermelho do ligante e de cada complexo sintetizado.

| AMOSTRA        | ESTIRAMENTO<br>(cm <sup>-1</sup> ) | O-H  | C=O                          | C-O                  | C-N  |
|----------------|------------------------------------|------|------------------------------|----------------------|------|
| DKP            |                                    | 3090 | 1736<br>1626                 | 1425<br>1400         | 1295 |
| Tb-(DKP)(Ox)-A |                                    | 3489 | 1715<br>1701<br>1651         | 1352<br>1315         | 1252 |
| Tb-(DKP)(Ox)-D |                                    | 3470 | 1715<br>1624<br>1564<br>1555 | 1393<br>1338<br>1355 | 1298 |
| Tb-(DKP)(Ox)-E |                                    | 3412 | 1713<br>1657<br>1618         | 1436<br>1390<br>1348 | 1252 |
| Tb-(DKP)(Ox)-M |                                    | 3393 | 1655<br>1628<br>1597         | 1439<br>1395<br>1348 | 1257 |

#### 4.2.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X DE PÓ (DRX)

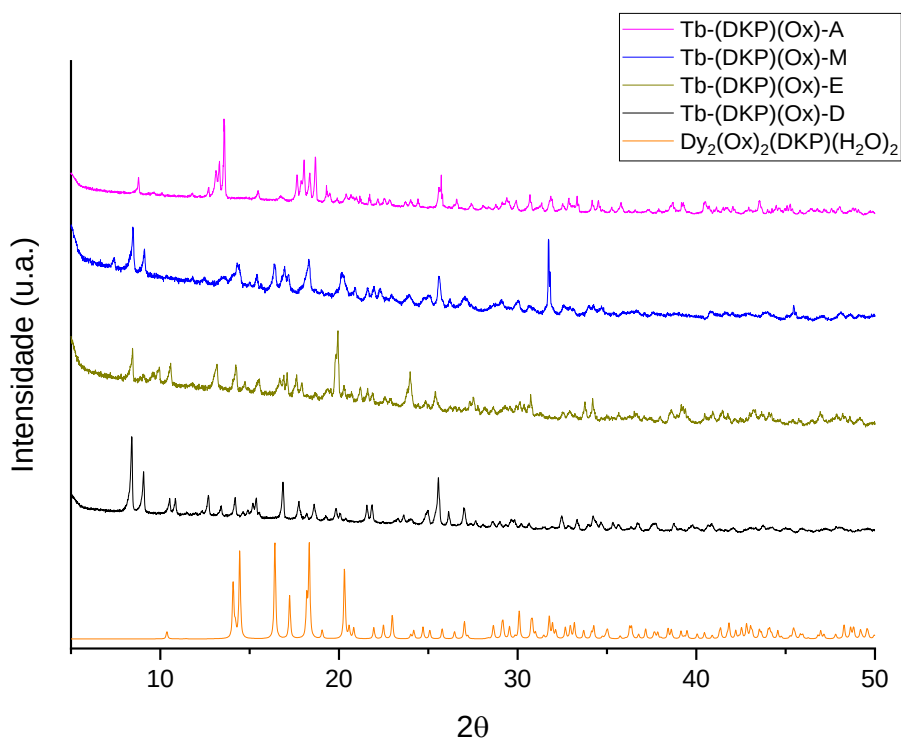
Os padrões de difrações experimentais foram comparados entre si, Figura 17, sendo possível observar que eles não se sobrepõem pela comparação realizada através das distâncias e intensidades das linhas de difração, mostrando, assim, que os complexos analisados não possuem a mesma estrutura cristalina.

**Figura 17.** Difratoograma de sobreposição dos compostos Tb-(DKP)(Ox)-A, Tb-(DKP)(Ox)-D, Tb-(DKP)(Ox)-E e Tb-(DKP)(Ox)-M obtidos sob condições sovoltérmicas.



As amostras sintetizadas foram submetidas à difração de raio-X de pó (DRX), com a finalidade de verificar comparativamente o difratograma dos compostos obtidos com os seus similares da literatura,  $[\text{Ln}_2(\text{Ox})_2(\text{DKP})(\text{H}_2\text{O})_2]$ , onde  $\text{L} = \text{Dy}$ ,  $\text{Ho}$ ,  $\text{Er}$ ,  $\text{Yb}$  [47], e  $[\text{La}(\text{Ox})_{0,5}(\text{DKP})(\text{H}_2\text{O})]$  [46], no intuito de averiguar se há a formação de estruturas cristalinas iguais aos já existentes. A Figura 18 mostra a sobreposição do composto de térbio com o  $[\text{Dy}_2(\text{Ox})_2(\text{DKP})(\text{H}_2\text{O})_2]$ .

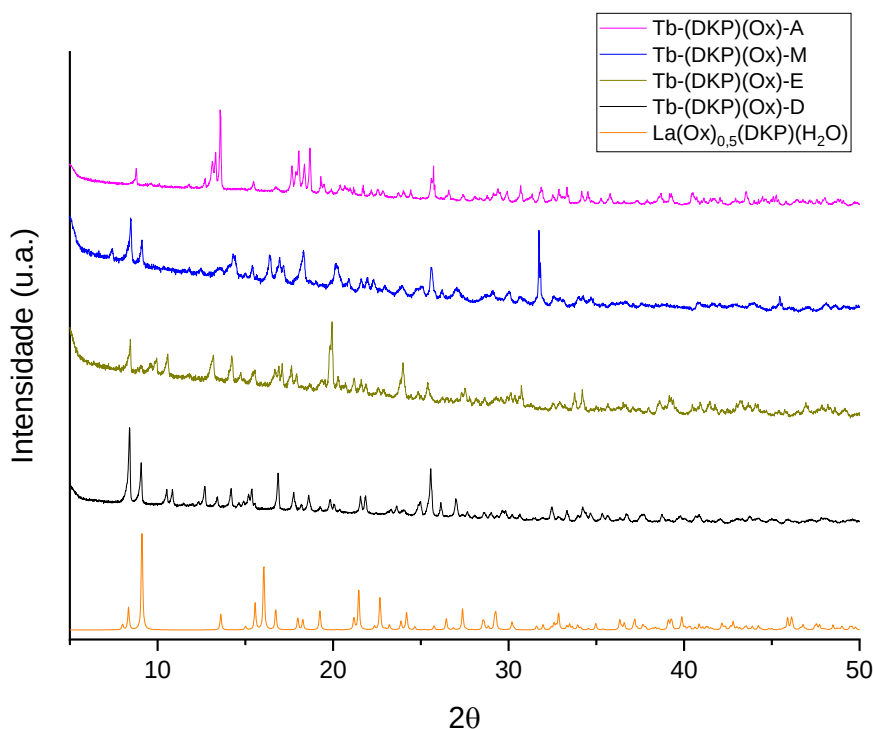
**Figura 18.** Difratoograma dos compostos Tb-(DKP)(Ox) sintetizados, sob condições sovoltérmicas, sobreposto com o composto da literatura,  $[\text{Dy}_2(\text{Ox})_2(\text{DKP})(\text{H}_2\text{O})_2]$ .



Observamos que os compostos de íon térbio obtidos apresentam padrões de difração não similares com o da literatura, isso sugere a formação de uma estrutura cristalina inédita, conferindo a cada síntese a formação de uma estrutura cristalina diferente a cada solvente utilizado.

A Figura 19 mostra a sobreposição dos compostos de íons térbio com um da padrão da literatura,  $[\text{La}(\text{Ox})_{0,5}(\text{DKP})(\text{H}_2\text{O})]$ , mostrando também, que não há uma sobreposição dos compostos, portanto, indica que as estruturas obtidas são inéditas. [46]

**Figura 19.** Difratograma dos compostos Tb-(DKP)(Ox) sintetizados, sob condições sovoltérmicas, sobreposto com o composto da literatura [La(Ox)<sub>0,5</sub>(DKP)(H<sub>2</sub>O)].



Essa presença de mudanças estruturais está de acordo com os espectros de absorção experimentais obtidos, que apresentam variações nas energias vibracionais das ligações, indicando coordenações diferentes [84].

Comparativamente, observamos que os diferentes solventes usados favorecem diferentes orientações de crescimento dos cristais, sendo o produto cristalizado água com orientação preferencial para o plano de difração associado ao ângulo de 13,6°, a cristalização em DMF em 8,4°, a cristalização em etanol em 19,9° e a cristalização em metanol em 31,7°.

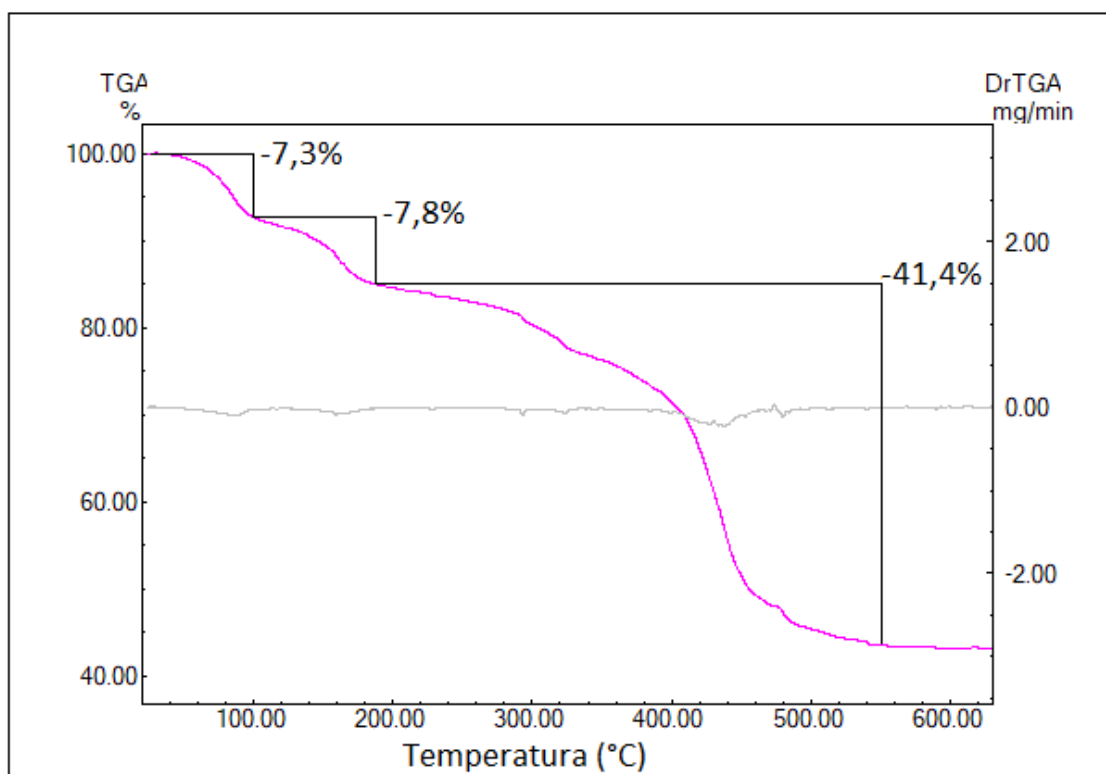
#### 4.2.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A Análise Termogravimétrica (TGA) foi realizada com o intuito de identificar uma perda de massa em função da temperatura, referentes a liberação de solventes não coordenados e coordenados, a decomposição dos ligantes e a quantidade de resíduo formado que prevemos estar associados a formação do óxido de térbio (Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). E ainda, é possível calcular a fórmula química aproximada das amostras sintetizadas, levando em consideração as fórmulas similares propostas pela literatura, baseadas na curva termogravimétrica, contudo, é preciso realizar outros tipos de caracterização para

conseguir a confirmação da fórmula química da amostra. Para uma melhor interpretação das curvas termogravimétricas, realizamos o cálculo da primeira derivada da curva da análise termogravimétrica, resultando nos valores em porcentagem da perda de massa em função da temperatura.

Todos os compostos foram sintetizados em atmosfera inerte de N<sub>2</sub>, sob condições hidrotermais. A análise termogravimétrica do composto Tb-(DKP)(Ox)-A é concordante com uma fórmula química  $[\text{Tb}_2(\text{DKP})(\text{Ox})_2(\text{H}_2\text{O})_{3,5}](\text{H}_2\text{O})_{3,5}]$ . Considerando esta composição química, o rendimento da reação foi de aproximadamente 47,6% (100,9 mg do composto). Os perfis das perdas de massa estão mostrados na Figura 20, observando-se a presença de três estágios.

**Figura 20.** Curva Termogravimétrica em atmosfera inerte de N<sub>2</sub> do composto Tb-(DKP)(Ox)-A, sintetizado sob condição hidrotermal.

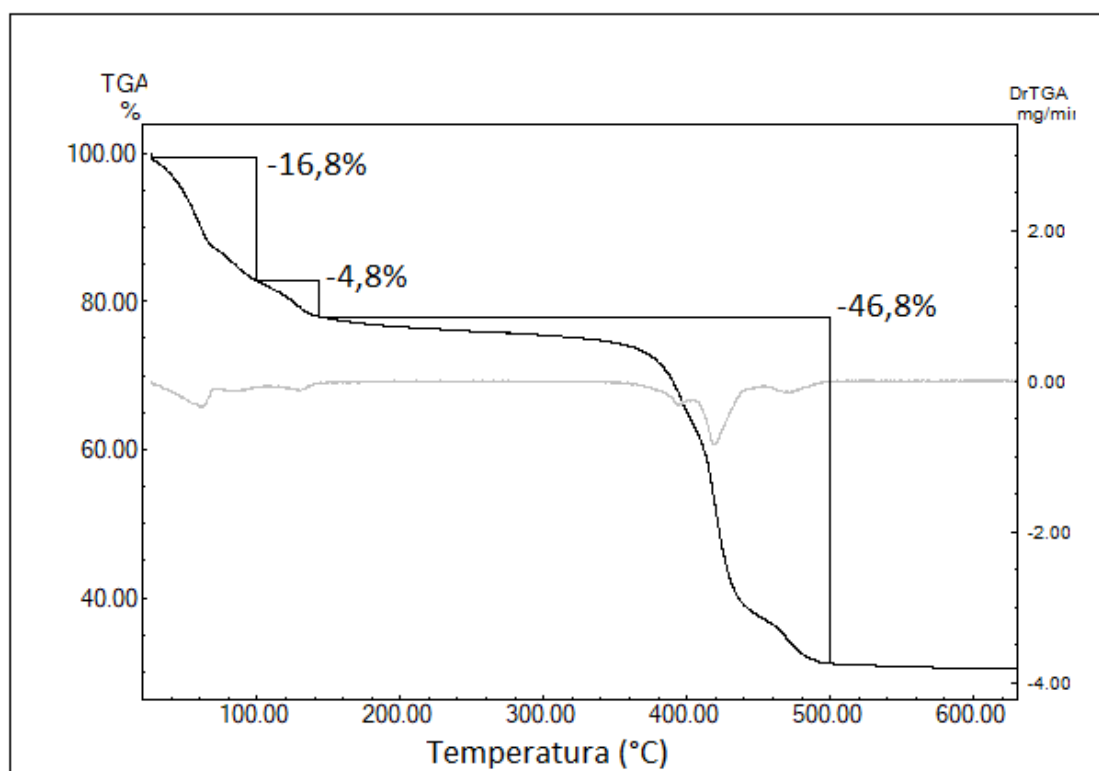


O primeiro estágio é referente a liberação das moléculas de água não coordenada que corresponde a uma perda de massa de 7,3% (7,4% calculado), enquanto o segundo estágio refere-se a uma perda de massa de 7,8% (7,4% calculado) correspondente a saída das moléculas de água coordenadas. Observamos, ainda, um outro estágio que é atribuído a uma perda de massa total de 41,4% (29,4% calculado), referente à decomposição do ácido

oxálico e do DKP, restando 43,5% (43,1% calculado) de massa devido a formação do óxido de térbio ( $\text{Tb}_2\text{O}_3$ ).

A curva de decomposição térmica do composto  $\text{Tb}-(\text{DKP})(\text{Ox})-\text{D}$  é apresentada na Figura 21. A análise térmica é concordante com uma fórmula química calculada  $\{[\text{Tb}_2(\text{DKP})_{2,5}(\text{Ox})_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_3](\text{H}_2\text{O})_3(\text{DMF})_2\}$ . Considerando esta composição química, o rendimento da reação foi de aproximadamente 61% (145,2 mg do composto).

**Figura 21.** Curva Termogravimétrica em atmosfera inerte de  $\text{N}_2$  do composto  $\text{Tb}-(\text{DKP})(\text{Ox})-\text{D}$ , sob condição sovoltermal.



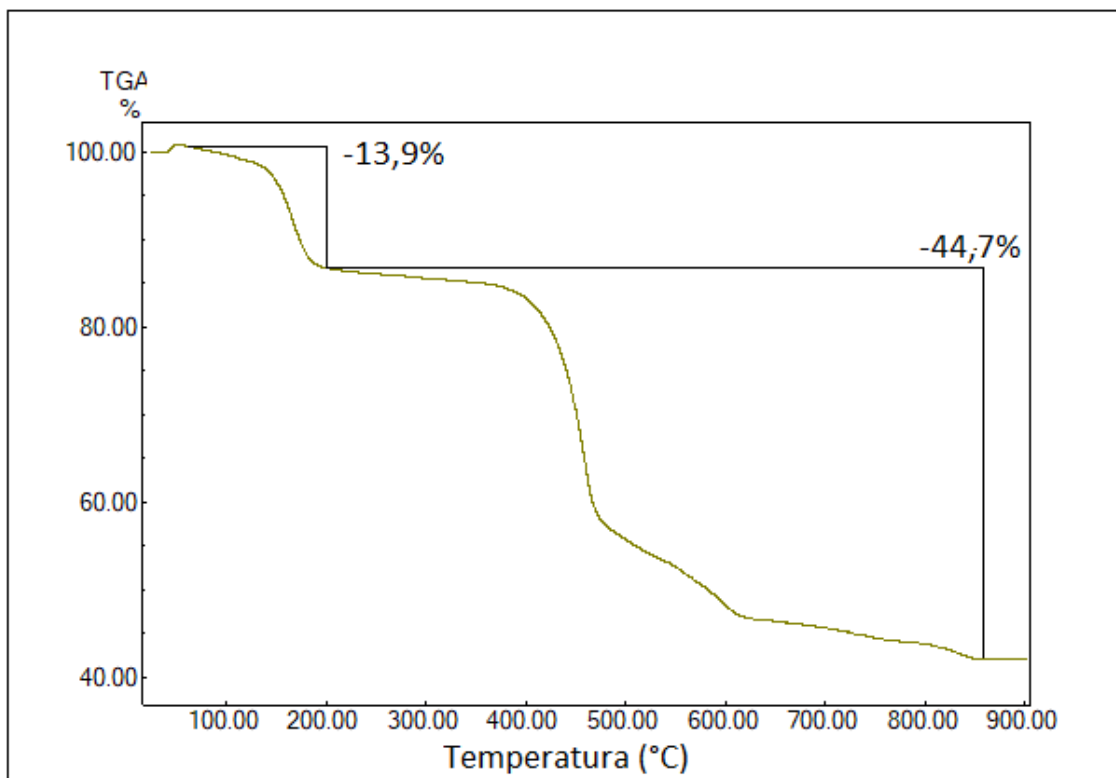
No intervalo próximo a temperatura ambiente até  $100^\circ\text{C}$ , a curva termogravimétrica mostra um estágio da perda de massa total de 16,8% referente à liberação do DMF e da água não coordenada (16,9% calculado). Essa perda de massa em relação ao DMF, pode ser comprovada através do espectro de absorção na região do infravermelho do composto  $\text{Tb}-(\text{DKP})(\text{Ox})-\text{D}$ , onde são observadas bandas referentes a este solvente.

Um outro estágio que se nota, é o da diminuição da massa em torno de 4,8% (4,6% calculado) correspondente liberação das moléculas de água coordenadas ao centro metálico. Estas moléculas necessitam de uma maior energia ao quebrar sua ligação, por estar diretamente ligada ao centro metálico, por isso, a perda de massa da água

coordenada ocorre em uma temperatura maior do que a água não coordenada [7]. E ainda podemos observar no último estágio uma perda de 46,8% (51,8% calculado) referente a degradação dos ligantes, restando 31,6% (30,8% calculado) de massa devido a formação do óxido de térbio ( $\text{Tb}_2\text{O}_3$ ).

A Figura 22 apresenta a curva de decomposição térmica do composto Tb-(DKP)(Ox)-E. A análise térmica é concordante com uma fórmula química  $[\text{Tb}_2(\text{DKP})_{1,5}(\text{Ox})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_7]$ . Considerando esta composição química, o rendimento da reação foi de aproximadamente 70% (160,7 mg do composto).

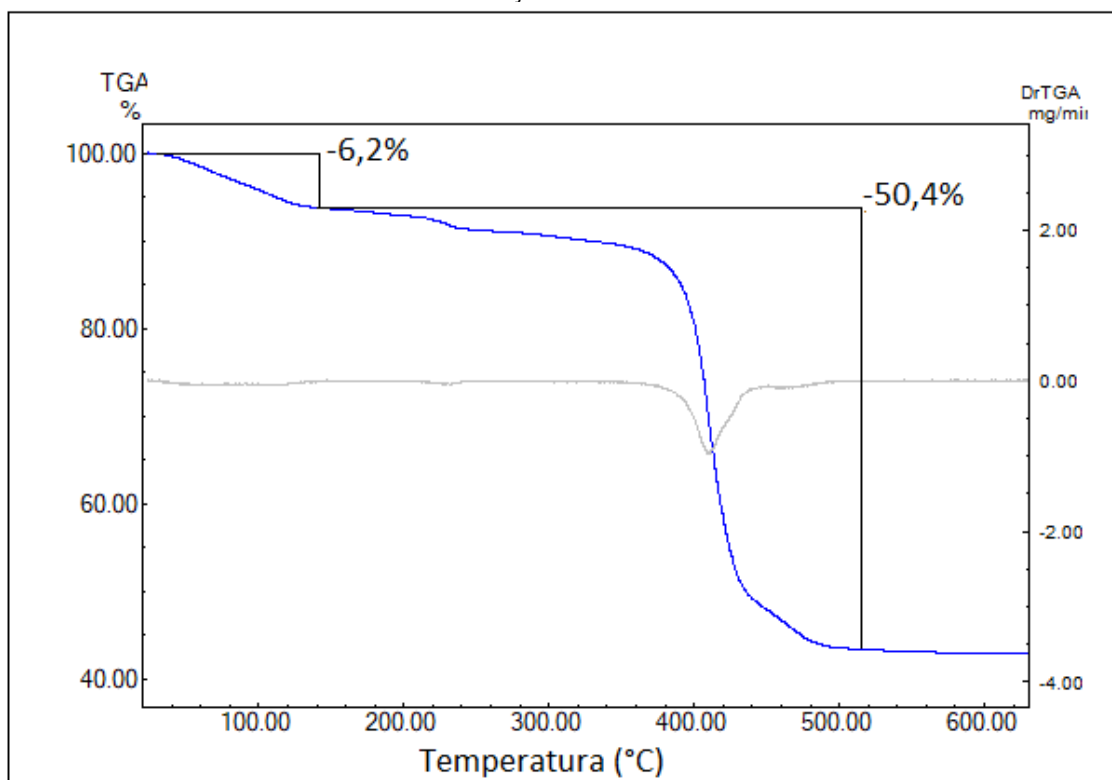
**Figura 22.** Curva Termogravimétrica em atmosfera inerte de  $\text{N}_2$  do composto Tb-(DKP)(Ox)-E, sob condição solvothermal.



No intervalo próximo a 62°C até 201,57°C, ocorre uma perda de massa total de 13,91% da amostra referente à liberação da água não coordenada e coordenada (13,91% calculado). Há um outro estágio entre 201,57°C à 858,06°C referente a um conjunto de vários eventos que correspondem a decomposição dos ligantes, com uma perda de massa total é de 44,73% (45,71% calculado). E a porcentagem de massa que restou é referente ao óxido de térbio ( $\text{Tb}_2\text{O}_3$ ) formado, sendo 41,36% (40,38% calculado).

A curva de análise térmica do composto Tb-(DKP)(Ox)-M está mostrada na Figura 23. A análise térmica é concordante com uma fórmula química  $[\text{Tb}_2(\text{DKP})_{1,5}(\text{Ox})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_3]$ . Considerando esta composição química, o rendimento da reação foi de aproximadamente 84% (178,2 mg do composto).

**Figura 23.** Curva Termogravimétrica em atmosfera inerte de  $\text{N}_2$  do composto Tb-(DKP)(Ox)-M, sob condição solvothermal.



A amostra tem uma perda da massa de 6,19%, entre 25°C à 140°C, aproximadamente, podendo ser atribuída à liberação da água não coordenada e coordenada (6,48% calculado). E próximo a temperatura de 140°C à 520°C, ocorre uma perda da massa de 50,39%, referente a decomposição dos ligantes (49,65% calculado), restando 43,42% (43,87% calculado) de massa oriundo da formação do óxido de térbio ( $\text{Tb}_2\text{O}_3$ ).

De acordo com todas as curvas termogravimétricas, as perdas de massa mais efetiva estão localizadas no intervalo médio entre 168,43°C à 606,98°C, resultando da degradação dos ligantes com elevado peso molecular. E o composto Tb-(DKP)(Ox)-E mostrou-se termicamente mais estável como podemos averiguar na Tabela 4, ao realizar um comparativo entre as perdas de massa (percentual do TGA) e as temperaturas correspondentes a solventes não coordenados e coordenados, e a degradação dos ligantes.



**Tabela 4.** Intervalos de temperaturas e perdas de massa dos solventes e ligantes obtidas nas análises termogravimétricas dos compostos de íon térbio sintetizados em água, DMF, etanol e metanol.

|            | ÁGUA                             | DMF                              | ETANOL                           | METANOL                    |
|------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------|
| ÁGUA       | 15,10%<br>25°C à 200°C           | ---                              | 13,91%<br>62°C à<br>201,57°C     | 6,19%<br>25°C à<br>140°C   |
| DMF + ÁGUA | ---                              | 21,6%<br>25°C à<br>143,32°C      | ---                              | ---                        |
| LIGANTES   | 41,44%<br>188,05°C à<br>550,38°C | 46,83%<br>143,32°C à<br>500,53°C | 44,73%<br>201,57°C à<br>856,99°C | 50,39%<br>140°C à<br>520°C |

#### 4.2.5 LUMINESCÊNCIA

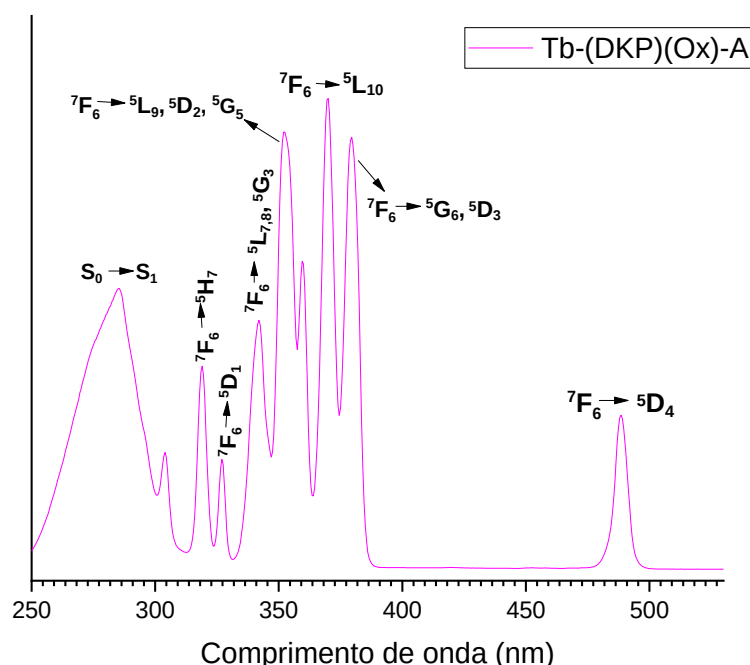
O íon de térbio trivalente possui um estado fundamental representado por  $^7F_6$ , pois apresenta configuração  $[Xe]4f^8$ . Ele é bastante estudado por apresentar uma alta luminescência de cor verde, sendo responsável por tal coloração, devido a transição de maior intensidade que é  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ , em, aproximadamente, 544 nm. Com o intuito de estudar as propriedades fotoluminescentes dos compostos Tb-(DKP)(Ox)-A, Tb-(DKP)(Ox)-E, Tb-(DKP)(Ox)-M e Tb-(DKP)(Ox)-D nesta pesquisa, foram registrados seus espectros de emissão e excitação.

##### 4.2.5.1 LUMINESCÊNCIA DOS COMPOSTO [Tb-(DKP)(Ox)]

O espectro de excitação dos compostos Tb-(DKP)(Ox)-A, Tb-(DKP)(Ox)-E, [Tb-(DKP)(Ox)-M e Tb-(DKP)(Ox)-D, foram registrados a temperatura ambiente, no intervalo de 250 a 500 nm, com emissão monitorada a partir da transição  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  (aproximadamente 545 nm). E o espectro de emissão dos mesmos compostos experimentais, foram registrados a temperatura ambiente, monitorados no intervalo espectral de 400 a 700 nm, sob excitação na transição  $^7F_6 \rightarrow ^5L_{10}$ , em aproximadamente 370 nm.

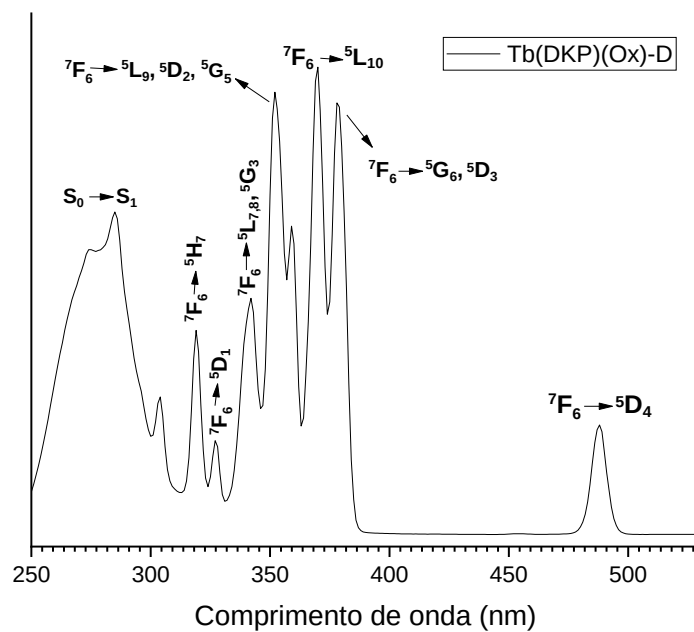
No espectro de excitação do composto Tb-(DKP)(Ox)-A (Figura 24), identificamos a presença de uma banda fina e definida é referente a transição eletrônica  $^7F_6 \rightarrow ^5L_{10}$ , em 370, do íon térbio. E, também observamos bandas largas na faixa espectral de 250 a 300 nm são atribuídas ao ligante. É importante destacar que os orbitais 4f interagem fracamente com os orbitais dos ligantes dos compostos experimentais, pelo fato dos orbitais 4f serem protegidos da interação do meio ambiente químico, sofrendo pouca influência do meio ambiente externo, pelos orbitais 5s e 5p preenchidos, por isso a existência de banda fina e definida no espectro de excitação. [REF]

**Figura 24.** Espectro de excitação do Tb-(DKP)(Ox)-A, registrado no estado sólido, a temperatura, com emissão monitorada a partir da transição  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  em 545 nm.

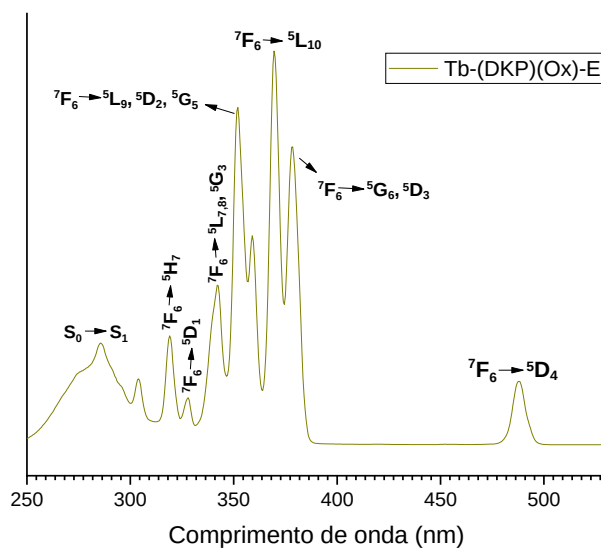


Podemos observar de acordo com a Figura 25 que há uma similaridade entre os espectros de excitação dos compostos Tb-(DKP)(Ox)-E, Tb-(DKP)(Ox)-M e Tb-(DKP)(Ox)-D com o composto Tb-(DKP)(Ox)-A. É notado em ambos uma banda larga e de baixa intensidade na região de 250 – 300 nm, a qual é atribuída a excitação indireta do íon térbio referente a transição intraligante  $S_0 \rightarrow S_1$  que é centrada no ligante DKP. E ainda, é possível verificar a presença de bandas finas referentes as transições intraconfiguracionais-4f<sup>8</sup>, como resultado da excitação direta do íon térbio a partir do estado fundamental,  $^7F_6$ .

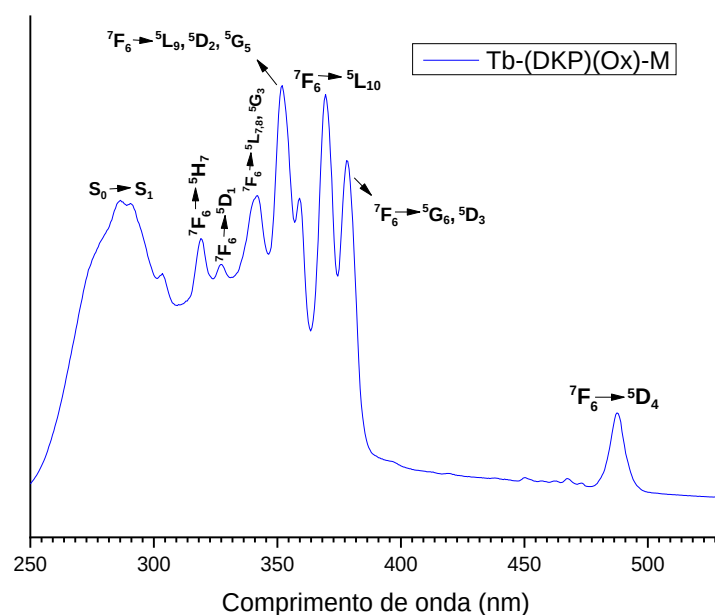
**Figura 25.** Espectros de excitação dos composto Tb-(DKP)(Ox)-D (a), Tb-(DKP)(Ox)-E (b) e Tb-(DKP)(Ox)-M (c), registrado no estado sólido, a temperatura, com emissão monitorada a partir da transição  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  (545 nm).



(a)



(b)

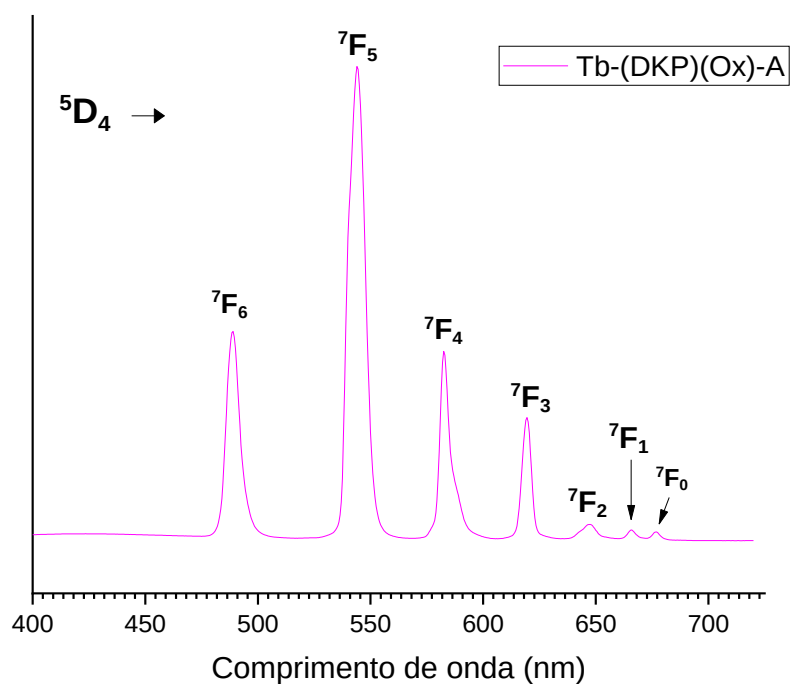


(c)

É observado que os espectros de excitação dos compostos experimentais apresentam bandas de baixa intensidade na região de absorção do ligante, DKP, comparados com as transições 4f-4f, evidenciando o baixo caráter do ligante em atuar de maneira eficiente como “antena” no processo de transferência de energia do ligante para o metal, promovendo o despovoamento dos níveis  $^5D_4$  do íon térbio.

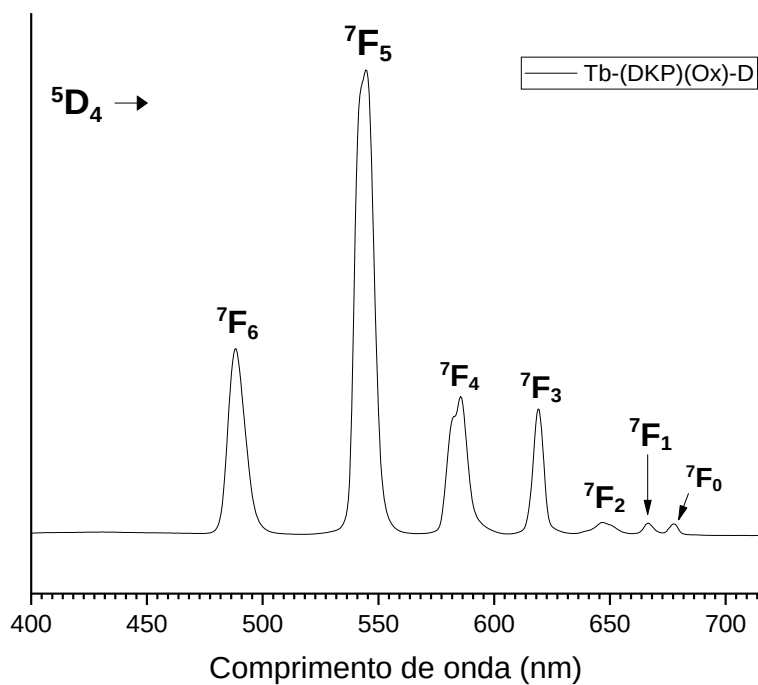
O espectro de emissão do composto Tb-(DKP)(Ox)-A (Figura 26) é caracterizado pela presença de sete bandas finas e definidas, referentes a emissão do íon térbio na transição  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ , em 544 nm, banda de mais alta intensidade, enquanto as demais são na região de  $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$  (489 nm),  $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$  (583 nm),  $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$  (620 nm),  $^5D_4 \rightarrow ^7F_2$  (648 nm),  $^5D_4 \rightarrow ^7F_1$  (666 nm),  $^5D_4 \rightarrow ^7F_0$  (678 nm). E ainda, observamos a presença de uma banda referente a transição intraligante que é praticamente nula, em torno de 400 a 450 nm. As transições experimentais observadas estão de acordo com a literatura.

**Figura 26.** Espectro de emissão da luminescência do Tb-(DKP)(Ox)-A, no estado sólido, registrado a temperatura ambiente.

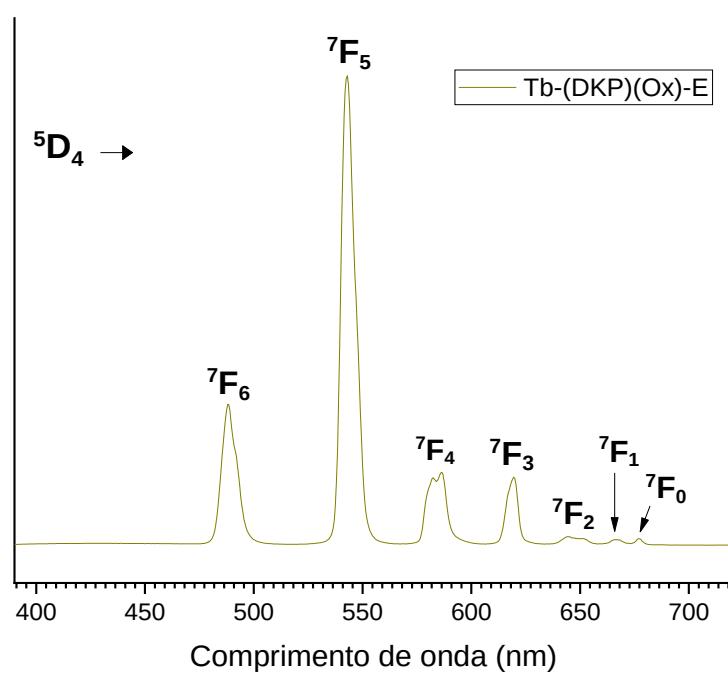


Um comportamento similar do perfil espectral de emissão do composto Tb-(DKP)(Ox)-A é observado para os Tb-(DKP)(Ox)-E, Tb-(DKP)(Ox)-M e Tb-(DKP)(Ox)-D, cujos os espectros de emissão da luminescência são mostrados na Figura 27. Nos espectros de emissão de todos os compostos obtidos, observa-se a transição  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ , em aproximadamente 545 nm, indicando a alta intensidade da luminescência do verde destes compostos experimentais.

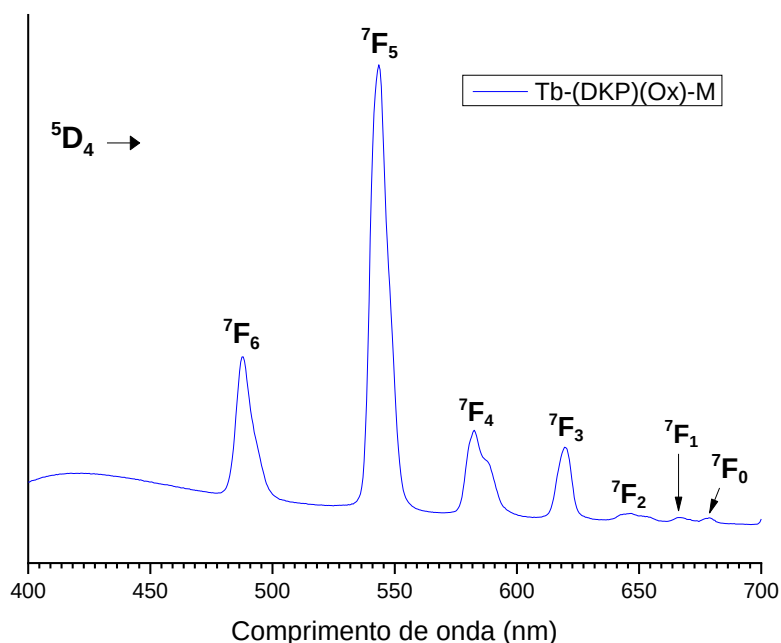
**Figura 27.** Espectros de emissão dos compostos Tb-(DKP)(Ox)-D (a), Tb-(DKP)(Ox)-E (b) e Tb-(DKP)(Ox)-M (c), registrado no estado sólido, a temperatura ambiente.



(a)



(b)



(c)

De acordo com os espectros de emissão as transições atribuídas a cada pico para o composto Tb-(DKP)(Ox)-D são:  $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$  (489 nm),  $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$  (586 nm),  $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$  (619 nm),  $^5D_4 \rightarrow ^7F_2$  (647 nm),  $^5D_4 \rightarrow ^7F_1$  (667 nm),  $^5D_4 \rightarrow ^7F_0$  (678 nm); para o composto Tb-(DKP)(Ox)-E são:  $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$  (488 nm),  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  (543 nm),  $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$  (587 nm),  $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$  (620 nm),  $^5D_4 \rightarrow ^7F_2$  (646 nm),  $^5D_4 \rightarrow ^7F_1$  (668 nm),  $^5D_4 \rightarrow ^7F_0$  (678 nm); para o composto Tb-(DKP)(Ox)-M são:  $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$  (488 nm),  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  (544 nm),  $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$  (583 nm),  $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$  (620 nm),  $^5D_4 \rightarrow ^7F_2$  (648 nm),  $^5D_4 \rightarrow ^7F_1$  (668 nm),  $^5D_4 \rightarrow ^7F_0$  (680 nm). Notamos que houve uma mudança entre os espectros de emissão dos compostos de íon térbio obtidos, indicando o composto Tb-(DKP)(Ox)-DMF apresenta um maior caráter luminescente em relação aos demais compostos. As transições observadas estão de acordo com a literatura.

Nos espectros de emissão do íon térbio da Figura 26 e 27 existem picos além daqueles provenientes do nível emissor principal,  $^5D_4$ , ou seja, há bandas de baixa intensidade em torno de 400 à 450 nm, referentes a emissão originárias dos ligantes. Logo, a transição dominante é  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ , que é responsável pela alta luminescência desses compostos de íons térbio, por este motivo, os processos de excitação e emissão ficam centrados, somente, nos íons térbio. Essa transição observada está de acordo com os

espectros normalizados de excitação e emissão do DKP proposto por da Silva Fausthon, em 2014 [7].

As curvas de decaimento de luminescência (Apêndice A) dos compostos de térbio foram registrados a temperatura ambiente, com monitoriamento de excitação em 370 nm e emissão em 545 nm, exceto o do composto Tb-(DKP)(Ox)-A que não se obteve a curva de decaimento.

De acordo com os valores dos ajustes das curvas de decaimento monoexponencial, podemos correlacionar os dados experimentais, de forma que conseguimos comparar os valores do coeficiente de correlação dos compostos entre si, averiguando que o composto Tb-(DKP)(Ox)-E apresenta o melhor valor, que é 0,999, enquanto os demais são 0,998.

Zhou e seus colaboradores reportam o composto de térbio com um ligante diferente do utilizado nesta pesquisa, mas que possui uma estrutura similar, tendo o tempo de meia-vida de 1,98 ms [85]. E ainda, temos o grupo de Silva que relata a análise de tempo de meia-vida do composto do composto de íon európio com o ligante DKP, o qual apresenta um tempo de meia-vida de 0.68 ms [86].

Ainda podemos definir o tempo de vida do nível emissor do íon de térbio de cada composto obtido, que estão apresentados na Tabela 5 em ordem decrescente, a partir dos ajustes dos dados experimentais.

**Tabela 5.** Tempo de vida dos compostos obtidos do nível emissor do íon térbio.

| AMOSTRA        | TEMPO DE VIDA (ms) |
|----------------|--------------------|
| Tb-(DKP)(Ox)-D | 1,37               |
| Tb-(DKP)(Ox)-M | 1,21               |
| Tb-(DKP)(Ox)-E | 0,73               |
| Tb-(DKP)(Ox)-A | ---                |

Ao analisar a Tabela 5, percebe-se uma proximidade entre os valores do tempo de vida do composto Tb-(DKP)(Ox)-D com o Tb-(DKP)(Ox)-M, e ambos apresentam valores de tempo de vida superior ao do composto Tb-(DKP)(Ox)-E, devido a supressão da luminescência.

Para finalizar este capítulo, é importante mencionar que esse baixo valor do tempo de vida dos compostos sintetizados está relacionado ao acoplamento vibrônico entre o nível emissor  $^5D_4$  e os osciladores O-H das moléculas de água coordenadas ao centro



metálico, causando um despovoamento nesse nível, suprimindo a luminescência. Ou seja, a baixa eficiência do processo de energia de transferência ligante-metal.

# **Capítulo 5**

## **Conclusões e**

## **Perspectivas**

## 5.1 CONCLUSÕES

O presente estudo teve como objetivo principal avaliar a utilização de solventes polares próticos e apróticos, água, metanol, etanol e dimetilformamida (DMF), como principais influenciadores na síntese de novos compostos de íon térbio. Foram obtidas estruturas cristalinas diferentes entre si e inéditas, utilizando o mesmo metal, variando, apenas, os solventes. Essa presença de mudanças estruturais está de acordo com os espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos experimentais que apresentam variações nas energias de vibrações das ligações, indicando diferentes coordenações. Vale ainda ressaltar, que a estrutura dos ligantes não foi alterada com a formação da rede de coordenação, apenas, houve um deslocamento na frequência dos grupos funcionais, oriundos da coordenação com os íons metálicos. Averiguou-se ainda, que os diferentes solventes utilizados favorecem a diferentes orientações de crescimento dos cristais a partir da análise dos difratogramas obtidos. A fórmula molecular dos compostos de térbio obtidos foi prevista baseada na curva termogravimétrica do Tb-(DKP)(Ox) e em fórmulas similares propostas pela literatura. E a partir dessas fórmulas calculadas obteve-se os rendimentos que variaram entre 47,6% e 84%, sendo o melhor resultado obtido para o composto de térbio sintetizado em metanol. Pode-se então observar o papel utilizado na composição química dos compostos de térbio obtidos.

## 5.2 PERSPECTIVAS

Os estudos desenvolvidos nesta dissertação podem servir como base para dar continuidade a pesquisa, investigando a aplicação desses compostos de térbio sintetizados como catalisadores em reações orgânicas. Além do mais, pode-se estender futuros trabalhos com outros íons de lantanídeos trivalentes, como, por exemplo, o íon európio ( $\text{Eu}^{3+}$ ), não sendo reportados na literatura com este parâmetro sintético.

# REFERÊNCIAS

- [1] BATTEN, S.; CHAMONESS, N. R.; CHEN, X-M.; GARCIA-MARTINEZ, J.; KITAGAWA, S.; OHRSTROM, L.; O'KEEFFE, M.; SUH, M. P.; REEDIJK, J. *Terminology of Metal-Organic Frameworks and coordination polymers (IUPAC recommendations)*. v. 85, Hugh D. Burrows and Jürgen, 2013.
- [2] BINNEMANS K. *Lanthanide-based luminescent hybrid materials*. Chemical Reviews, v. 109. p. 4283-4374, 2009.
- [3] ARMELAO, L. *et al. Design of luminescent lanthanide complexes: From molecules to highly efficient photo-emitting materials*. Coordination Chemical Reviews, v. 254, p. 487-505, 2010.
- [4] DE SÁ, G. F.; MALTA, O. L.; DONEGÁ, C. de M.; SIMAS, A. M.; LONGO, R. L.; SANTA-CRUZ, P. A.; JÚNIOR, E. F. da S. *Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes*. Coordination Chemical Reviews, v. 196, p. 165-195, 2000
- [5] BUNZLI, J. C. G.; ELISEEVA, S.V. *Lanthanide Luminescence Photophysical, Analytical and Biological Aspects*. v. 7, Springer, 2011.
- [6] CARLOS, L. D.; FERREIRA, R. A. S.; BERMUDEZ, V. de Z.; RIBEIRO, S. J. L. *Lanthanide-Containing Light-Emitting Organic-Inorganic Hybrids: A Bet on the Future*. Advanced Materials, v. 21, p. 509-534, 2009.
- [7] SILVA, F. F. da. *Ligantes não convencionais como precursores de novos complexos e redes de coordenação*. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Pernambuco, 2014.
- [8] DIAS, S. S. P. *Polímeros de coordenação e complexos de cobre(II) derivados de aminoalcoóis e de ácidos carboxílicos aromáticos: síntese, características estruturais e aplicações*. Dissertação de Mestrado, Técnico Lisboa, 2014.
- [9] BATTEN, S.; CHAMONESS, N. R.; CHEN, X-M.; GARCIA-MARTINEZ, J.; KITAGAWA, S.; OHRSTROM, L.; O'KEEFFE, M.; SUH, M. P.; REEDIJK, J. *Coordination polymers, metal-organic frameworks and the need for terminology guidelines*. Crystal Engineering Communications, v. 14, p. 3001-3004, 2012.
- [10] MARTINS, V.; RONCONI, C. M. *Redes de Coordenação: Planejamento, Síntese, Topologia e Propriedades Fotofísicas*. Revista Virtual de Química, v. 9, nº. 3, p. 1318-1341, 2017.
- [11] LOURENÇO, A. de A. *Polímeros de coordenação heterobimetálicos como potenciais catalisadores em reações de oxidação de álcoois*. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Federal da Paraíba, 2018.

- [12] SILVA, F. F da. *Ligantes não convencionais como precursores de novos complexos e redes de coordenação*. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Pernambuco, 2014.
- [13] BATTEN, S. R.; CHAMPNESS, N. R.; CHEN, X. M.; GARCIA-MARTINEZ, J.; KITAGAWA, S.; ÖHRSTRÖM, L.; O'KEEFFE, M.; SUH, M. P.; REEDIJK, J. *Coordination Polymer, metal-organic frameworks and the need for terminology guidelines*. . Crystal Engineering Communications, v. 14, p. 3001, 2012.
- [14] BATTEN, S. R.; CHAMPNESS, N. R.; CHEN, X.-M.; GARCIA-MARTINEZ, J.; KITAGAWA, S.; ÖHRSTRÖM, L.; O'KEEFFE, M.; SUH, M. P.; REEDIJK, J. *Terminology of metal-organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013)*. Pure Applied Chemistry v. 85, nº. 8, p. 1715-1724, 2013.
- [15] BATTEN, S. R.; CHAMPNESS, N. R.; CHEN, X. M.; GARCIA-MARTINEZ, J.; KITAGAWA, S.; OHRSTROM, L.; O'KEEFFE, M.; SUH, M. P.; REEDIJK, J. *Coordination Polymer, metal-organic frameworks and the need for terminology guidelines*. Crystal Engineering Communications, v. 14, p. 3001, 2012.
- [16] CAMPOS, V.O. *Síntese e caracterização de redes metalorgânicas baseadas em zinco e ácidos benzenodicarboxílicos*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2014.
- [17] LI, H.; EDDAOUDI, M.; O'KEEFFE, M.; YAGHI, O. M. *Design and synthesis of na exceptionally stable and highly porous metal-organic framework*. Nature, v. 402, p. 276, 1999.
- [18] FREM, R. C. G.; ARROYOS, G.; ALVEZ, R. C.; LUCENA, G. N.; COURA, M. F.; DA SILVA, C. M.; FLOR, J. B. S. *MOFs (Metal-Organic Frameworks): uma fascinante classe de materiais inorgânicos porosos*. Química Nova, v. 41, nº. 10, dezembro, 2018.
- [19] SILVA, F. F da. *Ligantes não convencionais como precursores de novos complexos e redes de coordenação*. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Pernambuco, 2014.
- [20] YUKIO, K.; IKUO, M.; TAIICHI, H.; YOSHIHIKO, S. *The Crystal Structure of Bis(adiponitrilo)copper(I)Nitrate*. Bulletin of the Chemistry Society of Japan, v. 32, nº. 11, p. 1221, 1959.
- [21] HOSKINS, B. F.; ROBSON, R. *Infinite polymeric frameworks consisting of three dimensionally linked rod-like segments*. Journal of the American Chemical Society, v. 111, nº. 15, p. 5962, 1989.
- [22] OSSERMAN, R. *The isoperimetric inequality*. Bulletin of the American Mathematical Society, v. 84, nº. 6, p. 1182-1239, 1978.
- [23] LI, H.; EDDAOUDI, M.; GROU, T. L.; YAGHI, O. M. *Establishing Microporosity in Open Metal-Organic*. Journal of the American Chemical. v. 120, nº. 33, p. 8571, 1998.
- [24] LI, H.; EDDAOUDI, M.; O'KEEFFE, M.; YAGHI, O. M. *Design and synthesis of na exceptionally stabla and highly porous metal-organic framework*. Nature, v. 402, p. 276-279, 1999.

- [25] FARHA, O. K.; ERYAZICI, I.; JEONG, N. C.; HAUSER, B. G.; WILMER, C. E.; SARJEANT, A. A.; SNURR, R. Q.; NGUYEN, S. T.; YAZAYDIN, A. Ö.; HUPP, J. T. *Metal-Organic Framework Materials with Ultrahigh Surface Areas: Is the Limit?*. *Journal of the American Chemical*, v. 134, p. 15016-15021, 2012.
- [26] FURUKAWA, H.; KO, N.; GO, Y. B.; ARATANI, N.; CHOI, S. B.; CHOI, E.; YAZAYDIN, A. O.; SNURR, R. Q.; O'KEEFFE, M.; KIM, J.; YAGHI, O. M. *Ultrahigh porosity in metal-organic frameworks*. *Science*, v. 329, p. 424, 2010.
- [27] CONNELLY, N.G.; DAMHUS, T.; HARTSHORN, R. M.; HUTTON, A.T. *Nomenclature of Inorganic Chemistry (Iupac recommendations)*. RSC Publishing, 2005.
- [28] PEREIRA, D. K. S. *Estudos espectroscópicos e estruturais de complexos  $\beta$ -dicetonados de íons lantanídeos com ligantes fosfinóxidos*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Paraíba, 2014.
- [29] ARRUDA, J. G. *Propriedades estruturais e estudos fotoluminescentes de complexos  $\beta$ -dicetonatos nas regiões do visível e infravermelho próximo*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Paraíba, 2019.
- [30] COSTA, I. F da. *Complexos de íons lantanídeos com EDTA covalentemente ligados à superfície da quitosana: preparação e sensibilização da luminescência por ligantes  $\beta$ -dicetonatos*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Paraíba, 2014.
- [31] SASTRI, V. S.; BÜNZLI, J.-C. G.; RAO, V. R.; RAYUDU, V. R.; PERUMAREDDI, J. R. *Modern Aspects of Rare Earths and Their Complexes*, Amsterdam: North-Holland, 2003.
- [32] KARROKER, D. G. *Coordination of Trivalent Lanthanide Ions*. *Journal of Chemical Education*. v. 47, n°. 6, p. 424-430, 1970.
- [33] JOHNSON D. A. *Principles of Lanthanide Chemistry*. *Journal of Chemical Education*. v. 57, n°. 7, p. 475-477, 1980.
- [34] SALES, F. H. S.; PINHEIRO, F. S. H. T. *Análise teórica sobre a influência da estrutura eletrônica nas propriedades magnéticas dos elementos terras-raras*. *HOLOS*, v. 4, n°. 29, 2013.
- [35] SALES, F. H. S.; PINHEIRO, F. S. H. T. *Análise teórica sobre a influência da estrutura eletrônica nas propriedades magnéticas dos elementos terras-raras*. *HOLOS*, v. 4, n°. 29, 2013.
- [36] BLOMBERG, K. R. *et al.* *A dissociative fluorescence enhancement technique for one-step time-resolved immunoassays*. *Anal Bioanal Chemical*, v. 399, p. 1677-1682, 2011.
- [37] PEARSON, R. G. *Hard and soft acids and bases*. *Journal of the American Chemical*, v. 85, n° 22, p. 3533, 1963.

- [38] SILVA JÚNIOR, F. A da. *Síntese e propriedades fotoluminescentes de complexos bis-dicetonatos de íons lantanídeos trivalentes com ligantes fosfinóxidos*. Dissertação de Mestrado, 2011.
- [39] GALACO, A. R. B. S.; LIMA, J. F.; SERRA, O. A. *Os lantanídeos nas redes metalorgânicas: uma nova classe de materiais porosos*. Química Nova, v. 41, nº. 6, p. 678-690, 2018.
- [40] GALACO, A. R. B. S.; LIMA, J. F.; SERRA, O. A. *Os lantanídeos nas redes metalorgânicas: uma nova classe de materiais porosos*. Química Nova, v. 41, nº. 6, p. 678-690, 2018.
- [41] REINEKE, T. M.; EDDAOUDI, M.; FEHR, M.; KELLEY, D.; YAGHI, O. M. From Condensed Lanthanide Coordination Solids to Microporous Frameworks Having Accessible Metal Sites. *Journal of the American Chemical*, v. 121, nº. 8, p. 1651-1657, 1999.
- [42] PETOUD, S.; COHEN, S. M.; BUNZLI, J-G. G.; RAYMOND, K. N. *Stable Lanthanide Luminescence Agents Highly Emissive in Aqueous Solution: Multidentate 2-Hydroxyisophthalamide Complexes of  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$* . Journal of the American Chemical Society. v. 125, p. 13324-13325, 2003.
- [43] SILVA, M. R.; BEJA, A. M.; PAIXÃO, J. A.; SOBRAL, A. J. F. N.; CABRAL, L. M. L.; GONSALVES, A. M. d'A R.  *$R_4^4(30)$  rectangular rings in 2,5-dioxopiperazine-1,4-diacetic acid*. Acta Crystallographica, v. 59, nº. 10, p. 0562-0563, 2003.
- [44] KONG, X-J.; ZHUANG, G-L.; REN, Y-P.; LONG, L-S.; HUANG, R-B.; ZHENG, L-S. *In situ cyclodehydration of Iminodiacetic Acid into 2,5-Diketopiperazine-1,4-Diacetate in Lanthanide-Based Coordination Polymers*. Dalton Transactions, v.10, p. 1707-1709, 2009.
- [45] ZHUANG, G-L.; KONG, X-J.; LONG, L-S.; HUANG, R-B.; ZHENG, L-S. *Effect of Lanthanide Contraction on Crystal Structure of Lanthanide Coordination Polymers with 2,5-Piperazinedione-1,4-diacetic Acid*. Crystal Engineering Communications, v. 12, p. 2691-2694, 2010.
- [46] CHEN, W. X.; LIU, Q-P.; ZHUANG, G-L.; ZHOU, S-J. *A Novel LaIII-Based Metal-Organic Framework (MOF) with a New Topology: Poly[diaquabis( $\mu$ 5-2,5-dioxopiperazine-1,4-diacetato)( $\mu$ 2-oxalato)dilanthanum(III)]*. Acta Crystallographica, v. 69, p. 5-7, 2013.
- [47] CHEN, W-L.; CHEN, W-X.; ZHUANG, G-L.; ZHENG, J.; TAN, L.; XING, Z.; WANG, J-G. *The Effect of Earth Metal Ion on the Property of Peptide-Based Metal-Organic Frameworks*. Crystal Engineering Communications, v. 15, p. 5545-5551, 2013.
- [48] ZHUANG, G-L.; KONG, X-J.; LONG, L-S.; HUANG, R-B.; ZHENG, L-S. *Effect of Lanthanide Contraction on Crystal Structure of Lanthanide Coordination Polymers with 2,5-Piperazinedione-1,4-diacetic Acid*. Crystal Engineering Communications, v. 12, p. 2691-2694, 2010.

- [49] TAPIA-BENAVIDES, A. R.; TLAHUEXT, H.; & CONTRERAS, R. *Syntheses of N-Substituted 2,5-Piperazindione*. *Heterocycles*, v. 45, n°. 9, p. 1679-1686, 1997.
- [50] MAS, V.; FALCO, A.; BROCAL, I.; PEREZ, L.; COLL, J. M.; ESTEPA, A. *Identification of Selective Inhibitors of VHSV from Biased Combinatorial Libraries of N,N-Disubstituted 2,5-Piperazinediones*. *Antiviral Research*, v. 72, p. 107-115, 2006.
- [51] VAN DER MERWE, E.; HUANG, D.; PETERSON, D.; KILIAN, G.; MILNE, P J.; VAN DE VENTER, M.; FROST, C. *The Synthesis and Anticancer Activity of Selected Diketopiperazines*. *Peptides*, v. 29, p. 1305-1311, 2008.
- [52] LI, P. Z.; WANG, X. J.; LI, Y.; ZHANG, Q.; TAN, R. H. D.; LIM, W. Q.; GANGULY, R.; ZHAO, Y. *Co(II)-tricarboxylate metal-organic frameworks constructed from solvent-directed assembly for CO<sub>2</sub> adsorption*. *Microporous Mesoporous Mater.* v. 176, p. 194-198, 2013a.
- [53] SUN, F.; ZHU, G. *Solvent-directed synthesis of chiral and non-centrosymmetric metal-organic frameworks based on pyridine-3,5-dicarboxylate*. *Inorganic Chemical Commun*, v. 38, p. 115-118, 2013.
- [54] LIU, T.; LUO, D.; XU, D.; ZENG, H.; LIN, Z. *Solvent induced structural variation in magnesium carboxylate frameworks*. *Inorganic Chemical Commun*, v. 29, p. 110-113, 2013.
- [55] CHEN, L.; JIA, H. Y.; HONG, X. J.; CHEN, D. H.; ZHENG, Z. P.; JIN, H. G.; GU, Z .G.; CAI, Y. P. *Construction of one pH-independent 3D pillar-layer lead-organic framework containing tetrazole-1-acetic acid*. *Inorganic Chemical Communications*, v. 27, p. 22-25, 2013.
- [56] LI, S.L.; TAN, K.; LAN, Y. Q.; QIN, J. S.; LI, M. N.; DU, D. Y.; ZANG, H. Y.; SU, Z. *pH-dependent binary metal-organic compounds assembled from different helical units: structural variation and supramolecular isomers*. *Crystal Growth & Design*, v. 10, n°. 4, p. 1699-1705, 2010.
- [57] GABRIEL, C.; PERIKLI, M.; RAPTOPOULOU, C. P.; TERZIS, A.; PSYCHARIS, V.; MATEESCU, C.; JAKUSCH, T.; KISS, T.; BERTMER, M.; SALIFOGLU, A. *pH-specific hydrothermal assembly of binary and ternary Pb(II)-(O, N-carboxylic acid) metal organic framework compounds: correlation of aqueous solution speciation with variable dimensionality solid-state lattice architecture and spectroscopic signatures*. *Inorganic Chemical*, v. 51, n°. 17, p. 9282-9296, 2012.
- [58] KAN, W. Q.; MA, J. F.; LIU, Y. Y.; WU, H.; YANG, J. *pH-Dependent assembly of two octamolybdate hybrid materials: A self-threading CdSO<sub>4</sub>-type framework and a 3D 4-connected framework*. *Crystal Engineering Communications*, v. 13, n°. 23, p. 7037-7043, 2011.
- [59] SUN, Y. X.; SUN, W. Y. *Influence of temperature on metal-organic frameworks*. *Chinese Chemical Letters*, v. 25, n°. 6, p. 823-828, 2014.



- [60] LIU, G. X.; XU, H.; ZHOU, H.; NISHIHARA, S.; REN, X. M. *Temperature-induced assembly of MOF polymorphs: Syntheses, structures and physical properties*. Crystal Engineering Communications, v. 14, n° 5, p. 1856-1864, 1012b.
- [61] CALDERONE, P. J.; BANERJEE, D.; PLONKA, A. M.; KIM, S. J.; PARISE, J. B. *Temperature dependent structure formation and photoluminescence studies of a series of magnesium-based coordination networks*. Inorgica Chimica. Acta, v. 394, p. 452-458, 2013.
- [62] KIM, D.; SONG, X.; YOON, J. H.; LAH, M. S. *3,6-Connected metal-organic frameworks based on triscarboxylate as a 3-connected organic node and a linear trinuclear  $\text{Co}_3(\text{COO})_6$  secondary building unit as a 6-connected node*. Crystal Growth & Design, v. 12, n° 8, p. 4186-4193, 2012.
- [63] MAHATA, P.; PRABU, M.; NATARAJAN, S. *Role of temperature and time in the formation of infinite MOM linkages and isolated clusters in MOFs: a few illustrative examples*. Inorganic Chemical, v. 47, n° 19, p. 8451–8463, 2008.
- [64] BURROWS, A. D.; FROST, C. G.; KANDIAH, M.; KEENAN, L. L.; MAHON, M.F.; SAVARESE, T.L.; WARREN, J.E. *The effect of reaction conditions on the nature of cadmium 1,3,5-benzenetricarboxylate metal-organic frameworks*. Inorganica Chimica Acta, v. 366, n° 1, p. 303-309, 2011.
- [65] LU, X. Q.; JIANG, J. J.; CHEN, C. L.; KANG, B. S.; SU, C. Y. *3D coordination polymers with nitrilotriacetic and 4,4'-bipyridyl mixed ligands: structural variation based on dinuclear or tetranuclear subunits assisted by NaO and/or OHO interactions*. Inorganic Chemistry, v. 44, n° 13, p. 4515-4521, 2005.
- [66] CHENG, Y.; XU, P.; DING, Y. B.; YIN, Y. G. *Stoichiometry-dominated in situ formation of iodocuprate clusters and dimethyl-2,2[prime or minute]-biimidazoles as building units of coordination architectures*. Crystal Engineering Communications, v. 13, n° 7, p. 2644-2648, 2011b.
- [67] LIU, Y.; QI, Y.; SU, Y. H.; ZHAO, F. H.; CHE, Y. X.; ZHENG, J. M. *Five novel cobalt coordination polymers: effect of metal-ligand ratio and structure characteristics of flexible bis(imidazole) ligands*. Crystal Engineering Communications, v. 12, n° 10, p. 3283-3290, 2010.
- [68] GAO, Q.; XIE, Y. B.; LI, J. R.; YUAN, D. Q.; YAKOVENKO, A. A.; SUN, J. H.; ZHOU, H. C. *Tuning the formations of metal-organic frameworks by modification of ratio of reactant, acidity of reaction system, and use of a secondary ligand*. Crystal Growth & Design, v. 12, n° 1, p. 281-288, 2012.
- [69] BOURNE, S. A.; MOITSHEKI, L. J. *Anion dependent structural diversity in cobalt(ii) complexes of 4,4[prime or minute]-bipyridine-N, N[prime or minute]-dioxide*. Crystal Engineering Communications, v. 7, n° 112, p. 674-681, 2005.
- [70] AWALEH, M. O.; BADIA, A.; BRISSE, F. *Influence of the Anion on the Structure of Bis(methylthio)methane Supramolecular Coordination Complexes*. Crystal Growth & Design, v. 6, n° 12, p. 2674-2685, 2006.

- [71] YI, L.; YANG, X.; LU, T.; CHENG, P. *Self-assembly of righthanded helical infinite chain, one- and two-dimensional coordination polymers tuned via anions*. *Crystal Growth & Design*, v. 5, n°. 3, p. 1215-1219, 2005.
- [72] MCKELLAR, S. C.; GRAHAM, A. J.; ALLAN, D. R.; MOHIDEEN, M. I. H.; MORRIS, R. E.; MOGGACH, S. A. *The effect of pressure on the post-synthetic modification of a nanoporous metal-organic framework*. *Nanoscale*, v. 6, n°. 8, p. 4163-4173, 2014
- [73] MATHEW. S.; SEETHARRAJ. R.; ARYA. R.; VANDANA. P. V. *Dependence of solventes, pH, molar ratio and temperature in tuning metal organic framework architecture*. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 12, p. 295-315, 2019.
- [74] ISRAR, F.; KIM, D. K.; KIM, Y.; & CHUN, W. *Scope of various solvents and their effects on solvothermal synthesis of Ni-BTC*. *Química Nova*, v. 39, n°. 6, p. 669-675, 2016.
- [75] BISWAS, S.; GRZYWA, M.; NAYEK, H. P.; DEHNEN, S.; SENKOVSKA, I.; KASKEL, S.; VOLKMER, D. *A cubic coordination framework constructed from benzobistriazolate ligands and zinc ions having selective gas sorption properties*. *Dalton Transactions*, v. 33, p. 6487-6495, 2009.
- [76] CHAUDHARI, A. K.; MUKHERJEE, S.; NAGARKAR, S. S.; JOARDER, B.; GHOSH, S. K. *Bi-porous metal-organic framework with hydrophilic and hydrophobic channels: selective gas sorption and reversible iodine uptake studies*. *Crystal Engineering Communications*, v. 15, n°. 45, p. 9465-9471, 2013.
- [77] BANERJEE, D.; FINKELSTEIN, J.; SMIRNOV, A.; FORSTER, P.M.; BORKOWSKI, L.A.; TEAT, S.J.; PARISE, J.B. *Synthesis and structural characterization of magnesium based coordination networks in different solvents*. *Crystal Growth & Design*, n°. 11, v. 6, p. 2572–2579, 2011.
- [78] LI, L.; WANG, S.; CHEN, T.; SUN, Z.; LUO, J.; HONG, M. *Solvent-dependent formation of Cd(II) coordination polymers based on a C2-symmetric tricarboxylate linker*. *Crystal Growth & Design*, n°. 12, v. 8, p. 4109–4115, 2012b.
- [79] MIRANDA Y. C. *Novos compostos bis-dipivaloilmetanato de íons lantanídeos trivalentes: síntese, caracterização e transferência de energia*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal da Paraíba, 2016.
- [80] ALBERNAZ. V. L. *Síntese verde de nanopartículas de prata com extrato aquoso de folhas de Brosimum gaudichaudii, caracterização fisicoquímica, morfológica e suas aplicações no desenvolvimento de um nanobiossensor eletroquímico*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Ciências Biológicas da Universidade de Brasília, 2014
- [81] MALVERN. *Zetasizer Nano Series User Manual*. User Manuals, England, 2004. Disponível em: <[http://www.biophysics.bioc.cam.ac.uk/files/Zetasizer\\_Nano\\_user\\_manual\\_Man0317-1.1.pdf](http://www.biophysics.bioc.cam.ac.uk/files/Zetasizer_Nano_user_manual_Man0317-1.1.pdf)>. Acesso em: 19/11/2013.

[82] SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. *Identificação Espectrofotométrica de Compostos Orgânicos*. 6ª edição, Rio de Janeiro: LTC, 2013. (tradução Ricardo Bicca de Alencastro).

[83] PATISSON, F.; VIGIER, N.; GRANDJEAN, S.; ALMEIDA, L da. *New insights on the thermal decomposition of lanthanide(III) and actinide(III) oxalates: from neodymium and cerium to plutonium*. European Journal of Inorganic Chemistry, v. 31, p. 4986-4999, 2012.

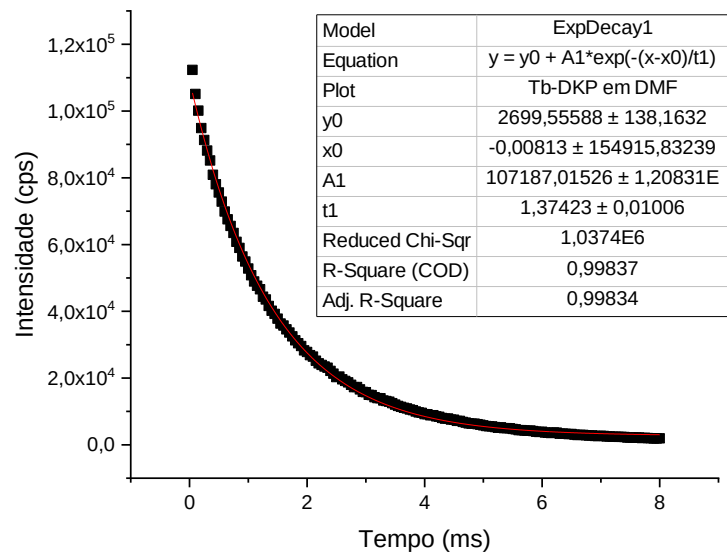
[84] LOURENÇO, A. de A. *Polímeros de coordenação heterobimetálicos como potenciais catalisadores em reações de oxidação de álcoois*. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Federal da Paraíba, 2018.

[85] ZHOU, Y.; XU, S.; ZHANG, L.; AHMAD, W.; SHI, Z &. *Photoluminescent 3D Lanthanide–Organic Frameworks Based on 2,5-Dioxo-1,4-piperazinylbis(methylphosphonic) Acid Formed via in Situ Cyclodehydration of Glyphosates*. Inorganic Chemistry, v. 52, nº. 11, p. 6338-6345, 2013.

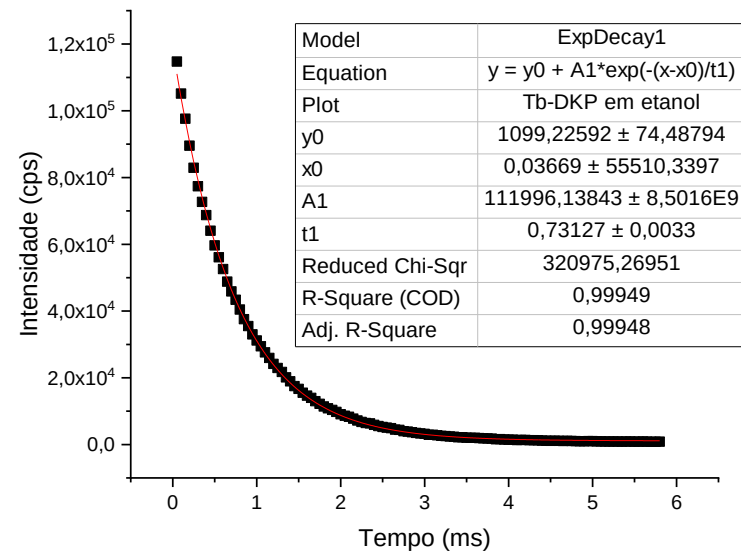
[86] SILVA, F. F da.; OLIVEIRA, C. A. F de.; FALCÃO, E. H. L.; GATTO, C. C.; COSTA JÚNIOR, N. B da.; FREIRE, R. O; JÚNIOR, S. A.; CHOJNACKI, J. *Hydrothermal reactions: From the synthesis of ligand to new lanthanide 3D-coordination polymers*. Journal of Solid State Chemistry, nº. 207, p. 132.

# APÊNDICE

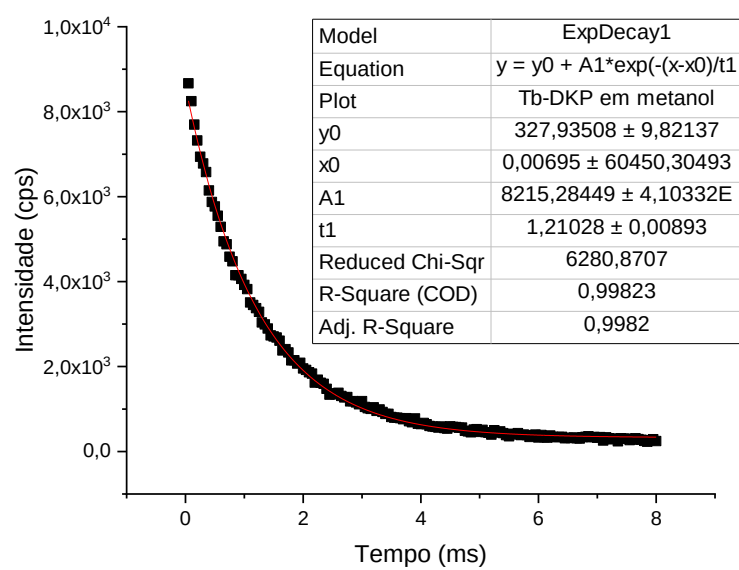
**Figura A.1.** Curvas de decaimento de luminescência para os compostos [Tb-(DKP)(Ox)-D] (a), [Tb-(DKP)(Ox)-E] (b) e [Tb-(DKP)(Ox)-M] (c), respectivamente, com emissão em, aproximadamente, 545 nm.



(a)



(b)



(c)