

Universidade Federal de Juiz de Fora
Instituto de Ciências Exatas
Programa de Pós-Graduação em Química

Caio Martins de Almeida Magalhães

**Síntese, caracterização e estudo fotoluminescente de redes metalorgânicas
contendo íons lantanídeos (LnOFs)**

Juiz de Fora
2025

Caio Martins de Almeida Magalhães

**Síntese, caracterização e estudo fotoluminescente de redes metalorgânicas contendo íons
lantanídeos (LnOFs)**

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-graduação em Química da Universidade
Federal de Juiz de Fora como requisito à
obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Química Inorgânica

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Flávia Cavalieri Machado

Coorientador: Dr. Leonã da Silva Flores

Juiz de Fora

2025

Ficha catalográfica elaborada através do programa de geração automática da Biblioteca Universitária da UFJF, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Magalhães, Caio Martins de Almeida.

Síntese, caracterização e estudo fotoluminescente de redes metalorgânicas contendo íons lantanídeos (LnOFs) / Caio Martins de Almeida Magalhães. -- 2025.

70 f. : il.

Orientadora: Flávia Cavalieri Machado

Coorientador: Leonã da Silva Flores

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química, 2025.

1. Lantanídeos. 2. LnOFs. 3. Carboxilatos. I. Machado, Flávia Cavalieri, orient. II. Flores, Leonã da Silva, coorient. III. Título.

Caio Martins de Almeida Magalhaes

Síntese, caracterização e estudo fotoluminescente de redes metalorgânicas contendo íons lantanídeos (LnOFs)

Dissertação
apresentada ao
Programa de Pós-
Graduação em
Química
da Universidade
Federal de Juiz de
Fora como requisito
parcial à obtenção do
título de Mestre em
Química. Área de
concentração: Química.

Aprovada em 26 de fevereiro de 2025.

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Flávia Cavalieri Machado - Orientadora
Universidade Federal de Juiz de Fora

Dr. Leonã da Silva Flores - Coorientador
Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof. Dr. Willian Xerxes Coelho Oliveira
Universidade Federal de Minas Gerais

Prof. Dr. Maurício Antônio Pereira da Silva
Universidade Federal de Juiz de Fora

Juiz de Fora, 11/02/2025.



Documento assinado eletronicamente por **Flavia Cavalieri Machado, Professor(a)**, em 26/02/2025, às 16:31, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º



do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Willian Xerxes Coelho Oliveira, Usuário Externo**, em 26/02/2025, às 16:31, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Mauricio Antonio Pereira da Silva, Professor(a)**, em 26/02/2025, às 16:31, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Leonã da Silva Flores, Usuário Externo**, em 27/02/2025, às 12:11, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no Portal do SEI-Ufjf (www2.ufjf.br/SEI) através do ícone Conferência de Documentos, informando o código verificador **2241438** e o código CRC **AE6F0470**.

Dedico este trabalho a minha esposa Letícia, aos meus pais
Reinaldo e Patrícia e minha irmã Beatriz.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus, pela força e sabedoria concedidas ao longo de todo este percurso, especialmente nos momentos mais desafiadores.

À minha esposa Letícia, que esteve ao meu lado em cada etapa, oferecendo apoio incondicional, paciência e incentivo constante. Sua presença foi essencial para que eu pudesse seguir em frente mesmo diante das dificuldades.

Aos meus pais, que, desde a infância, me ensinaram o valor do estudo e do esforço, e que, durante o mestrado, foram um suporte fundamental para a concretização deste sonho.

Sou grato à minha orientadora Prof.^a Dr.^a Flávia Cavalieri, que, mesmo nos momentos em que a ansiedade ameaçava me paralisar, me incentivou a recomeçar, oferecendo sempre palavras de apoio. Ao meu coorientador Dr. Leonã, agradeço pela disponibilidade e pela contribuição em cada etapa deste trabalho, sempre disposto a ajudar e a compartilhar seu conhecimento.

Não poderia deixar de agradecer aos amigos e minha irmã que estiveram presentes ao longo desta caminhada, em especial aos amigos da Química, que, de diversas formas, contribuíram para tornar essa trajetória mais leve e possível

À Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF), ao Departamento de Química e ao Programa de Pós-Graduação em Química, pela formação acadêmica e pela infraestrutura disponibilizada

Ao Departamento de Metalurgia do IF Sudeste MG – campus Juiz de Fora, em especial ao Prof. Dr. Lecino e ao Técnico Felype, agradeço pela disponibilização do difratômetro de pó e pela colaboração.

Aos amigos do GPQMAP em especial Prof.^a Dr.^a. Charlane, Rafael, Flávia Heredia e Maria Eduarda e Talita. Obrigado pelo apoio ao longo de todo o tempo desde o período de IC até o mestrado. Fica também o agradecimento ao Hudson, Flávia Marques e Linus Pauling por todo o apoio nas análises dos compostos, muitas vezes com prazos apertados.

Agradeço também às agências de fomento CAPES, CNPq e FAPEMIG, cujo apoio financeiro foi imprescindível para a realização deste trabalho.

Por fim, a todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho, deixo aqui o meu mais sincero muito obrigado.

RESUMO

Neste trabalho, buscou-se a obtenção de redes metalorgânicas (LnOFs) contendo íons lantanídeos, com foco nas propriedades luminescentes características dessa série de metais, as quais os tornam promissores para aplicações em sensores, dispositivos emissores de luz, entre outras. As LnOFs foram obtidas por síntese hidrotérmica, utilizando os ligantes 2,5-tiofenodicarboxilato (TDC) e 2,5-furanodicarboxilato (FDC), em combinação com oxalato de sódio (ox), na presença dos íons Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+} . As amostras sintetizadas foram caracterizadas por espectroscopia de absorção no infravermelho, espectroscopia de espalhamento Raman, difração de raios X por policristais e difração de raios X por monocristal. As análises revelaram a formação de dois compostos inéditos, $[\text{Eu}_2(\text{TDC})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Tb}_2(\text{TDC})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$, os quais cristalizam nos grupos espaciais $\text{P2}_1/\text{c}$ e $\text{C2}/\text{c}$, respectivamente. Foi também obtido o composto $[\text{Gd}_2(\text{TDC})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$, previamente reportado na literatura, utilizado neste trabalho como referência para comparação estrutural. Para os compostos, foram realizadas análise elementar (CHN), análise termogravimétrica, determinação da estrutura cristalina e análise fotoluminescente. Esta última demonstrou que os materiais apresentam emissões características, sendo a do Eu^{3+} na região do vermelho e a do Tb^{3+} na região do verde. Embora o foco tenha sido nos compostos inéditos, diversas sínteses foram conduzidas, incluindo estruturas já descritas, de modo a permitir uma comparação mais abrangente do comportamento estrutural e luminescente da série.

Palavras-chave: lantanídeos; LnOFs; carboxilatos.

ABSTRACT

In this work, metal-organic frameworks (LnOFs) containing lanthanide ions were obtained, focusing on the characteristic luminescent properties of this series of metals, which make them promising for applications in sensors, light-emitting devices, among others. The LnOFs were synthesized via hydrothermal methods, using the ligands 2,5-thiophenedicarboxylate (TDC) and 2,5-furandicarboxylate (FDC) in combination with sodium oxalate (ox), in the presence of Eu^{3+} , Tb^{3+} , and Gd^{3+} ions. The synthesized materials were characterized by infrared absorption spectroscopy, Raman scattering spectroscopy, powder X-ray diffraction, and single-crystal X-ray diffraction. The analyses revealed the formation of two novel compounds, $[\text{Eu}_2(\text{TDC})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Tb}_2(\text{TDC})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$, which crystallize in the $\text{P2}_1/\text{c}$ and $\text{C2}/\text{c}$ space groups, respectively. The compound $[\text{Gd}_2(\text{TDC})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$, previously reported in the literature, was also obtained and used as a structural reference in this study. Elemental analysis (CHN), thermogravimetric analysis, crystal structure determination, and photoluminescence analysis were carried out. The latter showed that the compounds exhibit characteristic emissions, with Eu^{3+} emitting in the red region and Tb^{3+} in the green region. Although the focus was on the novel compounds, several syntheses were performed, including previously reported structures, to allow a broader comparison of the structural and luminescent behavior within the series.

Keywords: lanthanides; LnOFs; carboxylates.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ilustração construção processo de estruturação das MOFs	14
Figura 2 - Número de publicações contendo o termo “ <i>Metal Organic Framework</i> ” de 1998 até 2023 na base de dados do Web of Science	15
Figura 3 - Pesquisa realizada na base de dados do site Web of Science, mostrando a distribuição das áreas de publicação contendo o termo: “ <i>Metal Organic Framework</i> ”	16
Figura 4 - Classificação das MOFs quanto a sua robustez	17
Figura 5 - Número de publicações contendo o termo “ <i>Lanthanide Metal Organic Framework</i> ” de 1999 até 2023 na base de dados do Web of Science	18
Figura 6 - Esquema demonstrativo da transferência de energia do efeito antena	20
Figura 7 - Diagrama de energia para um complexo de európio	21
Figura 8 - Modos de coordenação comuns em ligantes, através de grupos carboxilatos	22
Figura 9 - Estrutura dos ligantes	22
Figura 10 - Série de compostos encontrados na busca realizada no bando de dados da CCDC, usando o software ConQuest	23
Figura 11 - Preparo da LnOF [Eu ₂ (TDC) ₂ (ox)(H ₂ O) ₄].H ₂ O	28
Figura 12 - Comparação entre os difratogramas experimentais dos compostos obtidos com difratogramas simulados	32
Figura 13 - Comparação entre os difratogramas experimentais obtidos para as LnOFs de európio e gadolínio com a série de isoestruturas descritas na literatura	33
Figura 14 - Comparação entre o difratograma obtido para a LnOF de térbio com a série de isoestruturas descritas na literatura	34
Figura 15 - Espectros Raman para a série com o ligante TDC	35
Figura 16 - Espectros na região do infravermelho para a série com o ligante TDC	35
Figura 17 - Comparação dos espectros infravermelho e Raman para a LnOF [Eu(TDC)(ox)]-1	36
Figura 18 - Unidade assimétrica da estrutura cristalina de [Eu ₂ (TDC) ₂ (ox)(H ₂ O) ₄].H ₂ O	37
Figura 19 - Ambiente de coordenação no fragmento da estrutura cristalina de [Eu ₂ (TDC) ₂ (ox)(H ₂ O) ₄].H ₂ O, mostrando os modos de coordenação dos ligantes TDC e ox e a geometria do centro metálico	38
Figura 20 - Vista da expansão polimérica da estrutura cristalina em três dimensões, evidenciando a geometria do poro formado	41
Figura 21 - Ambiente supramolecular, evidenciando dois diferentes tipos de cavidades e um conjunto gráfico de ligações de hidrogênio formando um anel contendo 9 átomos	42

Figura 22 - Unidade assimétrica da estrutura cristalina de $[\text{Tb}_2(\text{TDC})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$	45
Figura 23 - Ambiente de coordenação no fragmento da estrutura cristalina de $[\text{Tb}_2(\text{TDC})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$, mostrando os modos de coordenação dos ligantes TDC e ox e a geometria dos centros metálicos.....	46
Figura 24 - Vista da expansão polimérica da estrutura cristalina em três dimensões, evidenciando a geometria de poro formada.....	49
Figura 25 - Análise termogravimétrica do composto $[\text{Eu}_2(\text{TDC})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$, realizada em atmosfera inerte (N_2)	51
Figura 26 - Curvas termogravimétricas para as LnOFs 3 e 4.....	51
Figura 27 - Análise termogravimétrica do composto $[\text{Tb}_2(\text{TDC})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$, realizada em atmosfera inerte (N_2)	52
Figura 28 - Espectros de excitação e emissão obtidos para o composto $[\text{Eu}_2(\text{TDC})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$	54
Figura 29 - Espectros de emissão obtidos para o composto $[\text{Eu}_2(\text{TDC})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ com excitação em $\lambda = 370 \text{ nm}$	55
Figura 30 - Curva de decaimento para o composto $[\text{Eu}_2(\text{TDC})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$	56
Figura 31 - Espectros de excitação e emissão obtidos para o composto $[\text{Tb}_2(\text{TDC})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$	57
Figura 32 - Espectros de emissão obtidos para o composto $[\text{Tb}_2(\text{TDC})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ com excitação em $\lambda = 355 \text{ nm}$	58
Figura 33 - Curva de decaimento para o composto $[\text{Tb}_2(\text{TDC})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$	59
Figura 34 - Comparação dos difratogramas obtidos para a série com os ligantes FDC e ox ...	60
Figura 35 - Difratogramas comparando a LnOF $[\text{Gd}(\text{FDC})(\text{ox})]-1$ com a estrutura reportada VAZLIT e IPOHED	61
Figura 36 - Comparação dos padrões de difração entre as LnOFs $[\text{Gd}(\text{FDC})(\text{ox})]-1$ e 2 com os difratogramas simulados da VAZLIT e VAZLIT01	62
Figura 37 - Espectros Raman para a série com o ligante FDC.....	63
Figura 38 - Espectros na região do infravermelho para a série com o ligante FDC.....	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais distâncias de ligação / Å e ângulos de ligação / ° para o composto $[\text{Eu}_2(\text{TDC})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$	39
Tabela 2 - Parâmetros geométricos verificados, obedecendo os critérios de Lippard-Russ (Porai-Koshits; Aslanov, 1972), para a determinação da geometria do poliedro de coordenação em $[\text{Eu}_2(\text{TDC})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$	40
Tabela 3 - Principais distâncias de ligação / Å e ângulos de ligação / ° para as ligações de hidrogênio do composto $[\text{Eu}_2(\text{TDC})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$	43
Tabela 4 - Dados cristalográficos e parâmetros de refinamento da estrutura de $[\text{Eu}_2(\text{TDC})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ e comparação com as estruturas descritas na literatura.....	44
Tabela 5 - Principais distâncias de ligação / Å e ângulos de ligação / ° para o composto $[\text{Tb}_2(\text{TDC})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$	47
Tabela 6 - Parâmetros geométricos verificados, obedecendo os critérios de e Lippard-Russ (Porai-Koshits; Aslanov, 1972), para a determinação da geometria dos poliedros de coordenação em $[\text{Tb}_2(\text{TDC})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$	48
Tabela 7 - Dados cristalográficos e parâmetros de refinamento da estrutura de $[\text{Tb}_2(\text{TDC})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$	50
Tabela 8 - Análise elementar do composto $[\text{Eu}_2(\text{TDC})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$	52
Tabela 9 - Análise elementar do composto $[\text{Tb}_2(\text{TDC})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$	53
Tabela 10 - Série de dados cristalográficos completa	69

SUMÁRIO

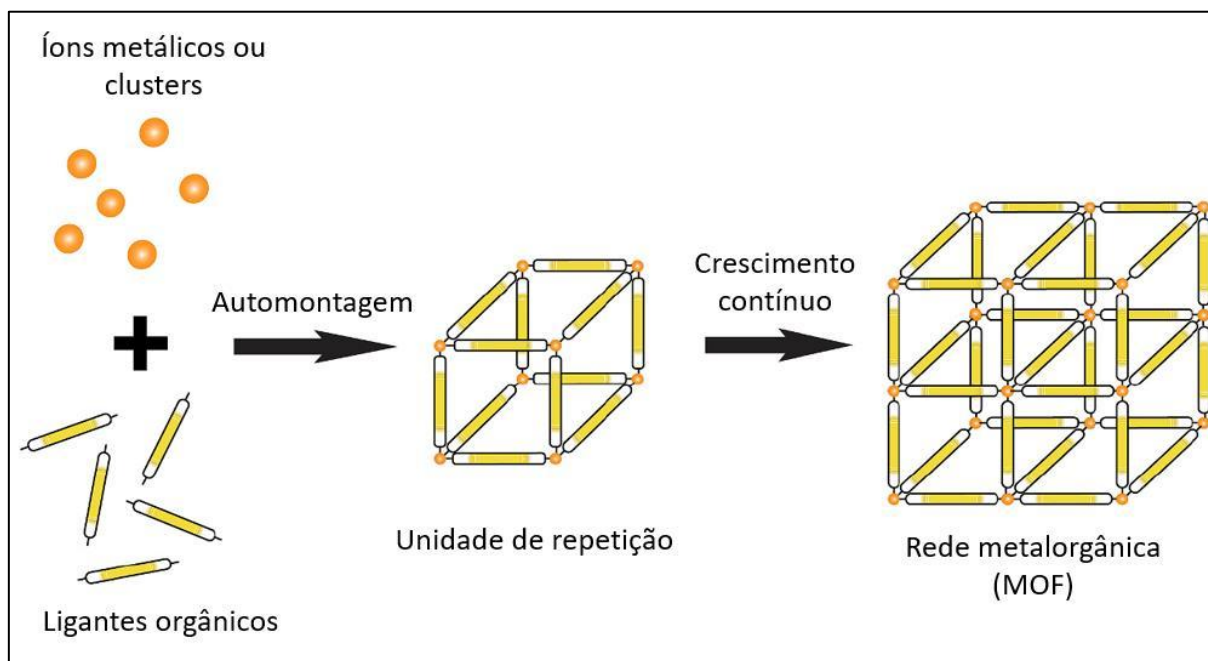
1 INTRODUÇÃO	14
1.1 Estabilidade estrutural das MOFs	16
1.2 Sínteses de MOFs	17
1.3 As MOFs baseadas em lantanídeos (LnOFs)	18
2 DESENVOLVIMENTO	19
2.1 A fotoluminescência de íons lantanídeos e as LnOFs	19
2.2 Os ligantes orgânicos e as LnOFs	20
3 OBJETIVOS	24
3.1 Objetivos gerais	24
3.2 Objetivos específicos	24
4 PARTE EXPERIMENTAL	25
4.1 Reagentes	25
4.2 Técnicas de caracterização e equipamentos	25
4.2.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	25
4.2.2 Espectroscopia de espalhamento Raman	25
4.2.3 Análise Elementar	26
4.2.4 Análise Termogravimétrica	26
4.2.5 Difração de raios X por policristais	26
4.2.6 Difração de raios X por monocristal	26
4.2.7 Espectroscopia de fotoluminescência	27
4.3 Sínteses das LnOFs	27
4.3.1 Sínteses com os ligantes 2,5-tiofenodicarboxilato (TDC) e oxalato (ox)	28
4.3.2 Síntese com os ligantes 2,5-furanodicarboxilato (FDC) e oxalato (ox)	29
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	31
5.1 Série das LnOFs baseadas nos ligantes TDC e ox.	31
5.1.1 Análises de difração de raios X por policristais	31
5.1.2 Análises de espectroscopia vibracional	34
5.1.3 Análises de difração de raios X por monocristal do composto Eu ₂ (TDC) ₂ (ox)(H ₂ O) ₄ ·H ₂ O	37
5.1.4 Análises de difração de raios X por monocristal do composto [Tb ₂ (TDC) ₂ (ox)(H ₂ O) ₄].H ₂ O	45

5.1.5 Caracterização por análise termogravimétrica (TG) do composto $\text{Eu}_2(\text{TDC})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.	50
5.1.6 Caracterização por análise elementar (CHN) do composto $\text{Eu}_2(\text{TDC})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	52
5.1.7 Caracterização por análise termogravimétrica (TG) do composto $[\text{Tb}_2(\text{TDC})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$	52
5.1.8 Caracterização por análise elementar (CHN) do composto $\text{Tb}_2(\text{TDC})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	53
5.1.9 Espectroscopia fotoluminescente	53
5.2 Série das LnOs baseadas nos ligantes FDC e ox	59
5.2.1 Análises de difração de raios X por policristais	59
5.2.2 Análises de espectroscopia vibracional	62
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	64
REFERÊNCIAS	65

1 INTRODUÇÃO

As MOFs (redes metalorgânicas – do Inglês: *Metal-Organic Frameworks*) são uma classe específica de compostos de coordenação, definidos pela IUPAC (sigla em inglês para “União Internacional de Química Pura e Aplicada”), como: “redes de coordenação formadas com a utilização de ligantes orgânicos, que apresentem potenciais vacâncias” (Batten *et al.*, 2013). Dessa forma, tem-se que as redes metalorgânicas são compostos de coordenação formados por íons metálicos (podendo se apresentar com unidade mono ou polinuclear), juntamente com compostos orgânicos que atuem de modo divergente ligando os metais e estendendo a estrutura tridimensional do composto de coordenação formado. Estes compostos orgânicos podem ter diversas funções químicas, como imidazolatos (Noh; Lee; Kim, 2018), carboxilatos (Wang *et al.*, 2012), pirazolatos (Galli *et al.*, 2014), fosfonatos (Han *et al.*, 2023), que atuem como ligantes (Figura 1). O resultado é a formação de ligações coordenadas que estruturam um arranjo uni, bi ou tridimensional, com presença de porosidade permanente (Inamuddin *et al.*, 2020, p. 109).

Figura 1 - Ilustração construção processo de estruturação das MOFs

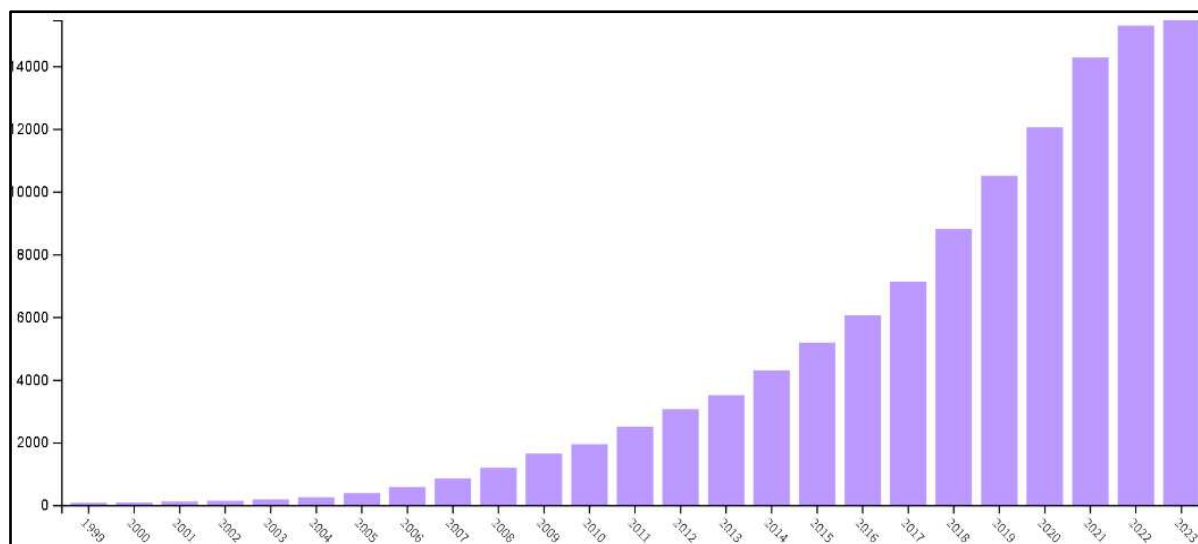


Fonte: Adaptado de (Sharanyakanth; Radhakrishnan, 2020), pelo autor (2025)

Essa classe de material tem sido estudada amplamente e apresenta um constante desenvolvimento desde os anos 90 (Figura 2). Embora historicamente a primeira publicação

seja um trabalho de Kinoshita e colaboradores, em 1959, foi somente após os trabalhos de Omar Yaghi e coautores sobre a MOF-5 que o termo “*Metal Organic Framework*” surgiu e se popularizou na literatura científica (Flor, 2017; Frem *et al.*, 2018).

Figura 2 - Número de publicações contendo o termo “*Metal Organic Framework*” de 1998 até 2023 na base de dados do Web of Science



Fonte: Elaborado pelo autor (2025) e acessado em www-webofscience-com.ez25.periodicos.capes.gov.br, 28/05/2024-10:34

O crescente interesse por essa área se mantém ao longo dos últimos anos devido à grande quantidade de aplicações possíveis que derivam das propriedades físicas e químicas desses compostos, como: baixa densidade, alta porosidade, elevada área específica, estabilidade térmica e cristalinidade, além da capacidade de modulações e introdução de novas funcionalidades químicas em seus poros (Sharmin; Zafar, 2016; Silva, 2019). Entre as potenciais aplicações, citam-se: sistema de detecção de íons, de gases e compostos orgânicos (Zhang *et al.*, 2018), liberação controlada de substâncias ou *drug delivery* (Horcajada *et al.*, 2012), catálise (Lee *et al.*, 2009), armazenamento de gases (Li *et al.*, 2019-) e a criação de dispositivos emissores de luz (Kaur *et al.*, 2019). A Figura 3 compila as principais áreas de pesquisa envolvendo as MOFs.

Figura 3 - Pesquisa realizada na base de dados do site Web of Science, mostrando a distribuição das áreas de publicação contendo o termo: “Metal Organic Framework”



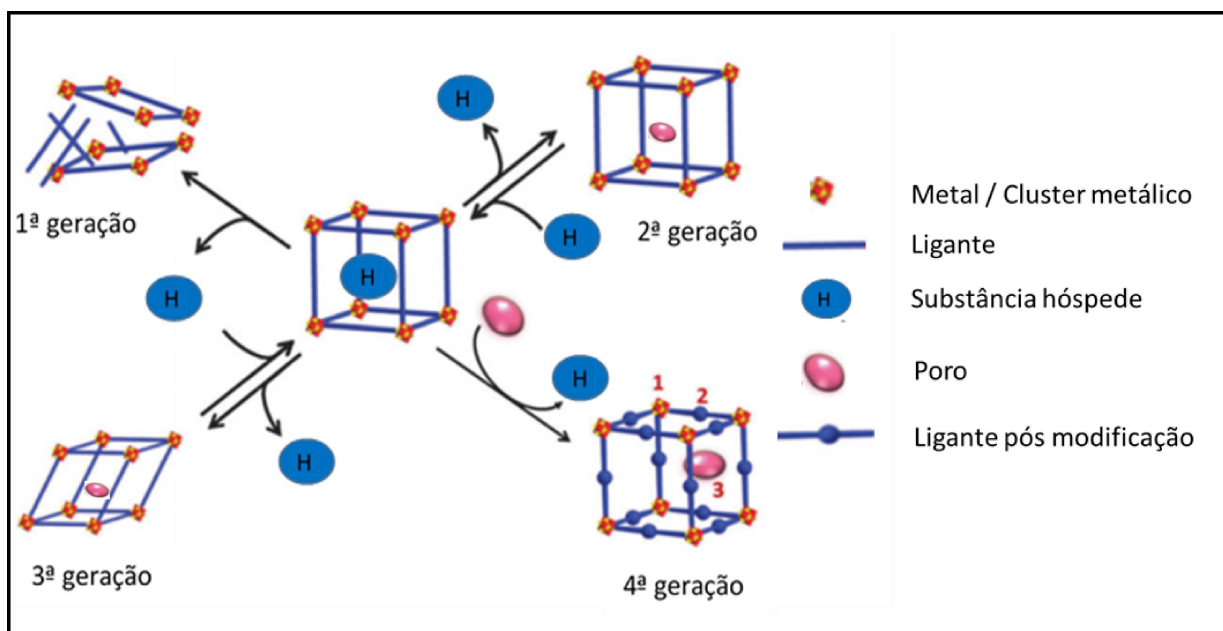
Fonte: Elaborado pelo autor (2025) e acessado em www-webofscience-com.ez25.periodicos.capes.gov.br, 28/05/2024-10:38

1.1 Estabilidade estrutural das MOFs

As MOFs podem ser classificadas quanto a sua “Robustez” (Liu *et al.*, 2014a). Essa classificação está relacionada com a estabilidade da MOF frente à sua interação com as substâncias “hóspedes” (sejam elas desejadas ou indesejadas) e também pela sua capacidade de sofrer modificações pós sintéticas.

A Figura 4 ilustra diferentes formas de interação hóspede-hospedeiro que afetarão a estabilidade estrutural. As MOFs da primeira geração, são aquelas onde a porosidade não é permanente após a saída da substância “hóspede”, levando ao colapso da rede. Essas MOFs costumam ser iônicas e seus poros apresentam contra íons responsáveis por compensar a carga total. Já as MOFs de segunda geração geralmente são neutras e apresentam rigidez, estabilidade e porosidade permanente, quando promovida a retirada das substâncias “hóspedes”. As MOFs da terceira geração exibem estabilidade e porosidade permanente, porém seus poros apresentam flexibilidade. Tal característica é conhecida como “capacidade de respiração” do poro. Por fim, as MOFs da quarta geração são constituídas por MOFs que mantêm sua integridade estrutural mesmo depois de modificações pós-sintéticas. (Liu *et al.*, 2014b).

Figura 4 - Classificação das MOFs quanto a sua robustez



Fonte: Adaptado de Liu *et al.*, 2014a, pelo autor (2025)

1.2 Sínteses de MOFs

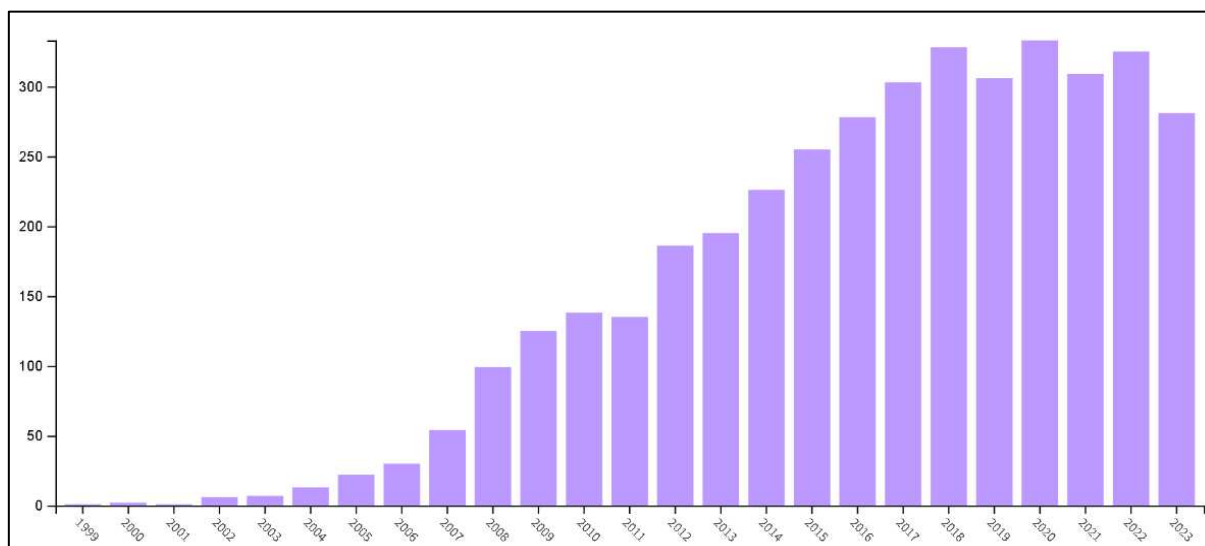
A área de síntese de MOFs é caracterizada por seu constante crescimento devido a grande flexibilidade na escolha de metais e ligantes, o que possibilita a criação de novos materiais. Sendo que a seleção do processo de síntese é essencial, já que a formação das MOFs depende de fatores como temperatura, pressão, pH, solubilidade e concentração dos reagentes (Fordham *et al.*, 2015). As técnicas de síntese mais utilizadas são: solvotérmica, refluxo, difusão, micro-ondas, mecanoquímica, sonoquímica, eletroquímica e ionotérmica (Silva, 2019).

Este trabalho faz o uso da solvotérmica, especificamente hidrotérmica uma vez que a síntese é realizada utilizando apenas a água como solvente. Essa metodologia consiste em reações realizadas sobre pressão, onde os reagentes são colocados dentro de recipiente de teflon e fechados em autoclaves (reatores), esses reatores são levados para estufas com controle de temperatura, geralmente por longos períodos de tempo. A temperatura, o tempo de síntese e de resfriamento tem grande impacto na morfologia e nas condições de cristalização do produto (Raptopoulou, 2021).

1.3 As MOFs baseadas em lantanídeos (LnOFs)

Chama-se LnOFs as redes metalorgânicas que são sintetizadas com íons metálicos da série dos lantanídeos. As LnOFs combinam as já exploradas características das MOFs, com as propriedades luminescentes dessa série de metais. Uma das principais aplicações utilizadas é na fabricação de sensores luminescentes (Sun *et al.*, 2021). Porém, existem estudos nas áreas de catalise (Zhang *et al.*, 2021) e separação/armazenamento de gases (Li; Chen, 2015). A Figura 5 mostra que o estudo das LnOFs assim como das MOFs também cresceu nos últimos anos indicando o interesse nessa área.

Figura 5 - Número de publicações contendo o termo “*Lanthanide Metal Organic Framework*” de 1999 até 2023 na base de dados do Web of Science



Fonte: Elaborado pelo autor (2025) e acessado em www-webofscience-com.ez25.periodicos.capes.gov.br, 28/05/2024-10:42

2 DESENVOLVIMENTO

A presente seção apresenta os fundamentos teóricos e os principais elementos que embasam este estudo, organizando a discussão em torno dos temas centrais da pesquisa

2.1 A fotoluminescência de íons lantanídeos e as LnOFs

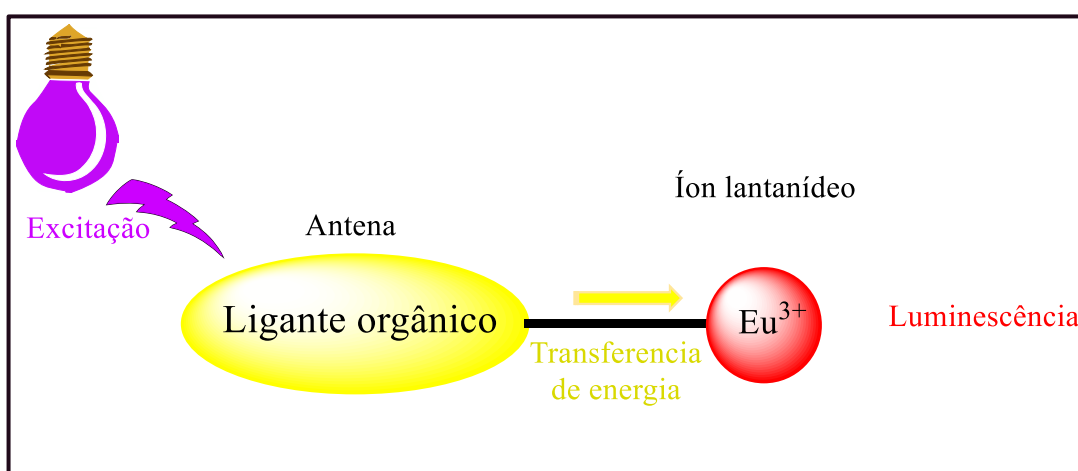
Os lantanídeos são uma série de metais localizados no grupo 3 e sexto período da Tabela Periódica. São compostos por 15 elementos com números atômicos que variam do 57 (lantânio) ao 71 (lutécio). São eles: La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu. Juntamente com os elementos Sc e Y, são chamados de “terras raras” (Housecroft, Catherine E.; Sharpe, 2006). Apesar da expressão “terras raras” não ser apropriada (Greenwood; Earnshaw, 1997) esses metais foram agrupados dessa forma devido às suas propriedades químicas muito semelhantes, que apresentam apenas pequenas diferenças de reatividade devido à diferença de seus raios iônicos (se analisados os íons trivalentes). De fato, esses metais são tão semelhantes que foram necessários mais de 150 anos para completar o grupo, desde a descoberta do Ítrio em 1794 e a identificação do promécio em 1947, devido à dificuldade de separação de cada metal nas amostras minerais extraídas (De Sousa Filho; Galaço; Serra, 2019).

A similaridade observada entre os íons trivalentes dos lantanídeos se deve à diminuição gradual do raio iônico ao longo da série (do lantânio - La ao lutécio - Lu), fenômeno conhecido como “contração lantanídea”. Essa redução corresponde a aproximadamente 20% do raio iônico ao longo da série e ocorre devido à baixa eficiência de blindagem dos elétrons no orbital 4f, que não conseguem neutralizar completamente a atração do núcleo sobre os elétrons mais externos. Como consequência, os íons lantanídeos apresentam bandas de absorção, excitação e emissão finas, além de longos tempos de vida no estado excitado (Marques, 2014). A propriedade luminescente presente nos metais dessa série se dá entre os íons de Ce(III) e Yb(III) uma vez que o íon La(III) não apresenta elétrons no orbital 4f e o Lu(III) tem o mesmo orbital completo. Entre os íons luminescentes são encontradas emissões na região do UV, do visível e infravermelho próximo (Hanninen, 2011).

2.2 Os ligantes orgânicos e as LnOFs

As propriedades luminescentes dos lantanídeos se devem às transições 4f-4f que são proibidas pela Regra de Laporte ($\Delta\ell = \pm 1$) (Queiroz, 2019). Devido a isso, seus coeficientes molares de absorção são muito baixos. Para aumentar a eficiência da luminescência dos materiais com lantanídeos uma das opções é explorar o “efeito antena”, através do uso de ligantes cromóforos responsáveis por absorver a luz, com uma alta absorção molar e transferir energia para o estado excitado dos lantanídeos que por sua vez irá emitir na sequência, como pode ser observado na Figura 6 (Junker *et al.*, 2018).

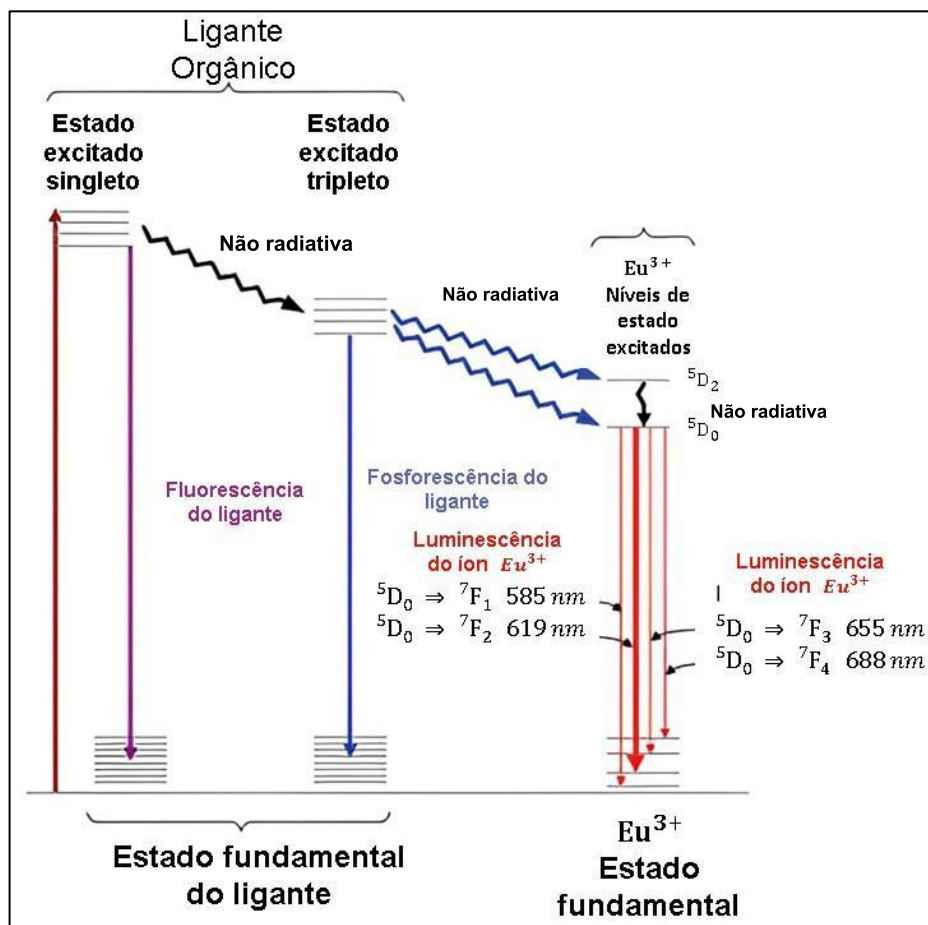
Figura 6 - Esquema demonstrativo da transferência de energia do efeito antena



Fonte: Elaborado pelo autor 2025

O processo de luminescência que ocorre na MOF se dá através da transferência de energia, o que está representado nos diagramas de energia na Figura 7. Nesse caso, o íon lantanídeo usado para exemplo é o Eu^{3+} . Inicialmente, deve-se ocorrer o processo de excitação dos elétrons dos ligantes orgânicos de seu estado fundamental singleto para o estado excitado singleto. Após isso, ocorre a transferência de energia de forma não radiativa do estado excitado singleto para o estado excitado tripleto do ligante. Na sequência há uma transferência de energia do ligante para o íon lantanídeo promovendo seus elétrons do estado fundamental 4f para o estado excitado $^5\text{D}_2$ ou $^5\text{D}_0$. Por fim para que ocorra a emissão esses elétrons devem retornar para o estado fundamental ^7F , o processo descrito corresponde a um dos processos estudados na literatura (Leif *et al.*, 2006).

Figura 7 - Diagrama de energia para um complexo de európio

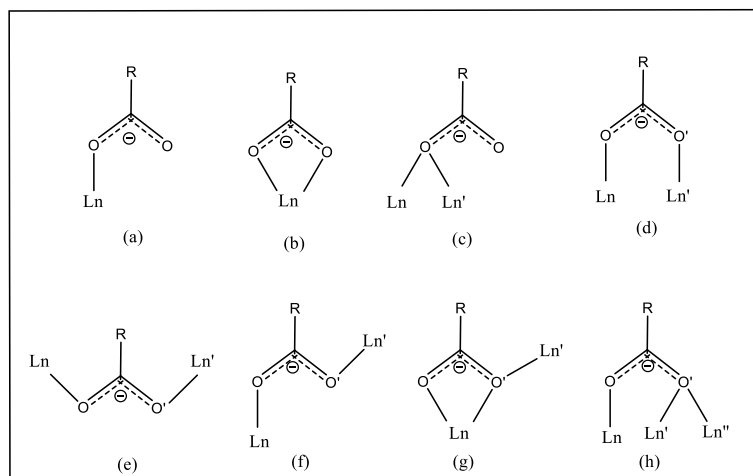


Fonte: Adaptado de (Leif *et al.*, 2006) pelo autor (2025).

Para este trabalho foram escolhidos os ligantes carboxilatos que são naturalmente cromóforos devido a sua função orgânica (Skoog *et al.*, 2015) e por isso atuam na sensibilização dos íons metálicos contribuindo para sua luminescência. Além disso, ligantes oxigenados como os carboxilatos são classificados como bases duras pelo Princípio de Pearson, apresentando a preferência para se coordenarem a ácidos duros, como os lantanídeos (Cotton, 2006).

Os ligantes carboxilatos apresentam uma diversidade de modos de coordenação possíveis com íons dos lantanídeos (Figura 8). Isso se deve ao seu grande raio iônico e a natureza iônica das ligações Lantanídeo–Oxigênio (Ln–O) (Lu; Wang, 2012).

Figura 8 - Modos de coordenação comuns em ligantes, através de grupos carboxilatos

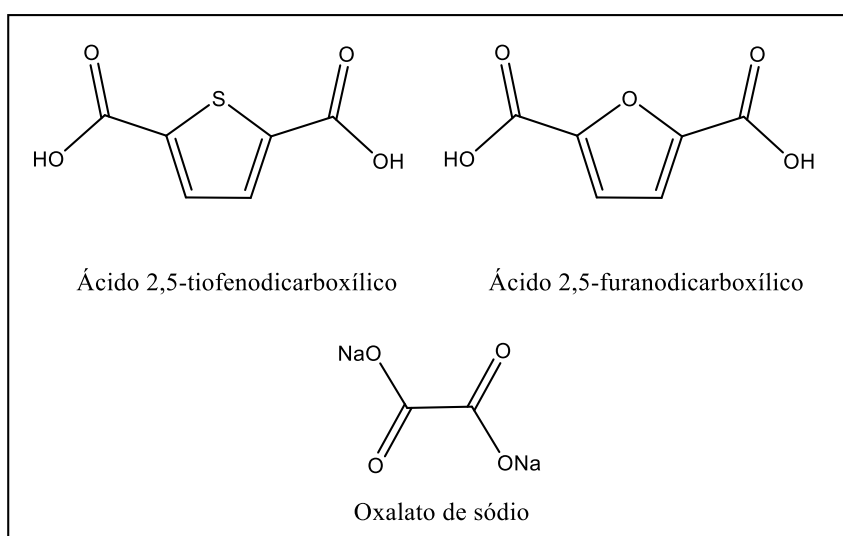


Legenda: a – monodentado (η^1); b – quelato simples (η^2); c – ponte monoatômica (μ_2 - η^2), d – bidentado em ponte syn-syn (μ_2 - $\eta^1\eta^1$ ZZ), e – bidentado em ponte anti-anti (μ_2 - $\eta^1\eta^1$ EE), f – bidentado em ponte syn-anti (μ_2 - $\eta^1\eta^1$ ZE), g – quelato tridentado (μ_2 - $\eta^2\eta^1$); h – ponte tridentada: (μ_3 - $\eta^1\eta^2$)

Fonte: Adaptado de (Lu; Wang, 2012), pelo autor (2025)

Os ligantes utilizados neste trabalho foram os ácidos 2,5-tiofenodicarboxílico e 2,5-furanodicarboxílico juntamente com o ligante oxalato de sódio (Figura 9). Estes foram combinados com os metais európio, térbio e gadolínio.

Figura 9 - Estrutura dos ligantes

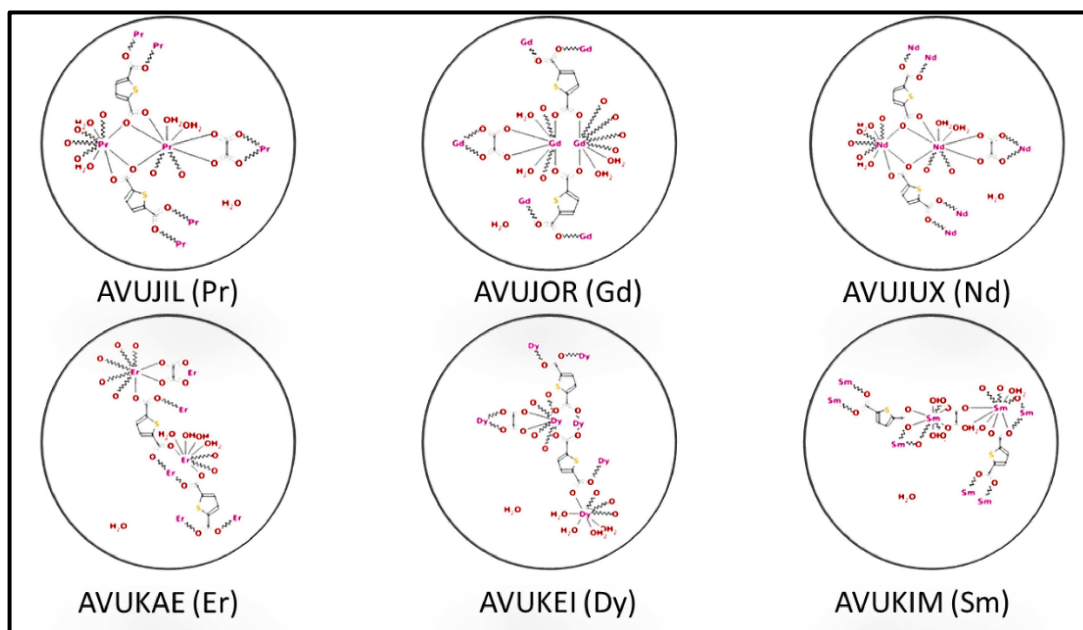


Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

Recorreu-se ao Centro de Dados Cristalográficos de Cambridge (CCDC), utilizando-se do programa ConQuest para realizar uma busca no banco de dados de estruturas cristalinas (CSD), a fim de localizar estruturas contendo os ligantes 2,5-tiofenodicarboxilato (TDC) e oxalato (ox), juntamente com metais da série dos lantanídeos. As estruturas cristalinas encontradas apresentam os seguintes códigos no CSD: AVUJIL (Praseodímio - Pr), AVUJOR (Gadolínio - Gd), AVUJUX (Neodímio - Nd) e AVUKIM (Samário - Sm). Os diagramas dessas estruturas estão mostrados na Figura 10. A série de compostos reportada envolve isoestruturas nos grupos espaciais $P2_1/c$ e $C2/c$ (Xu *et al.*, 2011). Ao analisar essa série já reportada, percebeu-se a ausência dos análogos metálicos baseados em Eu(III) e Tb(III), o que sugeriu a oportunidade expandir a série já reportada, com a síntese de novos compostos.

Em uma segunda busca, foi realizada a procura por estruturas com os ligantes 2,5-furanodicarboxilato (FDC) e oxalato (ox) e metais da série dos lantanídeos. Foram identificados diversos análogos metálicos também em isoestruturas com os grupos espaciais $P2_1/c$ e $C2/c$ (Guo *et al.*, 2021; Li *et al.*, 2015; Shi *et al.*, 2013; Wang *et al.*, 2012). Essas informações forneceram subsídios para o desenvolvimento do projeto, baseado em compostos com características estruturais e químicas similares.

Figura 10 - Série de compostos encontrados na busca realizada no bando de dados da CCDC, usando o software ConQuest



Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

3 OBJETIVOS

Esta seção apresenta o objetivo geral e os objetivos específicos da pesquisa, os quais orientam o desenvolvimento do estudo e delimitam os resultados que se pretende alcançar.

3.1 Objetivos gerais

Sintetizar e caracterizar LnOFs de Eu(III), Tb(III) e Gd(III) com os ligantes 2,5-tiofenodicarboxilato e 2,5-furanodicarboxilato combinados com o ligante oxalato, no intuito de se obter compostos para realização de estudo comparativo das propriedades luminescentes.

3.2 Objetivos específicos

Tem-se como objetivos específicos deste trabalho:

- a) sintetizar as LnOFs de Eu(III), Tb(III) e Gd(III), utilizando o ácido 2,5-tiofenodicarboxílico e oxalato de sódio;
- b) sintetizar as LnOFs de Eu(III), Tb(III) e Gd(III), utilizando o ácido 2,5-furanodicarboxílico e o oxalato de sódio;
- c) caracterizar todos os compostos obtidos através de técnicas analíticas (Análise Elementar e Análise Térmica (TG/DTA) e espectroscópicas (IV e Raman);
- d) determinar a estrutura dos compostos através da difração de raios X por policristais e por monocristal;
- e) estudar as propriedades luminescentes das LnOFs através da obtenção de seus espectros de excitação e emissão.

4 PARTE EXPERIMENTAL

Nesta seção, são descritos os materiais, métodos e procedimentos utilizados para a realização dos experimentos. São apresentados os reagentes empregados, as técnicas de caracterização adotadas e os equipamentos utilizados

4.1 Reagentes

Foram utilizados nos procedimentos experimentais os reagentes: oxalato de sódio (Vetec 99,5%), ácido tiofeno-2,5-dicarboxílico (Sigma-Aldrich-97%), ácido furano-2,5-dicarboxílico (Sigma-Aldrich-97%), nitrato de európio(III) pentahidratado (Sigma-Aldrich-99,9%), nitrato de térbio(III) pentahidratado (Sigma-Aldrich-99,9%), nitrato de gadolínio(III) hexahidratado (Sigma-Aldrich-99,9%), N,N dimetilformamida (DMF) (Cinética-99,8%) e água destilada.

4.2 Técnicas de caracterização e equipamentos

Foram utilizadas técnicas específicas de caracterização e equipamentos adequados para a análise e avaliação das amostras, conforme descrito a seguir.

4.2.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Na espectroscopia de absorção na região do infravermelho foi utilizado um espectrômetro Bruker, modelo Vertex70, com módulo Hyperion acoplado, utilizando um módulo de refletância total atenuada, ATR (Attenuated Total Reflectance), com superfície de diamante, resolução de 4 cm^{-1} e faixa espectral entre 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} . A coleta dos espectros foi realizada com 256 scans e resolução espectral de 4 cm^{-1} . Pertencente ao departamento de química da UFJF.

4.2.2 Espectroscopia de espalhamento Raman

Para as análises por espectroscopia Raman, foi utilizado um espectrômetro Bruker MultiRAM FT-Raman equipado com um detector Ge resfriado com N_2 líquido, com linha de

excitação de 1064 nm, por meio de um laser Nd:YAG, com microscópio acoplado. A coleta dos espectros foi realizada com uma potência de 50 mW e 256 scans. Pertencente ao departamento de química da UFJF.

4.2.3 Análise Elementar

Para as análises elementares, foi utilizado em equipamento Perkin Elmer modelo 2400. Essas análises foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química da universidade de São Paulo, USP.

4.2.4 Análise Termogravimétrica

Para a análise térmica foi utilizado equipamento TGA Q500, as amostras foram aquecidas na taxa de 15 °C/min, iniciando a análise em 30 °C com a temperatura final de 950 °C. Foi utilizado atmosfera de ar sintético. Essas análises foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química da universidade de São Paulo, USP.

4.2.5 Difração de raios X por policristais

As análises de difração de raios X por policristais utilizaram um difratômetro Bruker AXS D8 da Vinci diffractometer, equipado com filtro de Ni e fonte de radiação CuK α ($\lambda=1.5418$ Å), com detector linear Lynxeye. Pertencente ao departamento de química da UFJF ou ao IFSUDESTEMG – campus Juiz de Fora.

4.2.6 Difração de raios X por monocristal

As medidas de difração de raios X por monocristal utilizaram-se de um difratômetro Supernova Agilent, com detector de área CCD ATLAS S2, contendo duas microfones de radiação X (Cu e Mo) e sistema de medidas à baixa temperatura utilizando N₂ líquido. O programa CrysAlisPro (Agilent Technologies, 2014) foi usado para coleta de dados, indexação, escala e aplicação das correções de absorção empírica e numérica (baseada na integração Gaussiana sobre o modelo de cristal multifacetado). Foi utilizado o programa Olex2 (Dolomanov *et al.*, 2009) no processo de resolução da estrutura, a qual foi resolvida com o

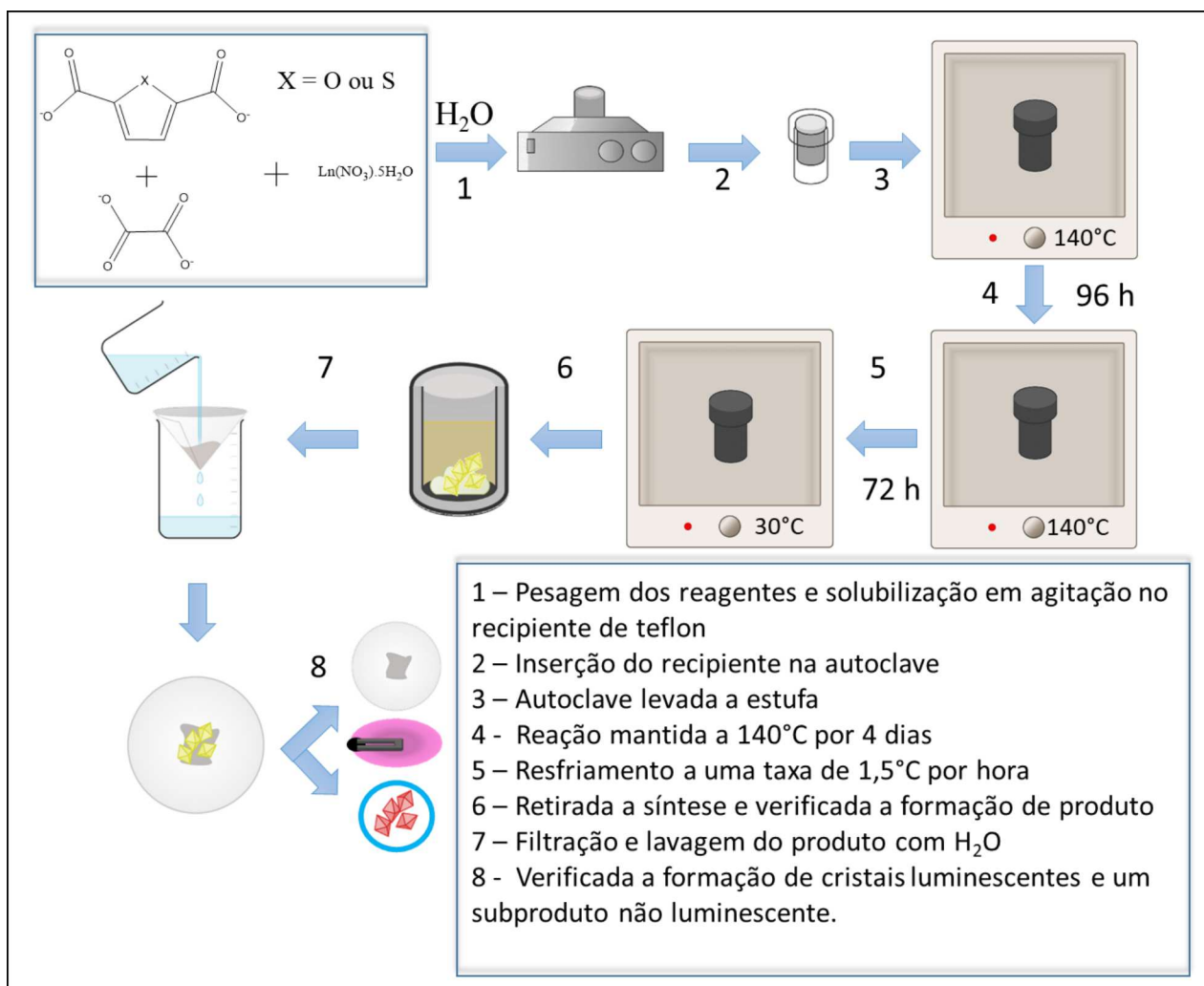
programa SHELXT (Sheldrick, George M., 2015), usando o método da fase intrínseca e o refinamento foi realizado com o programa SHELXL (Sheldrick, George M, 2015), usando o método dos mínimos quadrados. A análise dos parâmetros geométricos das interações na estrutura foi feita com os programas PLATON (Spek, 2015) e Olex2. Pertencente ao departamento de química da UFJF.

4.2.7 Espectroscopia de fotoluminescência

Os espectros de excitação e emissão foram adquiridos utilizando um espectrofluorímetro Horiba modelo Fluoromax – Plus equipado com lâmpada de xenônio de 150 W, livre de ozônio, montada verticalmente e de onda contínua (CW) e detector PMT R928P com contagem de fótons (185-850 nm) e fotodiodo de referência para monitoramento da saída da lâmpada. Pertencente ao departamento de química da UFJF.

4.3 Sínteses das LnOFs

As sínteses das LnOFs de Eu, Tb e Gd com os ligantes 2,5-tiofenodicarboxilato e oxalato e 2,5-furanodicarboxilato e oxalato foram realizadas seguindo-se o método descrito por (Xu *et al.*, 2011). A Figura 11 ilustra o procedimento dessas sínteses.

Figura 11 - Preparo da LnOF $[\text{Eu}_2(\text{TDC})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ 

Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

4.3.1 Sínteses com os ligantes 2,5-tiofenodicarboxilato (TDC) e oxalato (ox)

Em uma autoclave de teflon foram adicionados: 0,25 mmol do ácido 2,5-tiofenodicarboxílico, 0,25 mmol do oxalato de sódio e 0,25 mmol de $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ $\therefore$ ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$, Tb^{3+} e Gd^{3+}) em um volume final de 5,0 mL de H_2O e a mistura foi submetida à agitação por 30 minutos. Em seguida, os reatores foram levados a aquecimento a 140 °C por 4 dias e após esse período, foram resfriados até a temperatura ambiente a uma taxa de 1,53 °C/h. Os compostos formados foram filtrados e então foram então misturados com uma solução de 10mL de água destilada e DMF na proporção 4:1 e levados por 14 minutos ao banho no ultrassom. Após esse tempo foi realizada a filtração e lavagem exaustiva com água destilada afim de eliminar qualquer resquício de DMF. Antes de o produto ser levado ao ultrassom foram separados cristais luminescentes para a realização da difração de raios X por monocristal.

4.3.1.1 Síntese da LnOF [Eu₂(TDC)₂(ox)(H₂O)₄].H₂O

A LnOF de Eu³⁺ foi preparada seguindo o método descrito no item 4.3.1 adicionando-se 0,1070 g de Eu(NO₃)₃.5H₂O, 0,0425 g de ácido 2,5-tiofenodicarboxílico e 0,0335 g de oxalato de sódio a autoclave de teflon. Antes de ser realizado o processo de lavagem foram obtidos cristais amarelo pálidos e um pó branco, sendo que apenas os cristais apresentavam luminescência na faixa do vermelho.

4.3.1.2 Síntese da LnOF [Gd₂(TDC)₂(ox)(H₂O)₄].H₂O

A LnOF de Gd³⁺ foi preparada seguindo o método descrito no item 4.3.1 adicionando-se 0,1128 g de Gd(NO₃)₃.5H₂O, 0,0425 g de ácido 2,5-tiofenodicarboxílico e 0,0335 g de oxalato de sódio a autoclave de teflon. Antes de ser realizado o processo de lavagem foram obtidos cristais transparentes e um pó branco, sendo que apenas os cristais apresentavam luminescência na faixa do amarelo.

4.3.1.3 Síntese da LnOF [Tb₂(TDC)₂(ox)(H₂O)₄].H₂O

A LnOF de Tb³⁺ foi preparada seguindo o método descrito no item 4.3.1 adicionando-se 0,1088 g de Tb(NO₃)₃.5H₂O, 0,0425 g de ácido 2,5-tiofenodicarboxílico e 0,0335 g de oxalato de sódio a autoclave de teflon. Antes de ser realizado o processo de lavagem foram obtidos cristais transparentes e um pó branco, sendo que apenas os cristais apresentavam luminescência na faixa do verde.

4.3.2 Síntese com os ligantes 2,5-furanodicarboxilato (FDC) e oxalato (ox)

As sínteses das LnOFs de Eu, Tb e Gd com os ligantes 2,5-furanodicarboxilato e oxalato seguiram o mesmo método descrito no item 4.3.1, substituindo-se o ligante ácido 2,5-tiofenodicarboxílico pelo ácido 2,5-furanodicarboxílico.

4.3.2.1 Síntese da LnOF [Eu₂(FDC)₂(ox)(H₂O)₄].H₂O

A LnOF de Eu^{3+} foi preparada seguindo o método descrito no item 4.3.2 adicionando-se 0,1070 g de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0,0390 g de ácido 2,5-furanodicarboxilato e 0,0335 g de oxalato de sódio a autoclave de teflon. Antes de ser realizado o processo de lavagem foram obtidos cristais transparentes e um pó branco, sendo que apenas os cristais apresentavam luminescência na faixa do vermelho.

4.3.2.2 Síntese da LnOF $[\text{Gd}_2(\text{FDC})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$

A LnOF de Gd^{3+} foi preparada seguindo o método descrito no item 4.3.2 adicionando-se 0,1128 g de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0,0390 g de ácido 2,5-furanodicarboxilato e 0,0335 g de oxalato de sódio a autoclave de teflon. Antes de ser realizado o processo de lavagem foram obtidos cristais transparentes e um pó branco, sendo que apenas os cristais apresentavam luminescência na faixa do amarelo.

4.3.2.3 Síntese da LnOF $[\text{Tb}_2(\text{FDC})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$

A LnOF de Tb^{3+} foi preparada seguindo o método descrito no item 4.3.2 adicionando-se 0,1088g de $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0,0390 g de ácido 2,5-furanodicarboxilato e 0,0335 g de oxalato de sódio a autoclave de teflon. Antes de ser realizado o processo de lavagem foram obtidos cristais transparentes e um pó branco, sendo que apenas os cristais apresentavam luminescência na faixa do verde.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção, são apresentados e analisados os resultados obtidos a partir dos experimentos realizados, buscando estabelecer relações com a literatura e interpretar os dados à luz dos objetivos propostos.

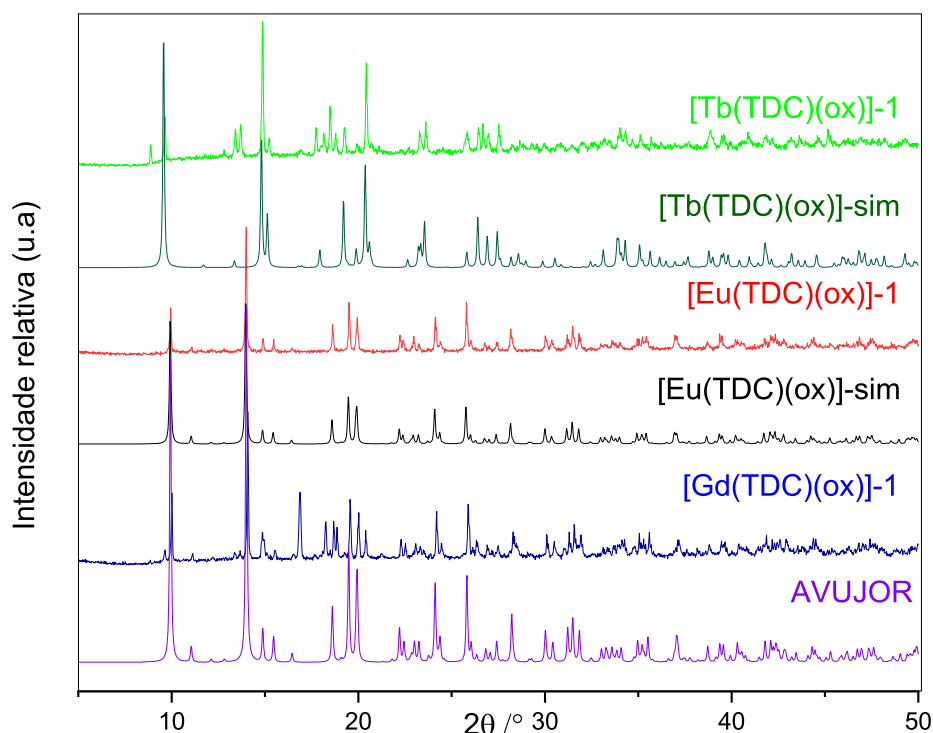
5.1 Série das LnOFs baseadas nos ligantes TDC e ox.

Nessa seção serão dispostos as análises realizadas das LnOFs $[\text{Eu}_2(\text{TDC})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Tb}_2(\text{TDC})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Gd}_2(\text{TDC})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4\cdot\text{H}_2\text{O}$. Para facilitar a descrição das LnOFs as mesmas poderão ser indicadas com a seguinte fórmula: $[\text{Ln}(\text{TDC})(\text{ox})]_x$, onde: Ln será o metal (Eu, Tb ou Gd) e x representará uma duplicata da síntese caso seja um valor numérico (1 e 2) ou indicará uma simulação (sim).

5.1.1 Análises de difração de raios X por policristais

Foi realizada a análise comparativa entre os padrões de difração dos produtos obtidos experimentalmente com o padrão de difração simulado para o produto que teve sua estrutura cristalina determinada através da difração de raios X por monocristal para as LnOFs de európio e térbio no caso do gadolínio foi utilizado o difratograma simulado encontrado na literatura (AVUJOR) (Figura 12). Tal comparação demonstrou razoável correspondência entre as fases cristalinas dos produtos obtidos com a fase simulada a partir da estrutura cristalina determinada por difração de raios X por monocristal. Ao realizar a comparação entre os padrões de difração dos compostos com térbio com os compostos com európio, observa-se que as fases são distintas; logo não são compostos isoestruturais.

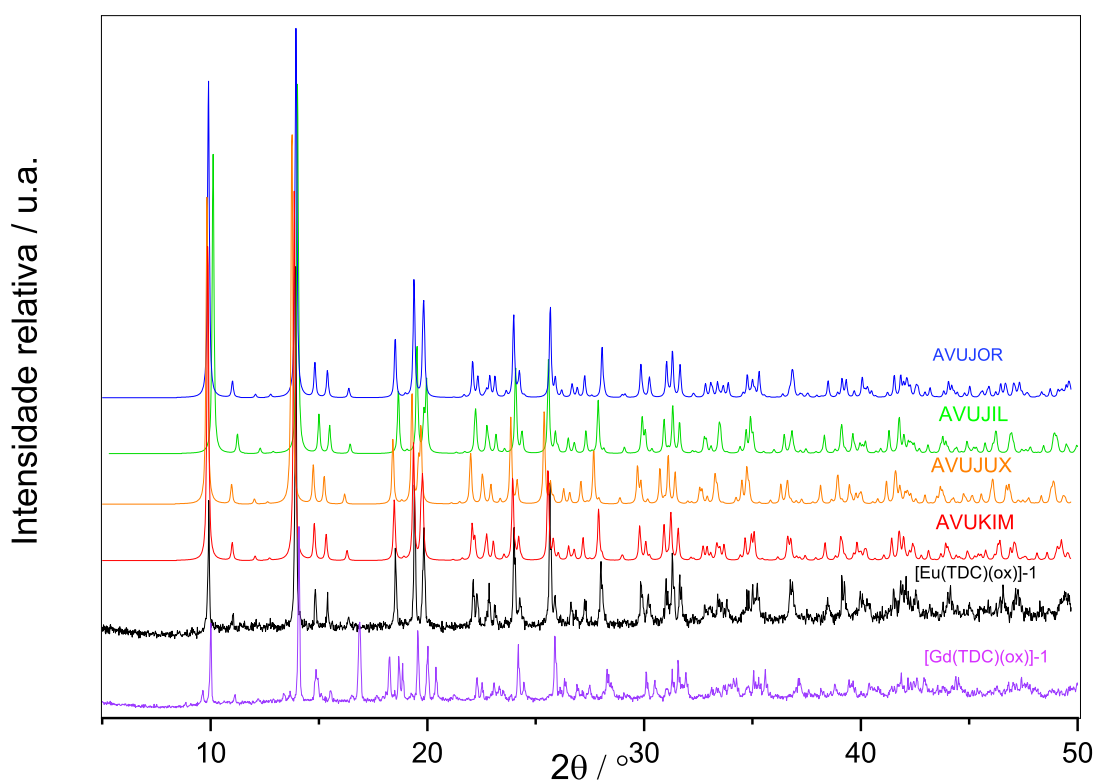
Figura 12 - Comparação entre os difratogramas experimentais dos compostos obtidos com difratogramas simulados.



Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

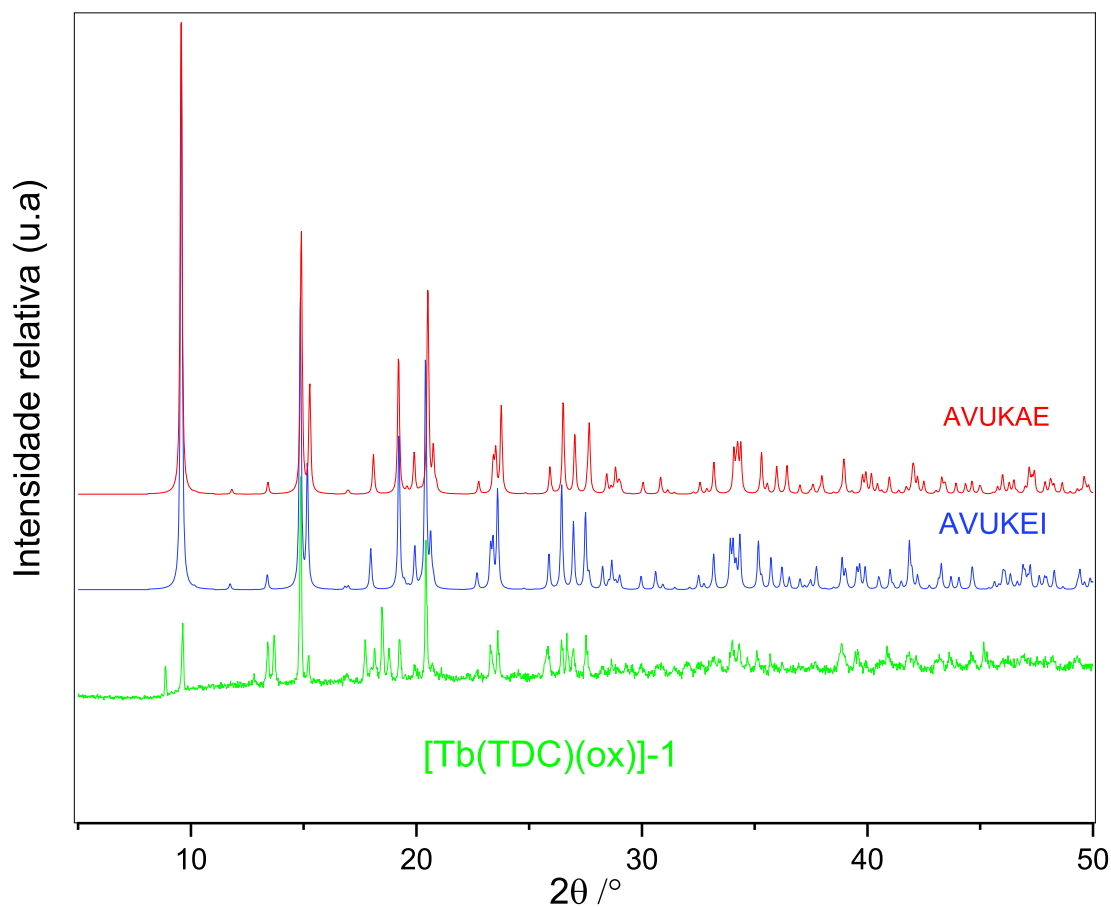
Na Figura 13 tem-se a comparação entre os padrões de difração simulados dos compostos reportados na literatura e os obtidos experimentalmente, onde os códigos AVUKIM, AVUJUX, AVUJOR e AVUJIL apresentam similaridade com a LnOF de Európio deste trabalho, enquanto na Figura 14 os difratogramas com códigos AVUKEI e AVUKAE apresentam similaridade para com a LnOF de Térbio, indicando que ocorreu uma mudança estrutural durante a síntese das LnOFs da série de lantanídeos gerando duas isoestruturas distintas.

Figura 13 - Comparação entre os difratogramas experimentais obtidos para as LnOFs de európio e gadolínio com a série de isoestruturas descritas na literatura.



Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

Figura 14 - Comparação entre o difratograma obtido para a LnOF de térbio com a série de isoestruturas descritas na literatura.

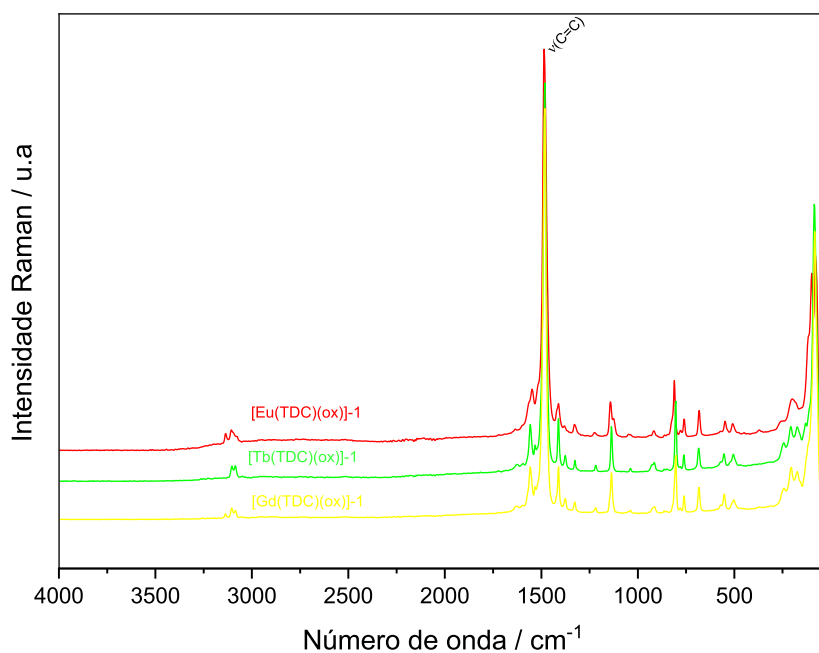


Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

5.1.2 Análises de espectroscopia vibracional

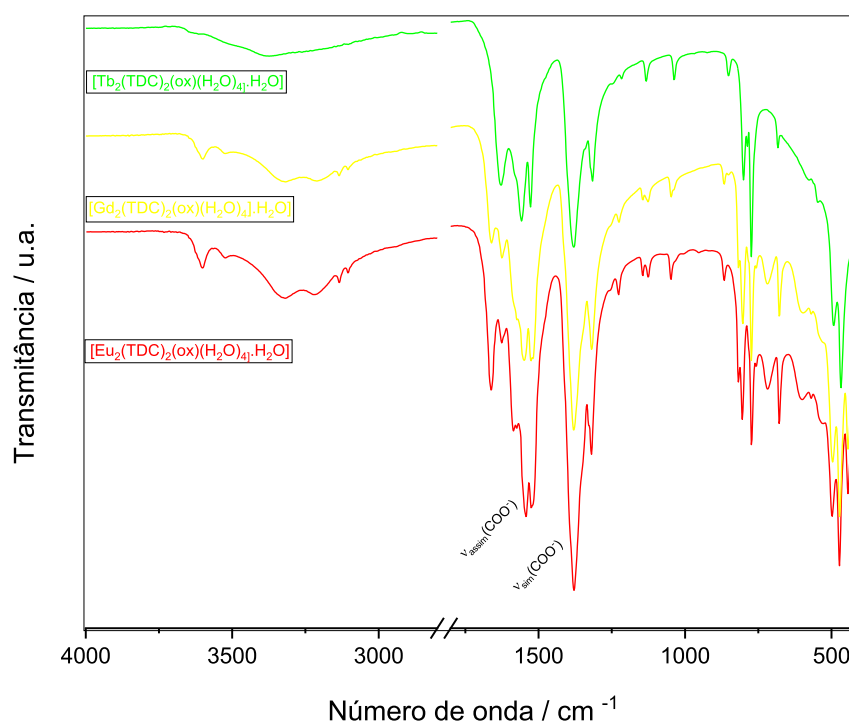
Na análise dos espectros infravermelho e do Raman é observada similaridade entre os compostos sintetizados e os espectros dos compostos já descritos na literatura. Nas Figuras 15 e 16, é possível verificar que as principais bandas se sobrepõem em cada espectro, o que já era esperado uma vez que os difratogramas indicaram a obtenção de isoestruturas.

Figura 15 - Espectros Raman para a série com o ligante TDC



Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

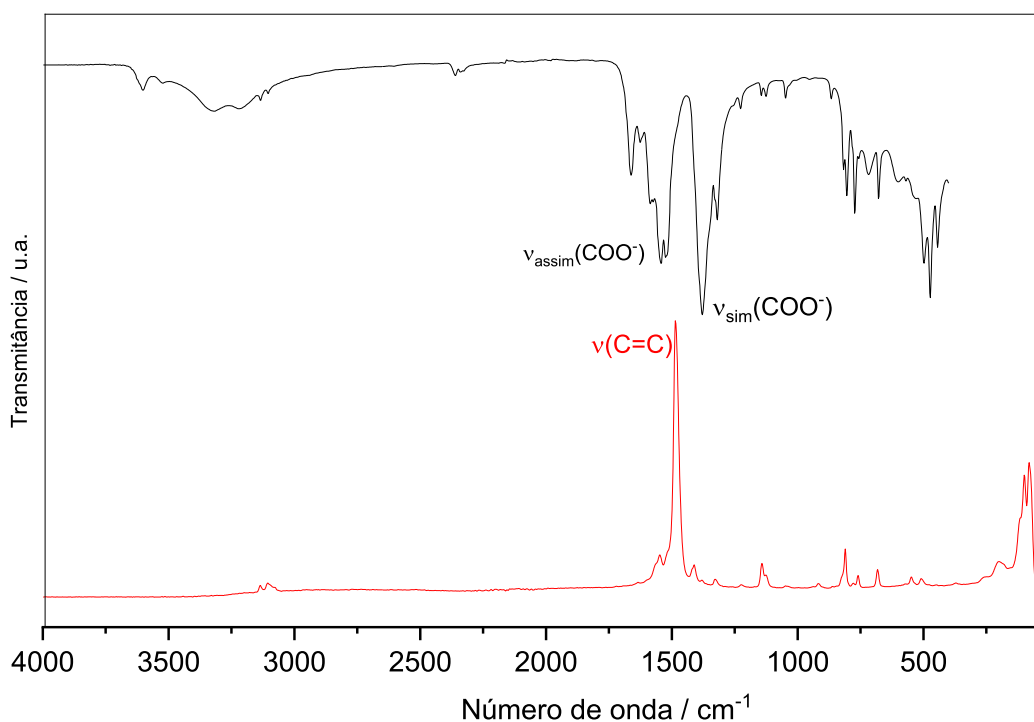
Figura 16 - Espectros na região do infravermelho para a série com o ligante TDC



Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

Na Figura 17 tem-se a comparação dos espectros de infravermelho e Raman da LnOF $[\text{Eu}_2(\text{TDC})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$. Para o infravermelho na região de 1600 e 1400 cm^{-1} tem-se que as bandas correspondem, respectivamente, aos estiramentos simétricos e assimétricos do grupo carboxilato dos ligantes TDC e ox (Xu *et al.*, 2011). Na região de 1690 a 1730 cm^{-1} a ausência de bandas indica que ambos os ligantes se encontram desprotonados (Marques, 2014). As bandas na região de 1000 a 1470 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos das ligações C-C (Xu *et al.*, 2011). No espectro Raman seriam esperadas bandas referentes ao grupo carboxilato dos ácidos em torno de 1660 cm^{-1} , porém como ambos os ligantes se encontram desprotonados eles se encontram ausente nesses espectros. As bandas intensas na região entre 1460 e 1480 cm^{-1} são atribuídos os estiramentos C=C dos anéis do tiofeno (Adcock *et al.*, 2018). De acordo com os dados o composto apresenta o grupo espacial $\text{P2}_1/\text{c}$ que possui centro de inversão, sendo assim os espectros infravermelho e Raman são complementares exibindo bandas ativas exclusivas em cada um deles (Oliveira, 2009).

Figura 17 - Comparação dos espectros infravermelho e Raman para a LnOF $[\text{Eu}(\text{TDC})(\text{ox})]\cdot\text{H}_2\text{O}$

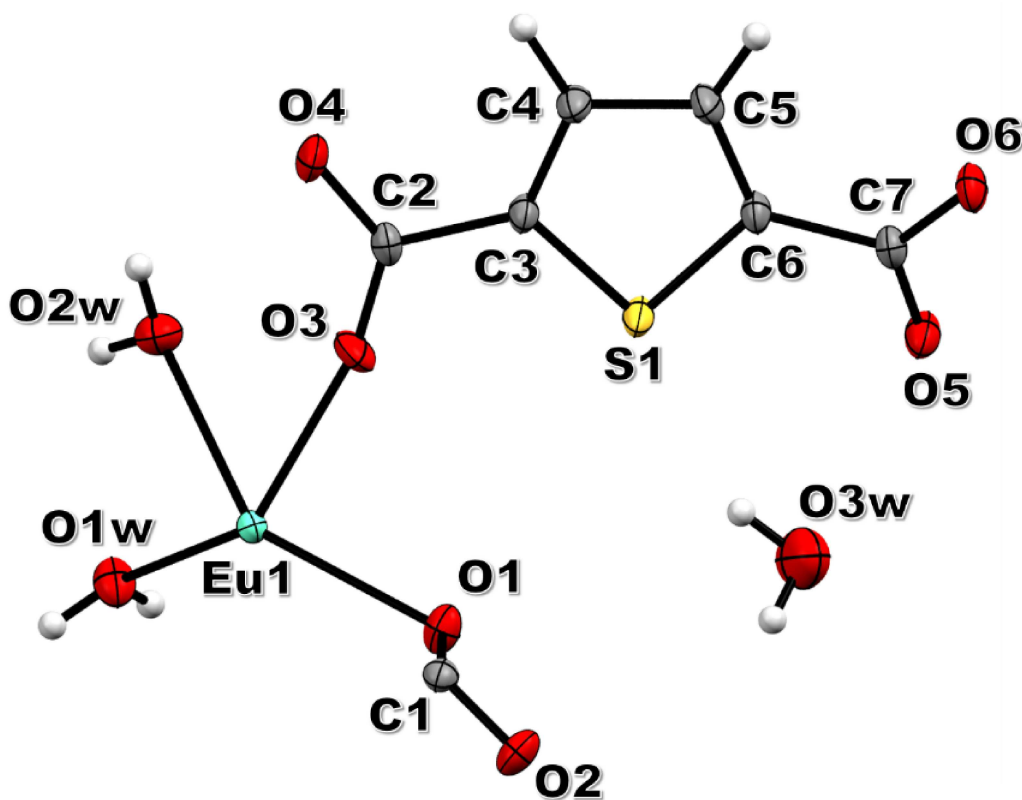


Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

5.1.3 Análises de difração de raios X por monocristal do composto $\text{Eu}_2(\text{TDC})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Na síntese do composto $[\text{Eu}_2(\text{TDC})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ foram obtidos cristais com morfologia prisma hexagonal e coloração amarelo-pálido, dentre eles foi selecionado um cristal para a obtenção da medida através DRXM. A Figura 18 apresenta a unidade assimétrica do composto obtido, sendo observado o ligante TDC, e o fragmento do ligante ox. Além dos ligantes é possível identificar duas águas coordenadas. Está presente também uma molécula de água como observado pelo átomo O3W na rede cristalina. Existe apenas a presença de um íon de európio cristalograficamente independente.

Figura 18 - Unidade assimétrica da estrutura cristalina de $[\text{Eu}_2(\text{TDC})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$

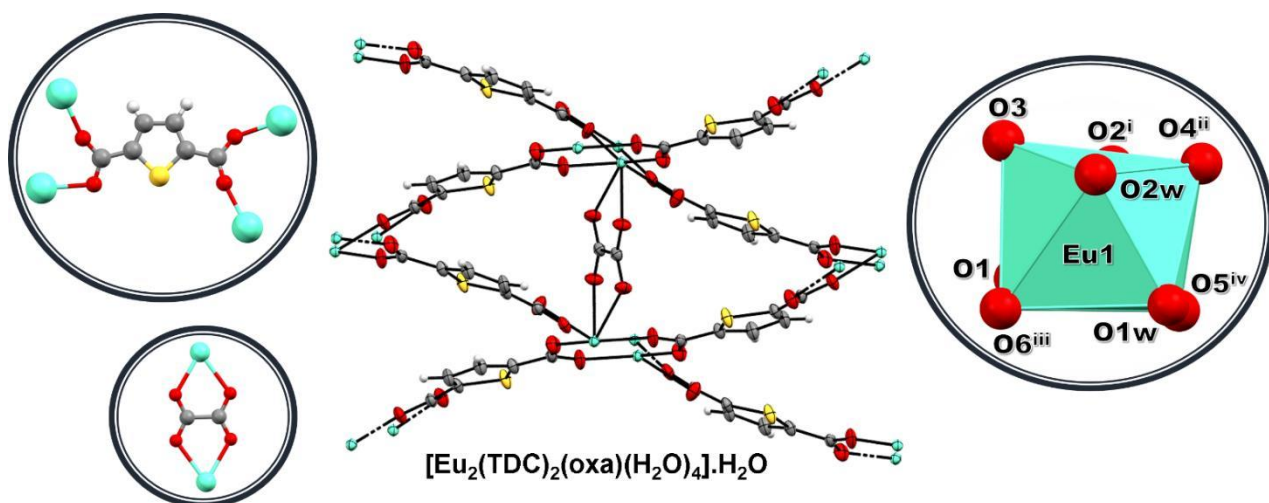


Legenda / cor (átomo): vermelho (oxigênio), cinza (carbono), amarelo (enxofre), verde (európio).

Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

O fragmento da estrutura cristalina da LnOF $[\text{Eu}_2(\text{TDC})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ na Figura 19, mostra os modos de coordenação dos ligantes TDC e ox, onde cada carboxilato do TDC se coordena a dois centros metálicos Eu1, configurando um modo de coordenação bidentado formando uma ponte entre dois metais európio. E o ligante ox se coordena a dois centros metálicos na forma de um quelato. Nessa visualização o ambiente de coordenação fica melhor definido apresentando 4 ligantes TDC, 1 ligante ox e 2 moléculas águas coordenados em cada Eu1. Essa configuração apresentada condiz com um composto neutro uma vez que os ligantes TDC contribuem com duas cargas negativas e o ligante ox com apenas uma carga negativa por metal, as moléculas de água coordenadas não alteram o balanço de cargas e por fim o centro metálico apresenta um íon európio com número de oxidação +3. O número de coordenação observado para o centro metálico é 8.

Figura 19 - Ambiente de coordenação no fragmento da estrutura cristalina de $[\text{Eu}_2(\text{TDC})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$, mostrando os modos de coordenação dos ligantes TDC e ox e a geometria do centro metálico



Legenda / cor (átomo): vermelho (oxigênio), cinza (carbono), amarelo (enxofre), verde (európio).

Códigos de simetria: $i = 1-x, 1-y, 1-z$; $ii = 2-x, 1-y, 1-z$; $iii = x, 3/2-y, 1/2+z$; $iv = 1-x, -1/2+y, 1/2-z$

Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

As distâncias e ângulos de ligações da estrutura cristalina apresentada na Figura 18 com sua unidade assimétrica e na Figura 19 representando seu ambiente de coordenação e geometria do centro metálico se encontram descritas na Tabela 1 e sua análise confirma as principais distâncias interatômicas e ângulos de ligação.

Tabela 1 - Principais distâncias de ligação / Å e ângulos de ligação / ° para o composto $[\text{Eu}_2(\text{TDC})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Principais distâncias de ligação / Å							
Átomo	Átomo	Comprimento/ Å	Átomo	Átomo	Comprimento/Å		
Eu1	O6 ^{iv}	2.9724(16)	Eu1	O5 ^{iv}	2.4419(16)		
Eu1	O6 ⁱⁱⁱ	2.3655(16)	Eu1	O1 _w	2.4600(18)		
Eu1	O1	2.4455(17)	Eu1	O2 ⁴	2.4860(16)		
Eu1	O3	2.3138(16)	Eu1	O2 _w	2.557(2)		
Eu1	O4 ⁱⁱ	2.3340(16)					
Principais ângulos de ligação / °							
Átomo	Átom o	Átom o	Ângulo/°	Átom o	Átom o	Átomo	Ângulo/°
O6 ⁱⁱⁱ	Eu1	O6 ^{iv}	66.23(6)	O1 _w	Eu1	O6 ^{iv}	68.80(6)
O6 ⁱⁱⁱ	Eu1	O1	77.90(6)	O1 _w	Eu1	O2 ⁱ	137.71(6)
O6 ⁱⁱⁱ	Eu1	O5 ^{iv}	112.86(5)	O1 _w	Eu1	O2 _w	66.49(7)
O6 ⁱⁱⁱ	Eu1	O1 _W	78.05(6)	O2 ⁱ	Eu1	O6 ^{iv}	106.35(5)
O6 ⁱⁱⁱ	Eu1	O2 ⁱ	140.58(6)	O2 ⁱ	Eu1	O2 _W	124.25(6)
O6 ⁱⁱⁱ	Eu1	O2 _W	79.93(6)	O2 _w	Eu1	O6 ^{iv}	128.14(6)
O1	Eu1	O6 ^{iv}	62.68(5)	Eu1 ^v	O6	Eu1 ^{vi}	113.77(6)
O1	Eu1	O1 _W	131.15(6)	O4 ⁱⁱ	Eu1	O6 ^{iv}	120.90(5)
O1	Eu1	O2 ⁱ	65.50(5)	O4 ⁱⁱ	Eu1	O6 ⁱⁱⁱ	148.49(6)
O1	Eu1	O2 _W	146.68(6)	O4 ⁱⁱ	Eu1	O1	133.52(6)
O3	Eu1	O6 ^{iv}	137.09(6)	O4 ⁱⁱ	Eu1	O5 ^{iv}	78.71(6)
O3	Eu1	O6 ⁱⁱⁱ	86.29(6)	O4 ⁱⁱ	Eu1	O1 _w	77.21(6)
O3	Eu1	O1	80.33(6)	O4 ⁱⁱ	Eu1	O2 ⁱ	69.96(6)
O3	Eu1	O4 ⁱⁱ	99.94(6)	O4 ⁱⁱ	Eu1	O2 _w	72.47(6)
O3	Eu1	O5 ^{iv}	145.74(6)	O5 ^{iv}	Eu1	O6 ^{iv}	46.83(5)
O3	Eu1	O1 _W	139.06(7)	O5 ^{iv}	Eu1	O1	76.67(6)
O3	Eu1	O2 ⁱ	74.01(6)	O5 ^{iv}	Eu1	O1 _W	74.59(6)
O3	Eu1	O2 _W	73.68(7)	O5 ^{iv}	Eu1	O2 ⁱ	73.48(6)

Códigos de simetria: $i = 1-x, 1-y, 1-z$; $ii = 2-x, 1-y, 1-z$; $iii = x, 1/2-y, -1/2+z$; $iv = 1-x, 1/2+y, 1/2-z$; $v = x, 1/2-y, 1/2+z$; $vi = 1-x, -1/2+y, 1/2-z$.

Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

Para a determinação da geometria do centro metálico ilustrado na Figura 19, fez-se necessário o uso dos critérios de Lippard-Russ (Porai-Koshits; Aslanov, 1972). Tendo sido obtido dessa forma a geometria de um antiprisma quadrado distorcido. Os parâmetros geométricos verificados se encontram na Tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros geométricos verificados, obedecendo os critérios de Lippard-Russ (Porai-Koshits; Aslanov, 1972), para a determinação da geometria do poliedro de coordenação em $[\text{Eu}_2(\text{TDC})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$

	ω	δ
Eu1	$= 84,96^\circ$ ($\text{O5}^{\text{iv}}\text{O1wO2wO3} / \text{O6}^{\text{iii}}$ $\text{O1O2}^{\text{i}}\text{O4}^{\text{ii}}$)	$\delta 1 = 16,27^\circ (\text{O3O2}^{\text{i}}\text{O4}^{\text{ii}}/\text{O4}^{\text{ii}}\text{O2wO3})$ $\delta 2 = 16,16^\circ (\text{O6}^{\text{iii}}\text{O1O5}^{\text{iv}}/\text{O1wO5}^{\text{iv}}\text{O6}^{\text{iii}})$ $\delta 3 = 44,86^\circ (\text{O4}^{\text{ii}}\text{O2}^{\text{i}}\text{O5}^{\text{iv}}/\text{O4}^{\text{ii}}\text{O5}^{\text{iv}}\text{O1w})$ $\delta 4 = 44,99^\circ (\text{O1O3O6}^{\text{iii}}/\text{O3O6}^{\text{iii}}\text{O2w})$

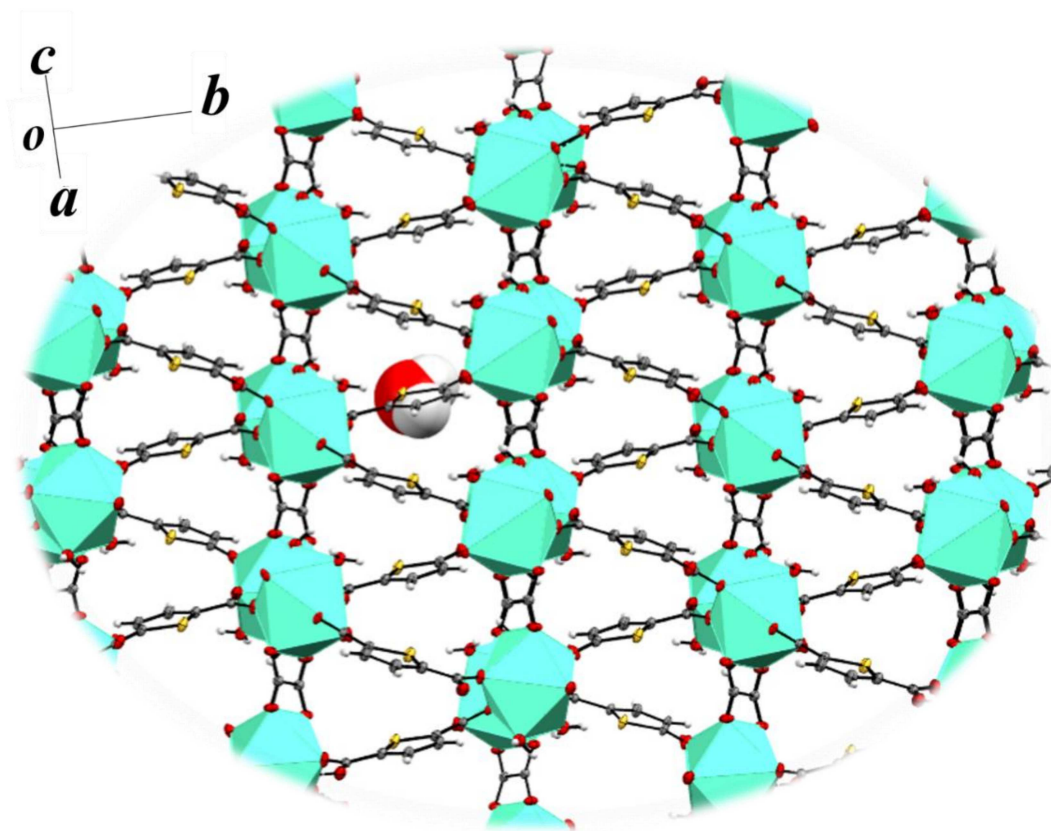
Legenda: ω = ângulo entre os trapézios diagonais do corpo do dodecaedro; $\square$ = conjunto de ângulos entre pares de faces que se cruzam ao longo das arestas do um dodecaedro

Códigos de simetria: $i = 1-x, 1-y, 1-z$; $ii = 2-x, 1-y, 1-z$; $iii = x, 3/2-y, 1/2+z$; $iv = 1-x, -1/2+y, 1/2-z$.

Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

A expansão polimérica da rede cristalina mostra o crescimento da LnOF em 3 dimensões evidenciando sua tridimensionalidade (Figura 20). Ao longo do plano *ac* são distribuídos os centros metálicos coordenados pelo ligante oxalato formando camadas bidimensionais. Ao longo do eixo *b* o ligante TDC se expande em *zigue-zague* resultando em poros com formatos de losangos. Como observado na imagem existem moléculas de água ocupando esses poros.

Figura 20 - Vista da expansão polimérica da estrutura cristalina em três dimensões, evidenciando a geometria do poro formado



Legenda / cor (átomo): vermelho (oxigênio), cinza (carbono), amarelo (enxofre), verde (európio).

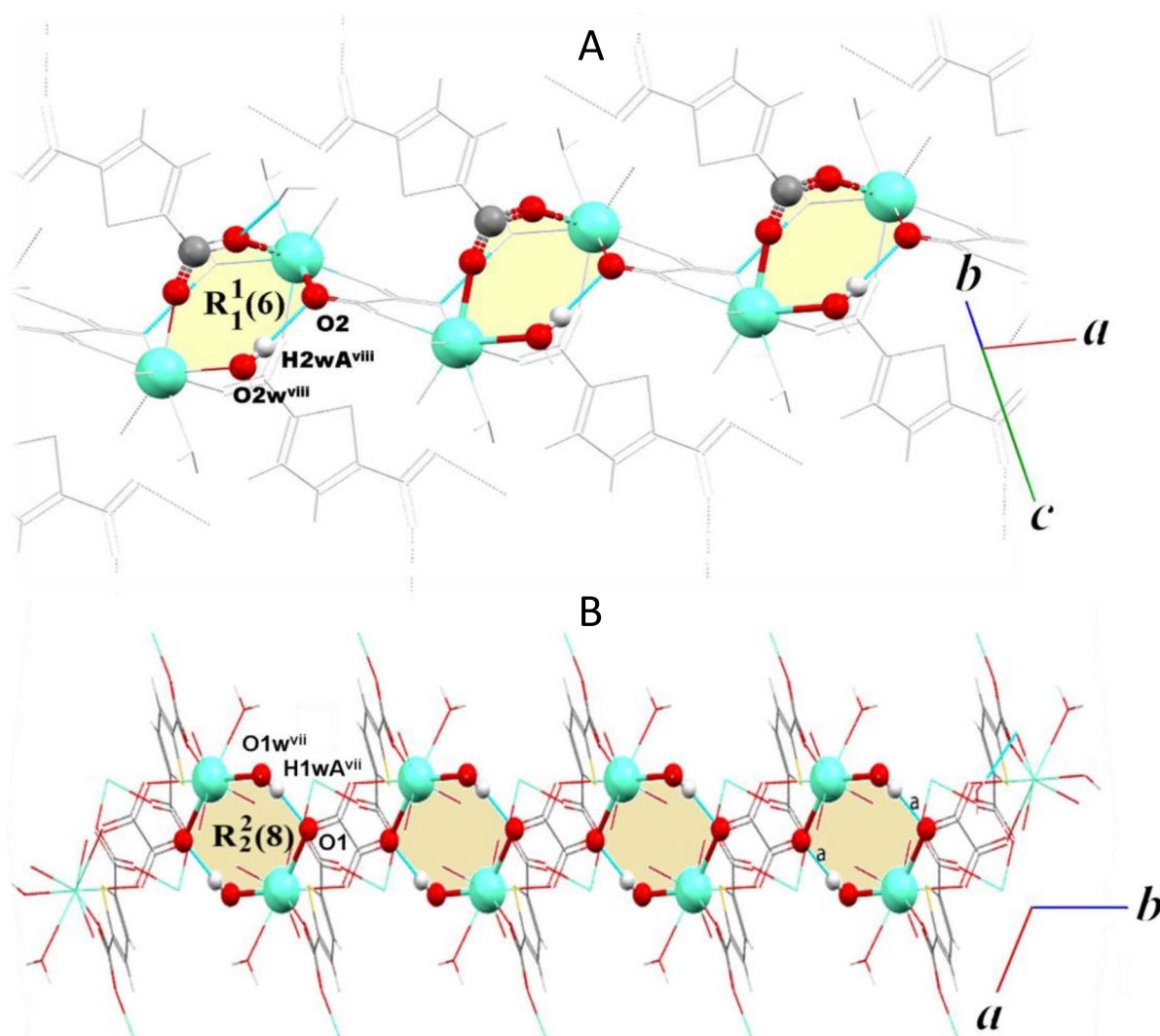
Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

O ambiente supramolecular representado na Figura 21 apresenta diversas ligações de hidrogênio que estão compiladas na Tabela 3. As moléculas de água coordenadas (O1W e O2W) se apresentam como doadoras de átomos de hidrogênio para os átomos de oxigênio dos ligantes TDC e entre si.

Dois conjuntos gráficos de ligações de hidrogênio podem ser identificados, formando um anel que envolve 6 e 8 átomos da rede cristalina (Etter, 1990; Etter; MacDonald; Bernstein, 1990). No primeiro padrão participam átomos dos carboxilatos do TDC, os centros metálicos, a molécula de água coordenada e o carboxilatos do ligante oxa, onde o mesmo contém 1 átomo doador de hidrogênio (O2W^{VIII}) e 1 átomo receptor de hidrogênio (O2), dessa forma sendo descrito da forma $R_1^1(6)$. Já no segundo padrão participam átomos dos carboxilatos do oxa, os centros metálicos e a molécula de água coordenada, onde o mesmo apresenta 2 átomos doadores

de hidrogênio ($O1W^{vii}$) e 2 átomos receptores de hidrogênio ($O1$), dessa forma sendo descrito da forma $R_2^2(8)$.

Figura 21 - Ambiente supramolecular, com A apresentando um padrão de 6 átomos e B um padrão de 8 átomos.



Legenda: **D** = doador; **R** = receptor; **H** = átomo de hidrogênio compartilhado

Códigos de simetria: $vii = 1-x, 1-y, -z$; $viii = -1+x, y, z$. Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

Tabela 3 - Principais distâncias de ligação / Å e ângulos de ligação / ° para as ligações de hidrogênio do composto $[\text{Eu}_2(\text{TDC})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$

$\text{DH} \cdots \text{R}$	$d(\text{D} \cdots \text{H}) / \text{\AA}$	$d(\text{H} \cdots \text{R}) / \text{\AA}$	$d(\text{D} \cdots \text{R}) / \text{\AA}$	$\angle(\text{DHA}) / ^\circ$
$\text{O1}_w^{\text{vii}} \cdots \text{H1}_w \text{A}^{\text{vii}} \cdots \text{O1}$	0,77(3)	1,97(3)	2,724(2)	167(4)
$\text{O2}_w^{\text{viii}} \cdots \text{H2}_w \text{A}^{\text{viii}} \cdots \text{O2}$	0,84(2)	2,00(2)	2,836(2)	172(3)

Legenda: **D** = doador; **R** = receptor; **H** = átomo de hidrogênio compartilhado

Códigos de simetria: *vii* = $1-x$, $1-y$, $-z$; *viii* = $-1+x$; y , z .

Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

A análise prévia feita na Figura 12, que comparava os difratogramas experimentais obtidos, já indicava a formação de duas estruturas cristalinas polimórficas. Na Tabela 4 foram colocados os dados cristalográficos e os parâmetros de refinamento para a estrutura $[\text{Eu}_2(\text{TDC})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ obtidos através da análise no DRXM. Esses dados foram compilados comparativamente uma vez que devido a contração lantanídica era esperado que para as mesmas condições de síntese fosse formada uma série de isoestruturas, ao invés disso foram obtidos até o momento cinco compostos com grupo espacial $\text{P2}_1/\text{c}$ e três compostos com grupo espacial $\text{C2}/\text{c}$. Na Tabela 4 é possível comparar os dados obtidos para LnOF de európio com os dados das quatro estruturas com grupo $\text{P2}_1/\text{c}$. No anexo 1 a Tabela 10 apresenta a comparação de toda a série já obtida.

Tabela 4 - Dados cristalográficos e parâmetros de refinamento da estrutura de $[\text{Eu}_2(\text{TDC})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ e comparação com as estruturas descritas na literatura.

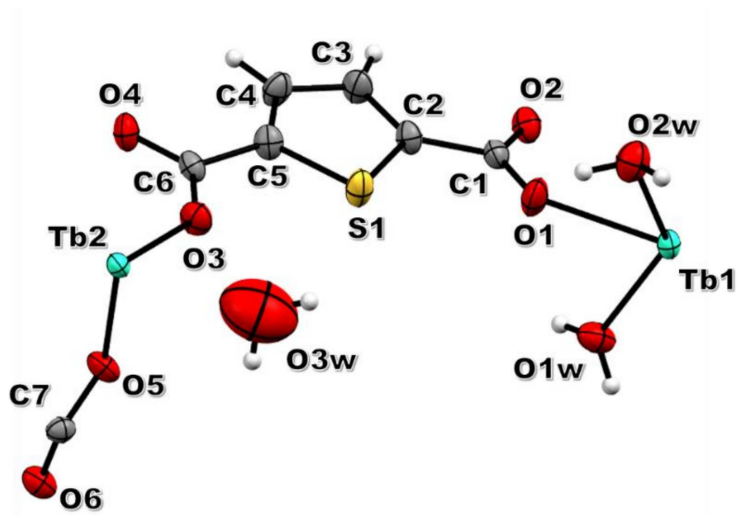
	AVUJIL*	AVUJUX*	$[\text{Eu}_2(\text{TDC})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$	AVUKIM*	AVUJOR*
Fórmula empírica	$\text{C}_7\text{H}_8\text{PrO}_9\text{S}$	$\text{C}_7\text{H}_8\text{NdO}_9\text{S}$	$\text{C}_7\text{H}_8\text{EuO}_9\text{S}$	$\text{C}_7\text{H}_8\text{SmO}_9\text{S}$	$\text{C}_7\text{H}_8\text{GdO}_9\text{S}$
Massa molecular	409,10	412,43	420,15	418,54	425,44
Temperatura/K	293(2)	293(2)	290,15	293(2)	293(2)
Sistema cristalino	monoclínico	monoclínico	monoclínico	monoclínico	monoclínico
Grupo espacial	$\text{P2}_1/\text{c}$	$\text{P2}_1/\text{c}$	$\text{P2}_1/\text{c}$	$\text{P2}_1/\text{c}$	$\text{P2}_1/\text{c}$
a/Å	8,619(2)	8,591(2)	8,5356(3)	8,554(2)	8,531(2)
b/Å	17,959(3)	17,914(3)	17,8010(5)	17,844(5)	17,790(4)
c/Å	8,135(2)	8,1002(18)	7,9971(3)	8,026(2)	7,979(2)
$\beta/^\circ$	110,828(14)	110,854(14)	110,497(4)	110,587(3)	110,334(4)
Volume/Å³	1177,0(5)	1165,0(4)	1138,17(7)	1146,9(5)	1135,4(5)
Z	4	4	4	4	4
$\rho_{\text{calc}}/\text{g cm}^{-3}$	2,309	2,352	2,452	2,424	2,489
μ/mm^{-1}	4,353	4,673	5,732	5,340	6,063
F(000)	788	792	804,0	800	808
Tamanho do cristal/mm³	0,20×0,20×0,18	0,20×0,18×0,14	0,174 × 0,102 × 0,096	0,18×0,16×0,10	0,19×0,18×0,05
Fonte de radiação	MoK α	MoK α	MoK α	MoK α	MoK α
Reflexões coletadas	9181	9063	20985	8908	8884
Reflexões independentes	2705 [$R_{\text{int}} = 0,0447$]	2668 [$R_{\text{int}} = 0,0344$]	2055 [$R_{\text{int}} = 0,0395$]	2626 [$R_{\text{int}} = 0,0412$]	2577 [$R_{\text{int}} = 0,0380$]
Dados/parâmetros	2584/164	2555/164	2055/195	2421/164	2479/164
GOF (F²)	1,217	1,152	1,082	1,095	1,151
Índice R final [$I \geq 2\sigma$ (I)]	$R_1 = 0,0459$; $wR_2 = 0,1206$	$R_1 = 0,0358$; $wR_2 = 0,1013$	$R_1 = 0,064$; $wR_2 = 0,0359$	$R_1 = 0,0412$; $wR_2 = 0,1060$	$R_1 = 0,0383$; $wR_2 = 0,1074$

Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

5.1.4 Análises de difração de raios X por monocristal do composto $[\text{Tb}_2(\text{TDC})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Na síntese do composto $[\text{Tb}_2(\text{TDC})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ foram obtidos cristais com morfologia prisma hexagonal e incolores, dentre eles foi selecionado um cristal para a obtenção da medida através DRXM. A Figura 22 apresenta a unidade assimétrica do composto obtido, sendo observado o ligante TDC, e o fragmento do ligante ox. Além dos ligantes é possível identificar duas águas coordenadas.. Está presente também uma molécula de água como observado pelo átomo O3W na rede cristalina. Na unidade assimétrica encontram-se dois íons térbio Tb2 e Tb1 cristalograficamente independentes.

Figura 22 - Unidade assimétrica da estrutura cristalina de $[\text{Tb}_2(\text{TDC})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$



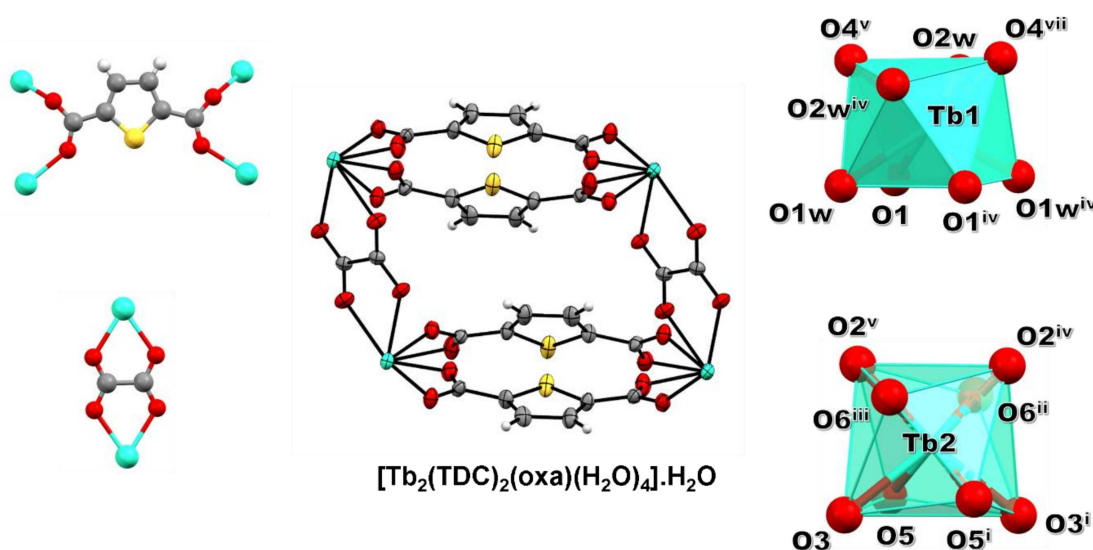
Legenda / cor (átomo): vermelho (oxigênio), cinza (carbono), amarelo (enxofre), verde (európio).

Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

A Figura 23 apresenta os modos de coordenação dos ligantes TDC e ox da estrutura cristalina da LnOF $[\text{Tb}_2(\text{TDC})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$, onde ligantes TDC e ox, onde cada carboxilato do TDC se coordena a 2 centros metálicos configurando dessa forma o modo de coordenação bidentado e atuando como uma ponte entre 4 centros metálicos, o ligante ox atua como um ligante quelato tetradentado conectando 2 centros metálicos. A figura central evidencia a formação de uma vacância de formato retangular, que se diferencia do losango encontrado na estrutura da LnOF de Eu. O centro metálico Tb1 apresenta-se coordenado a

quatro moléculas de água e a quatro ligantes TDC, enquanto que Tb2 se coordena a dois ligantes ox e 4 ligantes TDC. Realizando o balanço das cargas tem-se que o composto obtido é neutro tendo em vista que ambos os centros metálicos (Tb^{3+}) contribuem com 3 cargas positivas enquanto que os ligantes contribuem no total com 6 cargas negativas. Ambos Tb1 e Tb2 apresentam número de coordenação 8.

Figura 23 - Ambiente de coordenação no fragmento da estrutura cristalina de $[\text{Tb}_2(\text{TDC})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$, mostrando os modos de coordenação dos ligantes TDC e ox e a geometria dos centros metálicos



Legenda / cor (átomo): vermelho (oxigênio), cinza (carbono), amarelo (enxofre), verde (európio).

Códigos de simetria: $i = 2-x, y, 3/2-z$; $ii = 2-x, 1-y, 1-z$; $iii = x, 1-y, 1/2+z$; $iv = 1/2+x, 1/2+y, z$; $v = 3/2-x, 1/2+y, 3/2-z$; $vi = 1-x, y, 3/2-z$; $vii = -1/2+x, 1/2+y, z$; $viii = -1/2+x, -1/2+y, z$; $ix = 1/2+x, -1/2+y, z$; $x = 2-x, 1-y, -z$.

Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

As distâncias e ângulos de ligações da estrutura cristalina apresentada na Figura 22 com sua unidade assimétrica e na Figura 23 representando seu ambiente de coordenação e geometria do centro metálico se encontram descritas na Tabela 5 e sua análise confirma as principais distâncias interatômicas e ângulos de ligação.

Tabela 5 - Principais distâncias de ligação / Å e ângulos de ligação / ° para o composto $[\text{Tb}_2(\text{TDC})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Principais distâncias de ligação / Å							
Átomo	Átomo	Comprimento/Å	Átomo	Átomo	Comprimento/Å		
Tb2	O5	2.407(3)	Tb2	O3	2.374(3)		
Tb2	O5i	2.406(3)	Tb2	O3i	2.374(3)		
Tb2	O2v	2.297(3)	Tb1	O1Wvid	2.406(3)		
Tb2	O2iv	2.297(3)	Tb1	O1W	2.406(3)		
Tb2	O6iii	2.443(3)	Tb1	O4v	2.300(3)		
Tb2	O6x	2.443(3)	Tb1	O4ii	2.300(3)		
Tb1	O1vi	2.333(3)	Tb1	O2Wvi	2.483(4)		
Tb1	O1	2.333(3)	Tb1	O2W	2.483(4)		
Principais ângulos de ligação / °							
Átomo	Átomo	Átomo	Ângulo/°	Átomo	Átomo	Átomo	Ângulo/°
O5i	Tb2	O5	127.20(16)	O4vii	Tb1	O1	138.01(16)
O5i	Tb2	O6ii	138.22(11)	O4vii	Tb1	O1vi	87.78(16)
O5	Tb2	O6ii	67.18(11)	O4v	Tb1	O2W	76.18(16)
O5	Tb2	O6iii	138.22(12)	O4vii	Tb1	O2W	69.27(16)
O5i	Tb2	O6iii	67.18(11)	O4v	Tb1	O2Wvi	69.27(16)
O2iv	Tb2	O5	140.17(11)	O47	Tb1	O2Wvi	76.18(16)
O2v	Tb2	O5	81.75(12)	O1	Tb1	O1W	71.56(16)
O2iv	Tb2	O5i	81.75(12)	O1	Tb1	O1Wvi	77.70(16)
O2v	Tb2	O5i	140.17(11)	O1vi	Tb1	O1W	77.70(16)
O2iv	Tb2	O2v	90.80(18)	O1vi	Tb1	O1Wvi	71.57(16)
O2iv	Tb2	O6ii	73.13(11)	O1	Tb1	O1vi	115.66(16)
O2v	Tb2	O6iii	73.13(11)	O1vi	Tb1	O2W	142.42(16)
O2iv	Tb2	O6iii	74.04(12)	O1	Tb1	O2W	71.62(16)
O2v	Tb2	O62	74.04(12)	O1	Tb1	O2Wvi	142.42(16)
O2v	Tb2	O3	90.63(12)	O1vi	Tb1	O2Wvi	71.62(16)
O2iv	Tb2	O3i	90.63(12)	O2Wvi	Tb1	O2W	126.76(16)
O2v	Tb2	O3i	146.28(12)	C5	S1	C2	91.4(2)
O2iv	Tb2	O3	146.28(12)	C7	O5	Tb2	119.8(3)
O6iii	Tb2	O6ii	132.55(15)	C1	O2	Tb2viii	147.0(3)
O3	Tb2	O5i	75.79(12)	C6	O4	Tb1ix	137.9(3)
O3i	Tb2	O5	75.79(12)	C7	O6	Tb2ii	118.7(3)
O3i	Tb2	O5i	73.26(11)	C6	O3	Tb2	139.6(3)
O3	Tb2	O5	73.25(11)	C1	O1	Tb1	136.1(3)
O3i	Tb2	O6iii	139.06(11)	C3	C2	S1	111.9(4)
O3	Tb2	O6ii	139.06(11)	C3	C2	C1	127.9(5)
O3	Tb2	O63	74.18(11)	C1	C2	S1	120.2(4)
O3i	Tb2	O6ii	74.18(11)	C2	C3	C4	111.9(5)
O3	Tb2	O3i	106.25(17)	O5	C7	C7ii	116.3(5)
O1Wvi	Tb1	O1W	120.40(16)	O6	C7	O5	127.0(4)
O1Wvi	Tb1	O2W	74.65(12)	O6	C7	C7ii	116.7(5)
O1Wvi	Tb1	O2Wvi	135.24(14)	O2	C1	O1	125.0(5)
O1W	Tb1	O2W	135.24(14)	O2	C1	C2	117.7(4)
O1W	Tb1	O2Wvi	74.65(12)	O1	C1	C2	117.4(4)
O4v	Tb1	O1W	77.83(12)	C6	C5	S1	120.4(4)
O4vii	Tb1	O1Wvi	77.83(12)	C4	C5	S1	111.6(4)
O4v	Tb1	O1Wvi	150.27(13)	C4	C5	C6	127.9(5)
O4vii	Tb1	O1W	150.27(13)	O4	C6	C5	116.5(4)
O4v	Tb1	O4vii	97.17(17)	O3	C6	O4	124.9(5)
O4v	Tb1	O1vi	138.00(13)	O3	C6	C5	118.6(5)
O4v	Tb1	O1	87.78(12)	C5	C4	C3	113.2(5)

Códigos de simetria: $i = 2-x, y, 3/2-z$; $ii = 2-x, 1-y, 1-z$; $iii = x, 1-y, 1/2+z$; $iv = 1/2+x, 1/2+y, z$; $v = 3/2-x, 1/2+y, 3/2-z$; $vi = 1-x, y, 3/2-z$; $vii = -1/2+x, 1/2+y, z$; $viii = -1/2+x, -1/2+y, z$; $ix = 1/2+x, -1/2+y, z$; $x = 2-x, 1-y, -z$.

Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

Para a determinação da geometria do centro metálico ilustrado na Figura 23, fez-se necessário o uso dos critérios de Lippard-Russ (Porai-Koshits; Aslanov, 1972). Tendo sido obtido dessa forma a geometria de um prisma trigonal bi encapuzado para Tb1 e a geometria de um antiprisma distorcido para Tb2. Os parâmetros geométricos verificados se encontram na Tabela 6.

Tabela 6 - Parâmetros geométricos verificados, obedecendo os critérios de e Lippard-Russ (Porai-Koshits; Aslanov, 1972), para a determinação da geometria dos poliedros de coordenação em $[\text{Tb}_2(\text{TDC})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4].\text{H}_2\text{O}$

	ω	δ
Tb1	$= 85,84^\circ (\text{O1w}^{\text{vi}}\text{O1}^{\text{vi}}\text{O2w}^{\text{vi}}\text{O4}^{\text{v}} / \text{O1wO1O2WO4}^{\text{vii}})$	$\delta 1 = 20,96^\circ (\text{O2w}^{\text{iv}}\text{O4}^{\text{v}}\text{O4}^{\text{vii}} / \text{O2wO4}^{\text{v}}\text{O4}^{\text{vii}})$ $\delta 2 = 2,55^\circ (\text{O1wO1O1}^{\text{iv}} / \text{O1w}^{\text{iv}}\text{O1}^{\text{iv}}\text{O1})$ $\delta 3 = 56,09^\circ (\text{O4}^{\text{v}}\text{O2w}^{\text{iv}}\text{O1w} / \text{O2w}^{\text{iv}}\text{O1wO1}^{\text{iv}})$ $\delta 4 = 36,85^\circ (\text{O1}^{\text{iv}}\text{O1w}^{\text{iv}}\text{O4}^{\text{vii}} / \text{O1}^{\text{iv}}\text{O4}^{\text{vii}}\text{O2w}^{\text{iv}})$
Tb2	$= 89,86^\circ (\text{O3}^{\text{i}}\text{O5}^{\text{i}}\text{O6}^{\text{iii}}\text{O}^{\text{v}} / \text{O3O5O6}^{\text{ii}}\text{O2}^{\text{iv}})$	$\delta 1 = 31,44^\circ (\text{O2}^{\text{v}}\text{O6}^{\text{iii}}\text{O2}^{\text{iv}} / \text{O6}^{\text{ii}}\text{O2}^{\text{v}}\text{O2}^{\text{iv}})$ $\delta 2 = 18,70^\circ (\text{O1wO1O1}^{\text{iv}} / \text{O1w}^{\text{iv}}\text{O1}^{\text{iv}}\text{O1})$ $\delta 3 = 58,87^\circ (\text{O3}^{\text{i}}\text{O6}^{\text{ii}}\text{O2}^{\text{iv}} / \text{O3}^{\text{i}}\text{O6}^{\text{ii}}\text{O5}^{\text{i}})$ $\delta 4 = 56,87^\circ (\text{O2}^{\text{v}}\text{O6}^{\text{iii}}\text{O3} / \text{O6}^{\text{iii}}\text{O3O5}^{\text{i}})$

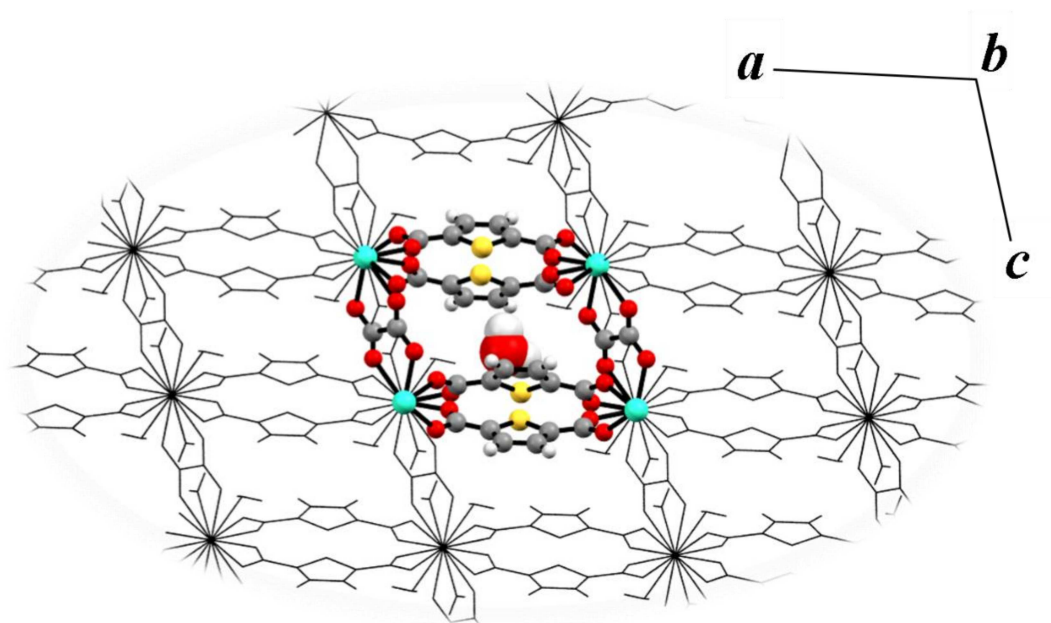
Legenda: ω = ângulo entre os trapézios diagonais do corpo do dodecaedro; $\square$ = conjunto de ângulos entre pares de faces que se cruzam ao longo das arestas do um dodecaedro

Códigos de simetria: $i = 2-x, y, 3/2-z$; $ii = 2-x, 1-y, 1-z$; $iii = x, 1-y, 1/2+z$; $iv = 1/2+x, 1/2+y, z$; $v = 3/2-x, 1/2+y, 3/2-z$; $vi = 1-x, y, 3/2-z$; $vii = -1/2+x, 1/2+y, z$; $viii = -1/2+x, -1/2+y, z$; $ix = 1/2+x, -1/2+y, z$; $x = 2-x, 1-y, -z$.

Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

A expansão polimérica da rede cristalina mostra o crescimento da LnOF em 3 dimensões o que evidencia sua tridimensionalidade (Figura 24). Ao longo do plano *ac* encontram-se distribuídos os centros metálicos onde ao longo do eixo *a* ocorre a expansão da rede através do ligante TDC, enquanto ao longo do eixo *c* ocorre a expansão através do ligante ox. Ao longo do eixo *b* localizam-se os poros que apresentam o formato retangular. Na imagem fica evidenciada a presença de moléculas de água preenchendo os poros.

Figura 24 - Vista da expansão polimérica da estrutura cristalina em três dimensões, evidenciando a geometria de poro formada



Legenda / cor (átomo): vermelho (oxigênio), cinza (carbono), amarelo (enxofre), verde (europio).

Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

A análise prévia feita na Figura 12 que comparava os difratogramas experimentais obtidos para os compostos, já indicava a formação de duas estruturas cristalinas polimórficas. Na Tabela 7 foram colocados os dados cristalográficos e os parâmetros de refinamento para a estrutura $[\text{Tb}_2(\text{TDC})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ obtidos através da análise no DRXM.

Tabela 7 - Dados cristalográficos e parâmetros de refinamento da estrutura de $\text{Tb}_2(\text{TDC})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

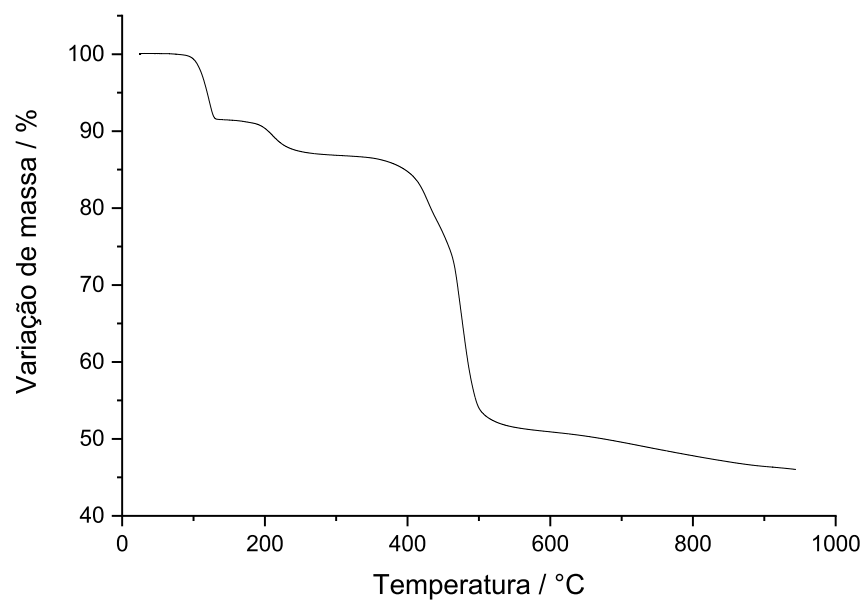
	AVUKAE*	AVUKEI*	$\text{Tb}_2(\text{TDC})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
órmula empírica	$\text{C}_7\text{H}_8\text{DyO}_9\text{S}$	$\text{C}_7\text{H}_8\text{ErO}_9\text{S}$	$\text{C}_7\text{H}_8\text{TbO}_9\text{S}$
Massa molecular	430.69	435.45	427,11
Temperatura/K	293(2)	293(2)	295(1)
Sistema cristalino	monoclínico	monoclínico	monoclínico
Grupo espacial	C2/c	C2/c	C2/c
a/Å	19.2794(14)	19.25(2)	19.2998(8)
b/Å	9.8604(5)	9.796(9)	9.8803(3)
c/Å	12.4549(10)	12.388(13)	12.4909(5)
$\beta/^\circ$	106.871(4)	106.392(17)	106.884(4)
Volume/Å³	2265.8(3)	2241(4)	2279.19(16)
Z	8	8	4
$\rho_{\text{calc}}/\text{g cm}^{-3}$	2.525	2.582	2,447
μ/mm^{-1}	6.818	7.716	804
F(000)	1632	1648	1624
Tamanho do cristal/mm³	0,12×0,10×0,08	0,28×0,22×0,19	0,44×0,17×0,16
Fonte de radiação	MoK α	MoK α	MoK α
Reflexões coletadas	8724	8439	14695
Reflexões independentes	2555 [R _{int} = 0.0331]	2538 [R _{int} = 0.0584]	2046 [R _{int} = 0,0499]
Dados/parâmetros	2263/159	1777/159	2046/172
GOF (F²)	1.117	1.049	1,070
Índice R final [I>=2σ (I)]	R ₁ = 0.0368; wR ₂ = 0.0923	R ₁ = 0.0419; wR ₂ = 0.1251	R ₁ = 0,0331; wR ₂ = 0,0566

Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

5.1.5 Caracterização por análise termogravimétrica (TG) do composto $\text{Eu}_2(\text{TDC})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

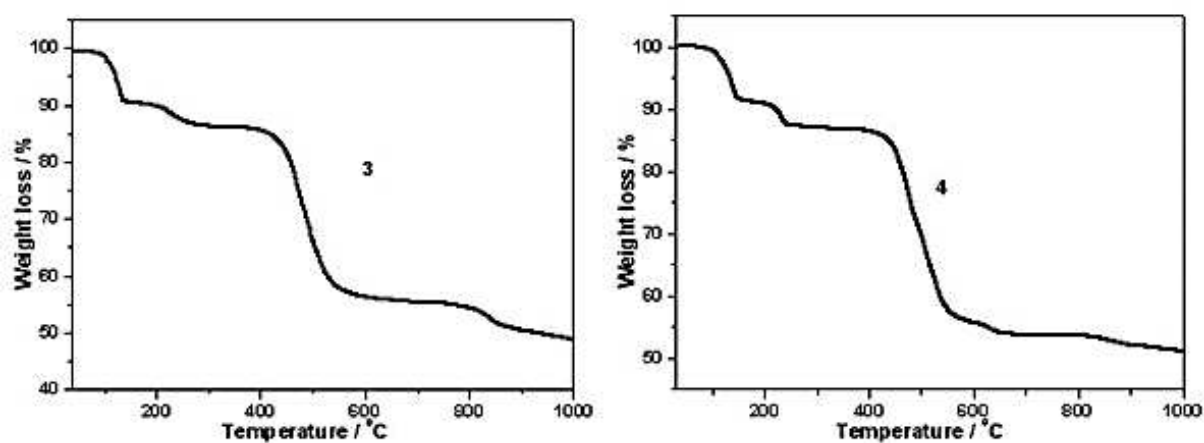
A análise termogravimétrica gerou uma curva na qual a perda de massa inicial de 12,98% ocorre a 83°C até 275°C correspondendo as moléculas de água encontradas na rede e coordenadas. A partir desse ponto ocorre a perda de massa de 40,98% referente aos fragmentos dos ligante até a temperatura de 950°C, a carbonização completa não ocorre devido a análise ter sido realizada em atmosfera inerte (N_2) deixando resíduo de 46,98%, porém foi realizada dessa forma para comparação com as análises realizadas por Xu *et al.*, 2011, onde os compostos três e quatro apresentado pelo autor respectivamente com os metais Sm e Gd apresentam o mesmo padrão como visto na Figura 26.

Figura 25 - Análise termogravimétrica do composto $[\text{Eu}_2(\text{TDC})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$, realizada em atmosfera inerte (N_2)



Fonte: Elaborado pelo autor (2024)

Figura 26 - Curvas termogravimétricas para as LnOFs 3 e 4



Fonte: adaptado de (Xu *et al.*, 2011), pelo autor (2025)

5.1.6 Caracterização por análise elementar (CHN) do composto $\text{Eu}_2(\text{TDC})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

A análise elementar para a LnOF de európio se encontra descrita na tabela 8, apresentando o valor experimental, calculado e o erro absoluto.

Tabela 8 - Análise elementar do composto $[\text{Eu}_2(\text{TDC})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$

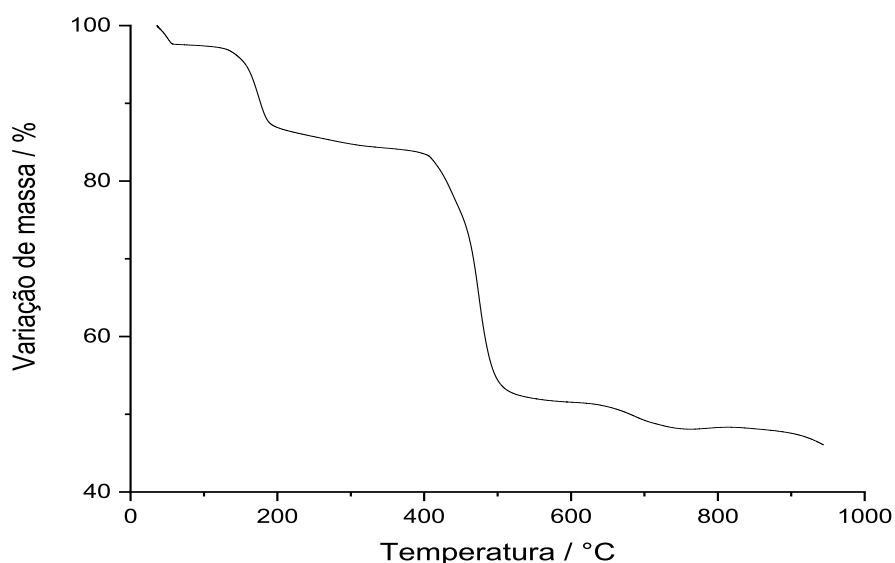
<i>Fórmula mínima</i>		<i>C</i>	<i>H</i>
$\text{C}_7\text{H}_8\text{EuO}_9\text{S}$	Experimental (%)	19,65	1,93
	Calculado (%)	20,01	1,90
	Erro	0,36	0,03

Fonte: Elaborado pelo autor (2024)

5.1.7 Caracterização por análise termogravimétrica (TG) do composto $[\text{Tb}_2(\text{TDC})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$

A análise da curva termogravimétrica indica que a saída das moléculas de água coordenadas e presentes na rede cristalina correspondendo a 13,1% da massa até a temperatura de 200 °C, após isso começa a ocorrer a degradação do ligante percebida através da perda de massa de 40,91% que ocorre até a temperatura de 950 °C deixando um resíduo de 45,99%.

Figura 27 - Análise termogravimétrica do composto $[\text{Tb}_2(\text{TDC})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$, realizada em atmosfera inerte (N_2)



Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

5.1.8 Caracterização por análise elementar (CHN) do composto $\text{Tb}_2(\text{TDC})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

A análise elementar para a LnOF de térbio se encontra descrita na tabela 8, apresentando o valor experimental, calculado e o erro absoluto.

Tabela 9 - Análise elementar do composto $[\text{Tb}_2(\text{TDC})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$

<i>Fórmula mínima</i>		<i>C</i>	<i>H</i>
$\text{C}_7\text{H}_8\text{TbO}_9\text{S}$	Experimental (%)	20,70	1,95
	Calculado (%)	19,67	1,87
	Erro	1,03	0,12

Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

5.1.9 Espectroscopia fotoluminescente

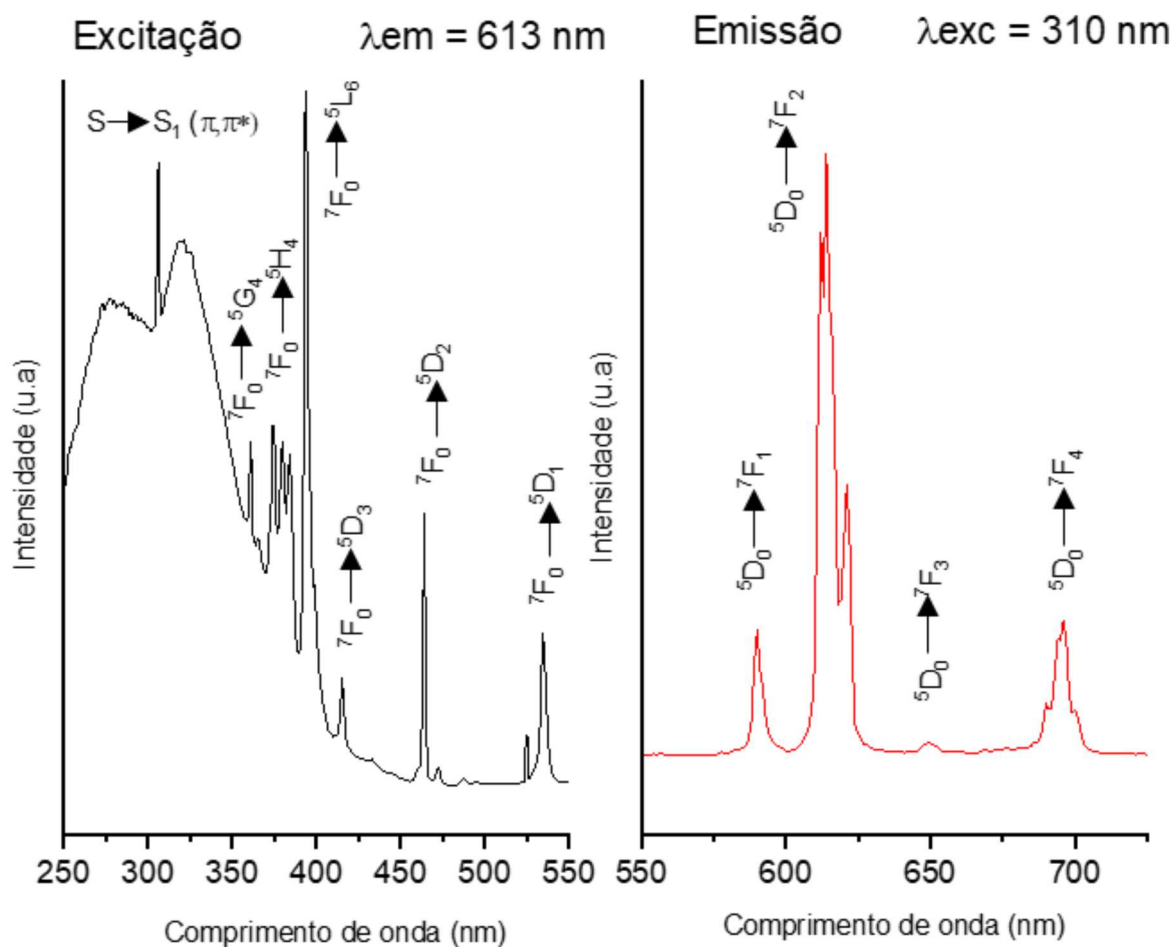
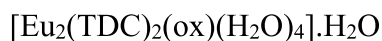
O estudo das propriedades fotoluminescentes das LnOFs obtidas consistiu na obtenção dos seus espectros de emissão e excitação e a curva de decaimento a 298 K. A Figura 28 apresenta o espectro de excitação e emissão para o composto $[\text{Eu}_2(\text{TDC})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$, onde o espectro de excitação foi realizado monitorando o comprimento de onda de 613 nm que corresponde a banda mais intensa no espectro de emissão do íon Eu^{3+} , dessa forma foi realizado o mapeamento das bandas de absorção eletrônica da amostra. Já o espectro de emissão foi realizado utilizando a radiação excitante no comprimento de onda fixo de 310 nm que corresponde a região de absorção do ligante (De Bettencourt-Dias, 2014).

Para o espectro de excitação são observadas duas bandas largas na região entre 250 e 350 nm, que são atribuídas a transição $S \rightarrow S_1 (\pi, \pi^*)$ do ligante TDC, as transições identificadas na sequência são atribuídas às transições do estado fundamental do íon Eu^{3+} aos estados excitados, a elas correspondem os comprimentos de onda: 361 nm (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{G}_6$), 374 nm (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{H}_4$), 394 nm (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$), 415 nm (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$), 464 nm (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$) e 534 nm (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$). A transição ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ é mais intensa que a transição atribuída ao ligante, logo observa-se que a excitação direta do íon Eu^{3+} é mais eficiente que a excitação através do ligante (de Oliveira *et al.*, 2017). Uma vez que esse ligante apresenta estudos que demonstram sua eficiência (Marques *et al.*, 2013). Este resultado se deve ao ambiente químico da LnOF formada.

O espectro de emissão apresentou 4 das transições referentes as linhas de emissão características do íon na região analisada, sendo elas nos comprimentos de onda: 590 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$), 613 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$), 649 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$) e 695 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$) (Marques *et al.*, 2013).

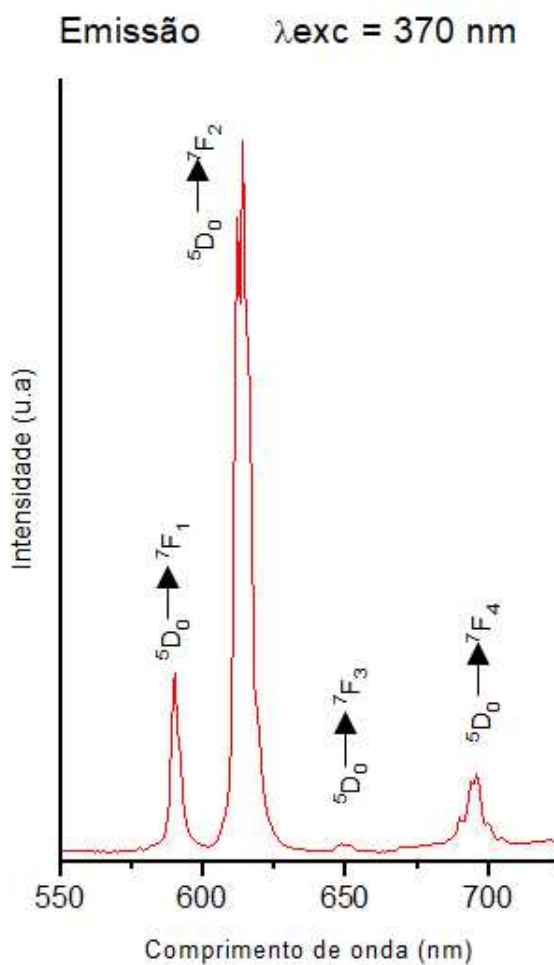
Uma quinta transição é observada em 621 nm, porém a mesma não é atribuída as transições do íon Eu^{3+} , pois como se pode observar no espectro de emissão realizado com comprimento de onda 370 nm (Figura 29), apenas as quatro transições descritas anteriormente permanecem.

Figura 28 - Espectros de excitação e emissão obtidos para o composto



Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

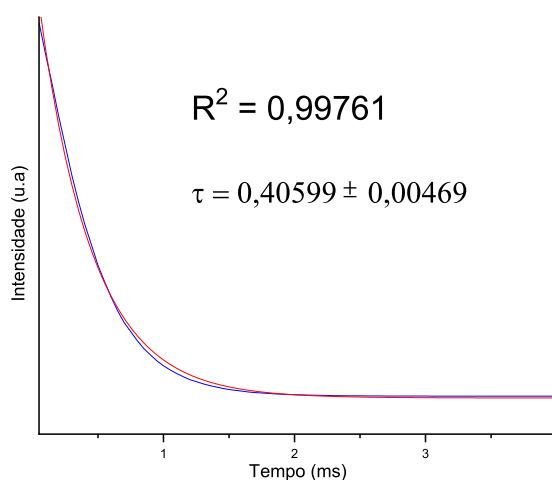
Figura 29 - Espectros de emissão obtidos para o composto $[\text{Eu}_2(\text{TDC})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ com excitação em $\lambda = 370 \text{ nm}$



Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

A curva de decaimento foi obtida sob as mesmas condições que o espectro de emissão, a 298K e excitação em 310 nm, figura 30. Esta apresentou bom coeficiente de correlação exponencial e o tempo de vida obtido foi de 0,406 ms. Sendo um valor correspondente ao esperado para o fenômeno da fosforescência.

Figura 30 - Curva de decaimento para o composto $[\text{Eu}_2(\text{TDC})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$



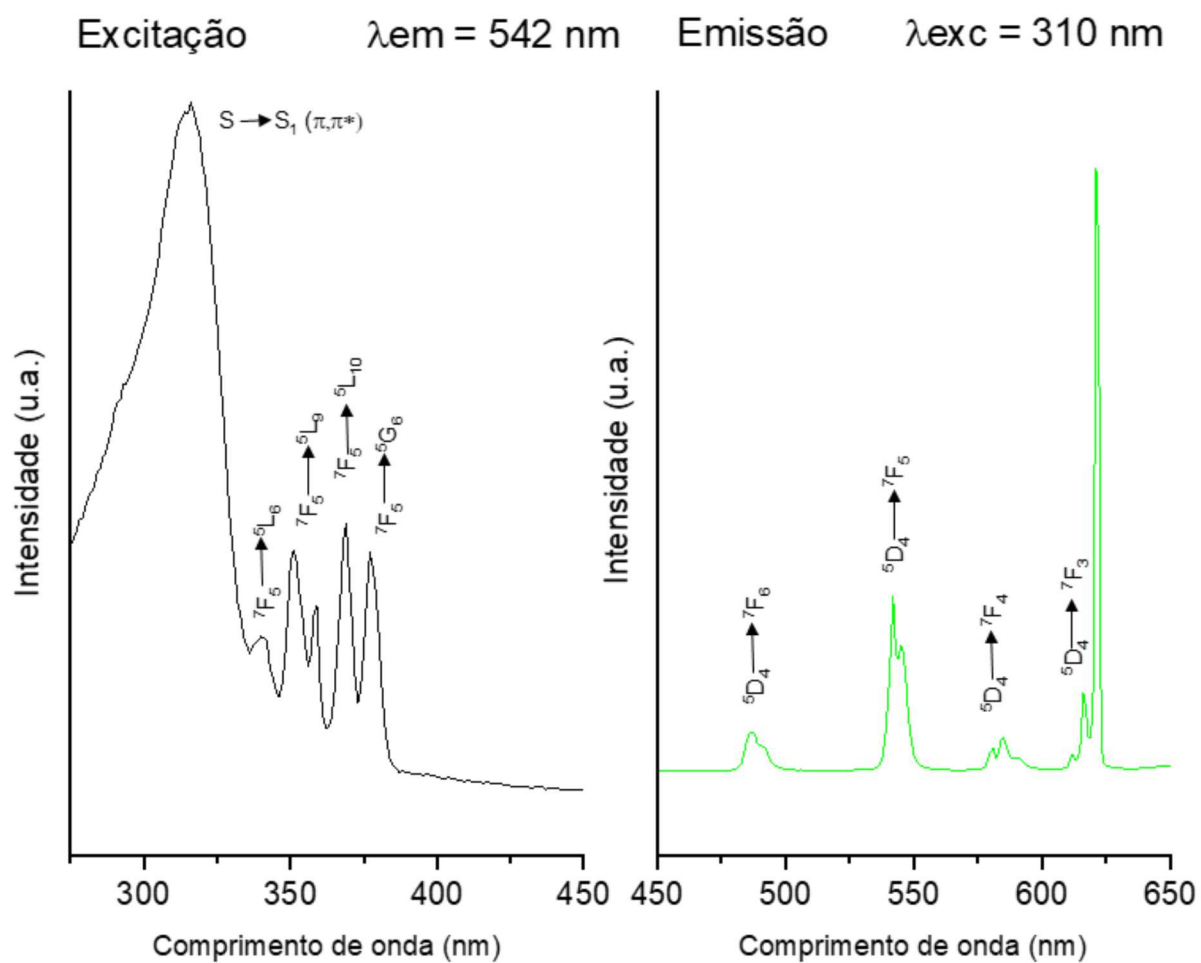
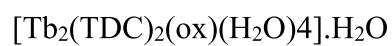
Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

Da mesma forma foram obtidos os espectros de excitação e emissão para o composto $[\text{Tb}_2(\text{TDC})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$, onde o espectro de excitação foi adquirido monitorando-se o comprimento de onda de 542 nm e o espectro de emissão através da excitação em 310 nm (Figura 31).

A análise do espectro de excitação revela um larga banda de 275 nm até 335 nm, atribuída a transição $S \rightarrow S_1 (\pi, \pi^*)$ do ligante TDC, as transições identificadas na sequência são atribuídas às transições do estado fundamental do íon Tb^{3+} aos estados excitados, a elas correspondem os comprimentos de onda: 340 nm ($^7F_0 \rightarrow ^5L_6$), 351 nm ($^7F_5 \rightarrow ^5L_9$), 369 nm ($^7F_5 \rightarrow ^5L_{10}$), 377 nm ($^7F_5 \rightarrow ^5G_6$). Para esta LnOF a transição mais intensa correspondeu a banda larga atribuída ao ligante, logo será obtida maior eficiência na emissão excitando-se a amostra nessa região.

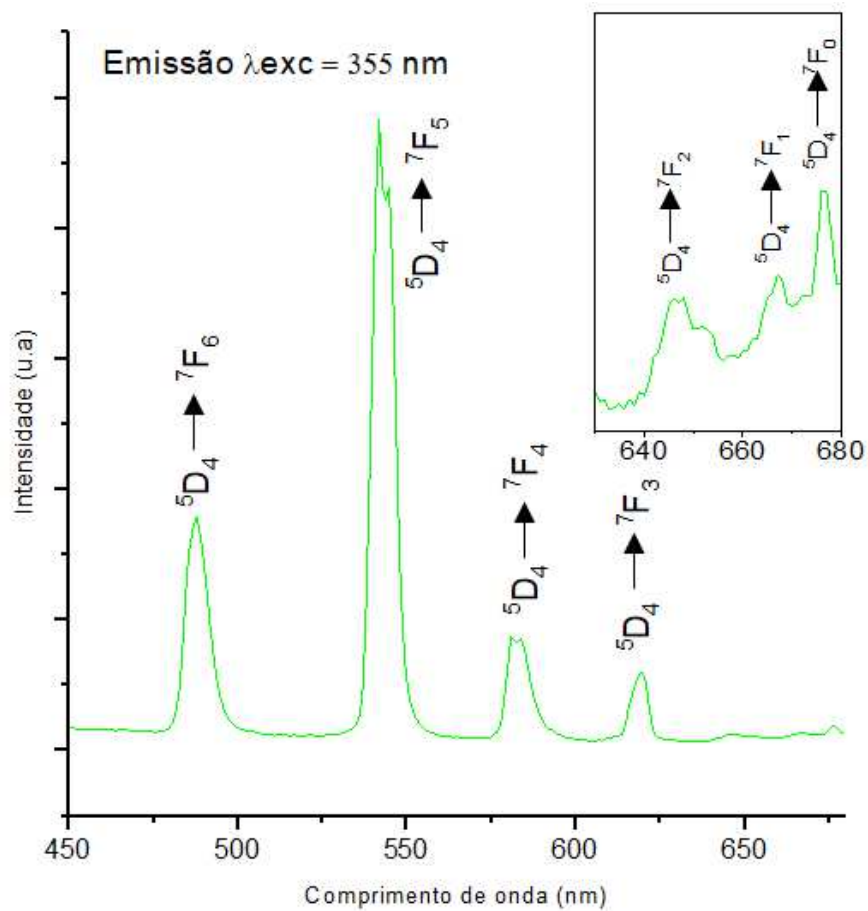
O espectro de emissão também apresentou 4 das transições referentes as linhas de emissão características do íon na região analisada, sendo elas nos comprimentos de onda: 487 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_6$), 542 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$), 585 nm ($^5D_5 \rightarrow ^7F_4$) e 695 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_3$). Uma quinta transição é observada em 621 nm, porém a mesma não é atribuída as transições do íon Tb^{3+} , pois como se pode observar no espectro de emissão realizado com comprimento de onda 355 nm (Figura 32), apenas as quatro transições descritas anteriormente permanecem.

Figura 31 - Espectros de excitação e emissão obtidos para o composto



Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

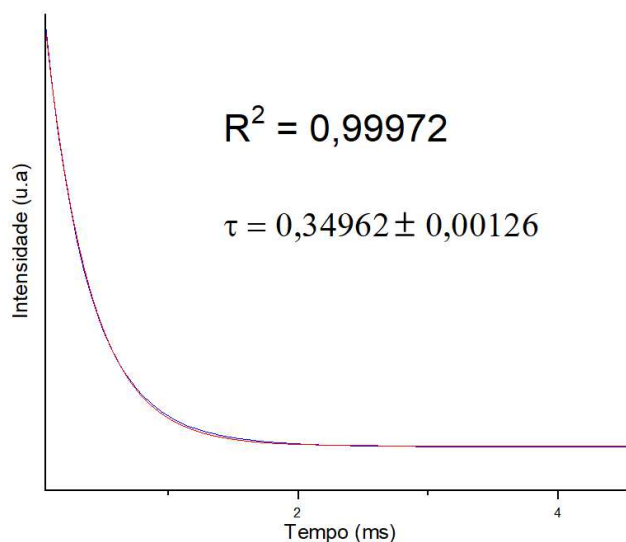
Figura 32 - Espectros de emissão obtidos para o composto $[\text{Tb}_2(\text{TDC})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ com excitação em $\lambda = 355 \text{ nm}$



Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

A curva de decaimento foi obtida sob as mesmas condições que o espectro de emissão, a 298K e excitação em 310 nm, figura 33. Esta apresentou bom coeficiente de correlação exponencial e o tempo de vida obtido foi de 0,349 ms. Sendo um valor correspondente ao esperado para o fenômeno da fosforescência.

Figura 33 - Curva de decaimento para o composto $[\text{Tb}_2(\text{TDC})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$



Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

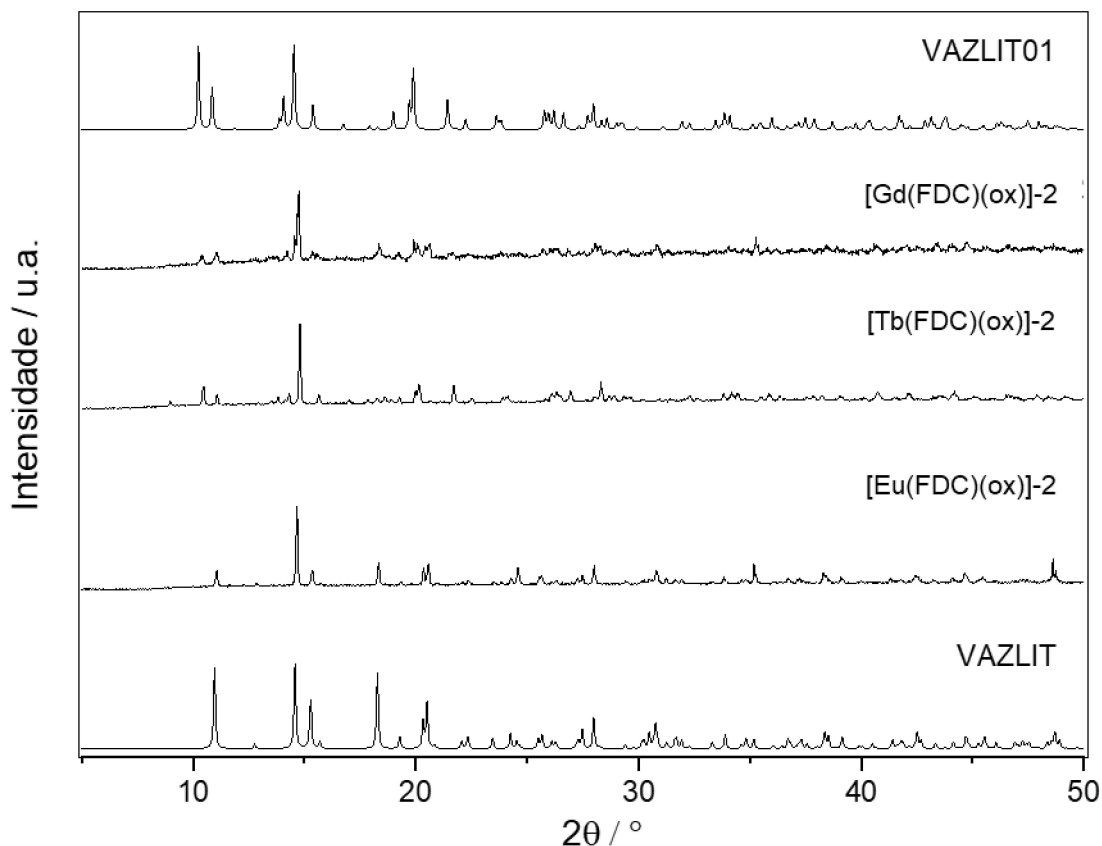
5.2 Série das LnOs baseadas nos ligantes FDC e ox

Embora as séries isoestruturais encontradas envolvam os mesmos grupos espaciais da série com o ligante TDC (Tabela 4), as estruturas cristalinas não apresentam os mesmos parâmetros de célula unitária. Portanto buscou-se a variação das condições de síntese com o ligante FDC no intuito de obter compostos isoestruturais em relação aos da série descritos no item 5.1. Para facilitar a descrição das LnOFs as mesmas poderão ser indicadas com a seguinte fórmula: $[\text{Ln}(\text{FDC})(\text{ox})]_x$, onde: Ln será o metal (Eu, Tb ou Gd) e x representará uma duplicata da síntese caso seja um valor numérico (1 e 2) ou indicará uma simulação (sim).

5.2.1 Análises de difração de raios X por policristais

A análise de difração de raios X por policristais (DRXP) indica dois padrões de difração distintos na Figura 34. Essa diferença de padrão também ocorre em função dos grupos espaciais $P2_1/c$ e $C2/c$. Pois os compostos $[\text{Gd}(\text{FDC})(\text{ox})]_2$ e $[\text{Tb}(\text{FDC})(\text{ox})]_2$ são semelhantes ao padrão de difração da estrutura já reportada como VAZLIT01 (Wang *et al.*, 2012) e o composto $[\text{Eu}(\text{FDC})(\text{ox})]_2$ apresenta semelhança com a estrutura já publicada VAZLIT (Guo *et al.*, 2021). Portanto não foi possível até o presente momento obter uma LnOF isoestrutural com o ligante FDC, em relação a série com o ligante TDC.

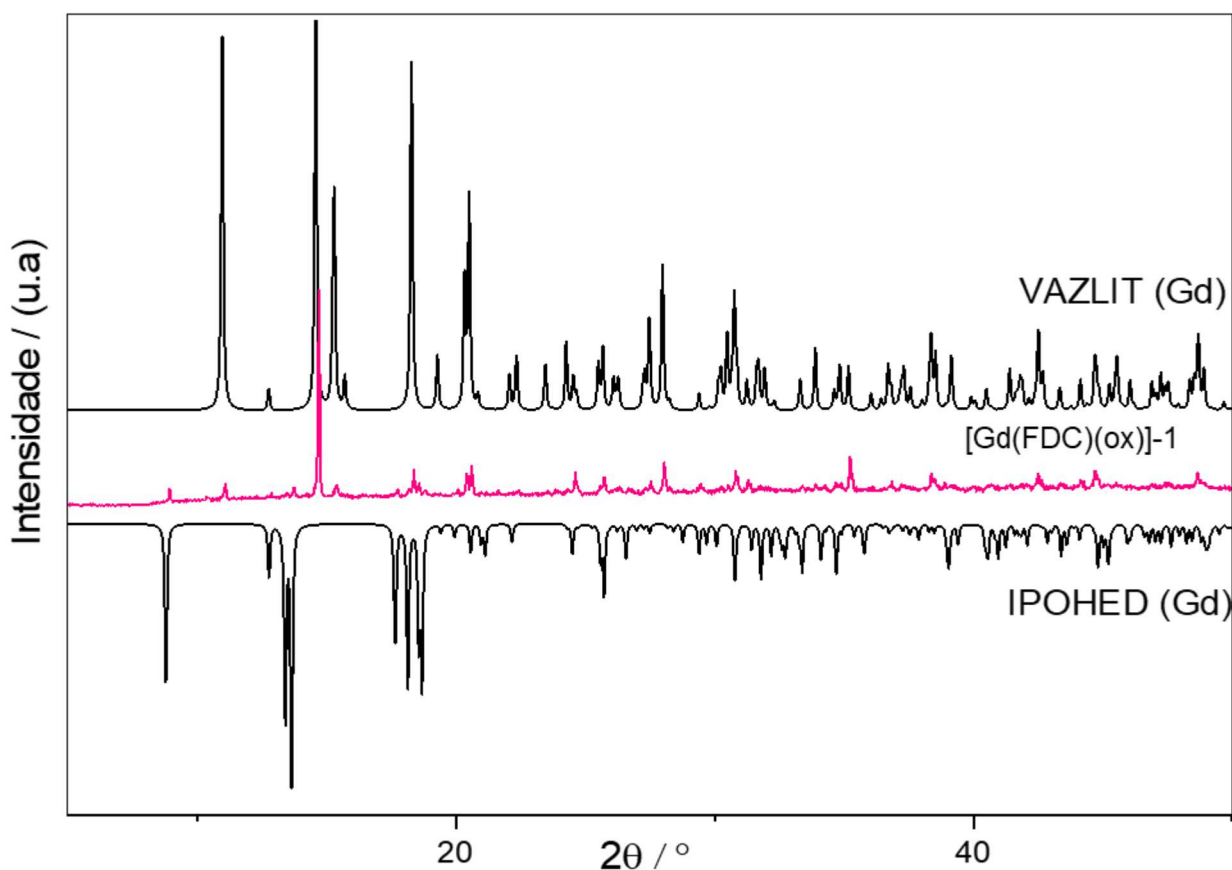
Figura 34 - Comparação dos difratogramas obtidos para a série com os ligantes FDC e ox



Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

Foi observado no microscópio óptico após a lavagem da amostra que havia uma mistura de cristais com diferentes morfologias, o que explica a presença de picos de difração adicionais no difratograma do composto $[\text{Gd}(\text{FDC})(\text{ox})]\cdot\text{H}_2\text{O}$. A Figura 35 traz a comparação entre o difratograma deste composto e os difratogramas das estruturas já reportadas VAZLIT01 e IPOHED (Orts-Arroyo *et al.*, 2021), a compilação de forma invertida foi feita em vista de facilitar a comparação. A estrutura de IPOHED apresenta a estrutura cristalina de polímero de coordenação envolvendo apenas o ligante oxalato.

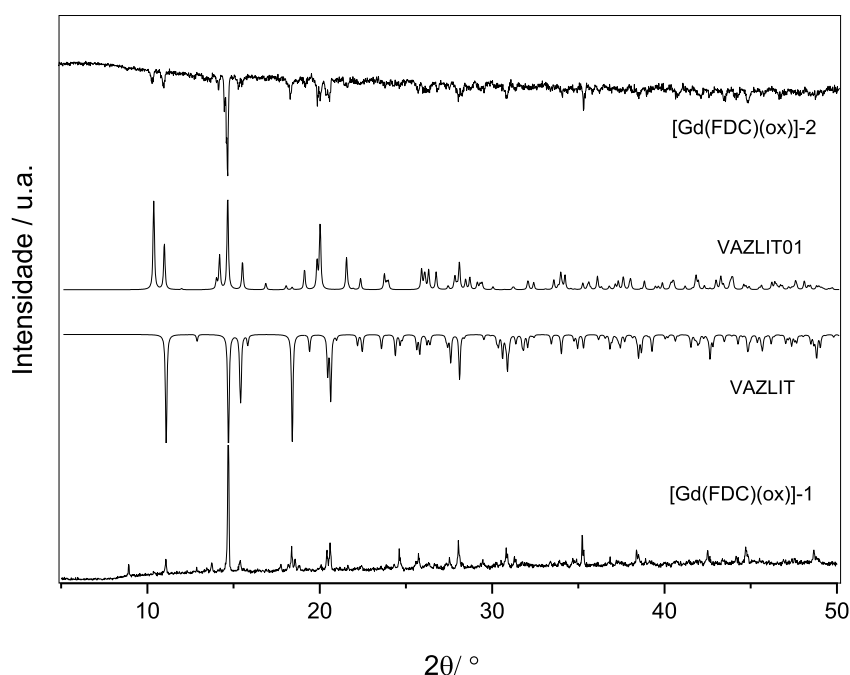
Figura 35 - Difratomogramas comparando a LnOF [Gd(FDC)(ox)]-1 com a estrutura reportada VAZLIT e IPOHED



Fonte: Elaborado pelo autor (2024)

Na Figura 36 são apresentados dois compostos de Gd sintetizados sob as mesmas condições onde a LnOF de índice 1 apresenta padrão de difração similar a VAZLIT, grupo espacial $P2_1/c$, enquanto a de índice 2 apresenta padrão de difração similar a VAZLIT01, grupo espacial $C2/c$, a compilação de forma invertida foi feita em vista de facilitar a comparação.

Figura 36 - Comparação dos padrões de difração entre as LnOFs [Gd(FDC)(ox)]-1 e 2 com os difratogramas simulados da VAZLIT e VAZLIT01

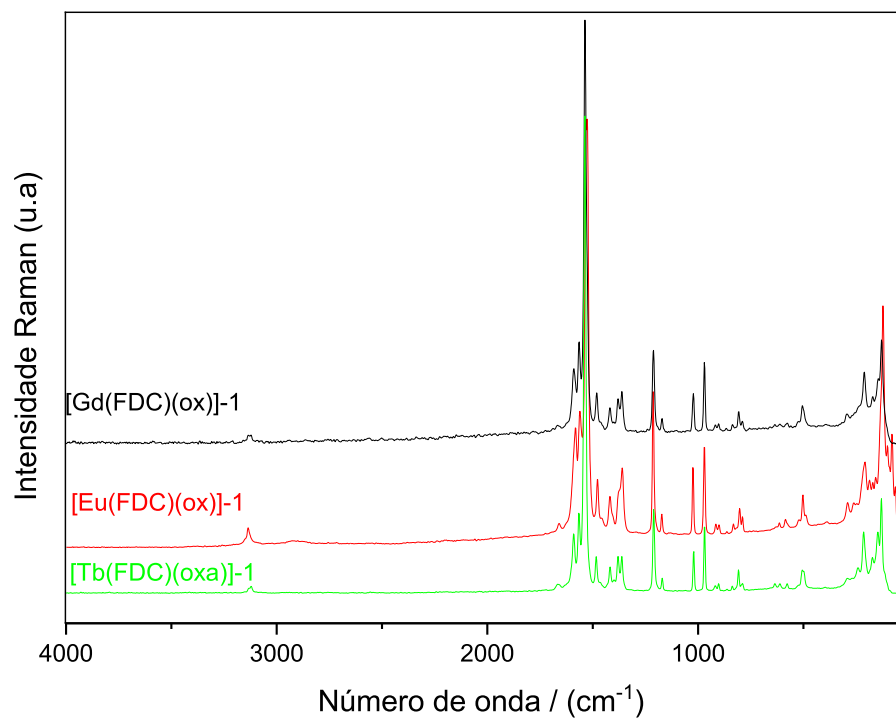


Fonte: Elaborado pelo autor (2024)

5.2.2 Análises de espectroscopia vibracional

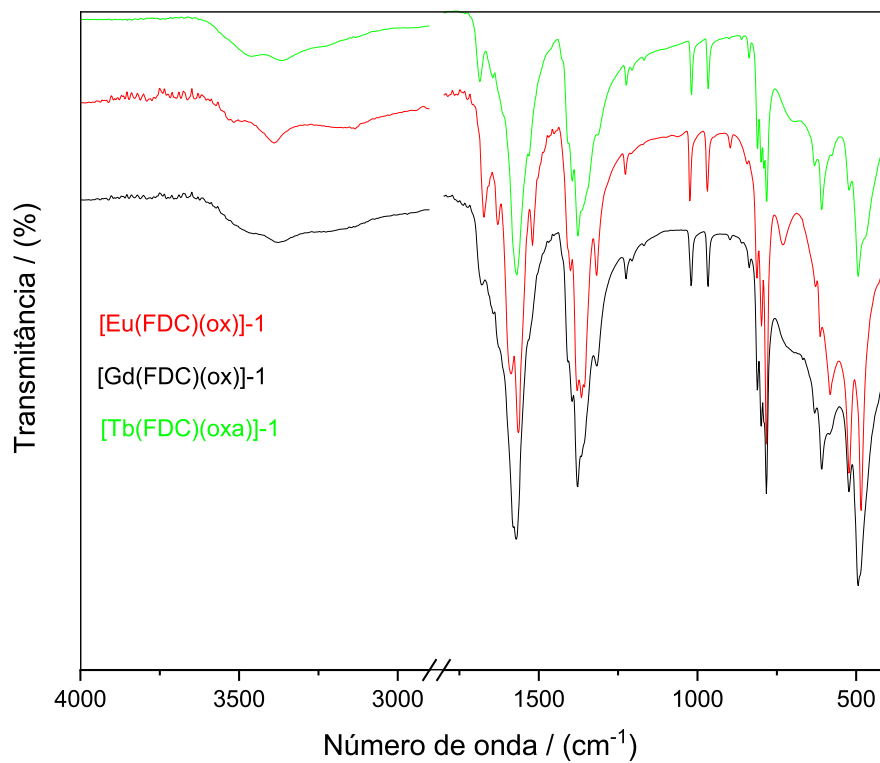
Nas Figuras 37 e 38 tem-se a comparação dos espectros de infravermelho e Raman da LnOF para série do ligante FDC. Para o infravermelho tem-se que as bandas na região de 1600 e 1400 cm^{-1} correspondem, respectivamente, aos estiramentos simétrico e assimétrico do grupo carboxilato dos ligantes (Xu *et al.*, 2011). A ausência de bandas na região de 1690 a 1730 cm^{-1} indica que ambos os ligantes se encontram desprotonados (Marques, 2014). As bandas na região de 1000 a 1470 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento das ligações C/C (Xu *et al.*, 2011). No espectro Raman seriam esperadas bandas referentes ao grupo carboxilato dos ácidos em torno de 1660 cm^{-1} , porém como ambos os ligantes se encontram desprotonados elas se encontram ausentes nesses espectros. As bandas intensas na região entre 1460 e 1480 cm^{-1} são atribuídos os estiramentos C=C dos anéis do furano (Adcock *et al.*, 2018). Como os grupos espaciais $P2_1/c$ e $C2/c$ são centro simétricos, os espectros infravermelho e Raman são complementares apresentando bandas ativas exclusivas em cada um deles (Oliveira, 2009).

Figura 37 - Espectros Raman para a série com o ligante FDC



Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

Figura 38 - Espectros na região do infravermelho para a série com o ligante FDC



Fonte: Elaborado pelo autor (2025)

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho, foram obtidas duas novas estruturas cristalinas, análogos metálicos com os metais európio e térbio, envolvendo os ligantes TDC e ox. A obtenção dos compostos se mostrou reproduzível e foi possível obtê-los na forma de monocristais. As duas estruturas obtidas ($[\text{Eu}_2(\text{TDC})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Tb}_2(\text{TDC})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$) são pertencentes a duas séries isoestruturais de compostos já reportados na literatura. As caracterizações químicas concordam entre si para afirmar a obtenção desses compostos. Também foi obtido a LnOF de gadolínio para essa série, já reportada na literatura e assim demonstrando a sua reprodutibilidade. Porém devido a limitações do espectrofluorímetro utilizado não foi possível realizar estudos fotoluminescentes mais aprofundados para os quais esse composto seria necessário.

O estudo das propriedades luminescentes indicou que para o composto $[\text{Eu}_2(\text{TDC})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ a excitação em um comprimento de onda referente a transição do íon (394 nm) é mais eficiente para a emissão que a excitação através do ligante, se considerada uma excitação com comprimento de onda monocromático, porém no caso de se utilizar uma fonte policromática é mais eficiente que a mesma esteja na região de absorção do ligante (250 nm – 350 nm). Já para o composto $[\text{Tb}_2(\text{TDC})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ a excitação através do ligante (275 nm - 325 nm) se provou mais eficiente na sensibilização dos íons metálicos. As curvas de decaimento obtidas para ambos compostos indicaram que o processo de luminescência é o da fosforescência.

Visando obter isoestruturas substituindo o ligante TDC pelo ligante FDC (variando condições experimentais), observou-se a formação de uma variedade de estruturas com análogos metálicos já reportados na literatura. A formação dos compostos se mostrou muito sensível as condições de síntese, seja devido a formação de séries estruturais ou pela formação de subprodutos. Dessa forma não foi possível realizar o estudo fotoluminescente de forma comparativa com série do ligante TDC, uma vez que as condições de síntese utilizadas não se mostraram

REFERÊNCIAS

- ADCOCK, A. K. *et al.* Bismuth(iii)-thiophenedicarboxylates as host frameworks for lanthanide ions: Synthesis, structural characterization, and photoluminescent behavior. **Dalton Transactions**, [s. l.], v. 47, n. 38, p. 13419–13433, 2018.
- AGILENT TECHNOLOGIES. CrysAlisPro Data Collection and Processing Software for Agilent X-ray Diffractometers. **Technologies UK Ltd, Yarnton, Oxford, UK**, [s. l.], 2014.
- BATTEN, S. R. *et al.* Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013). **Pure Appl. Chem.**, [s. l.], v. 85, p. 1715–1724, 2013.
- COTTON, S. **Lanthanide and Actinide Chemistry**. [S. l.: s. n.], 2006.
- DE BETTENCOURT-DIAS, A. **Luminescence of Lanthanide Ions in Coordination Compounds and Nanomaterials**. [S. l.: s. n.], 2014. v. 9781119950
- DE OLIVEIRA, T. C. *et al.* Elucidating the energy transfer process in mononuclear and binuclear lanthanide complexes of the anti-inflammatory drug ibuprofen: From synthesis to high luminescence emission. **Journal of Luminescence**, [s. l.], v. 181, p. 196–210, 2017.
- DE SOUSA FILHO, P. C.; GALAÇO, A. R. B. S.; SERRA, O. A. Rare earths: Periodic table, discovery, exploration in brazil and applications. **Quimica Nova**, [s. l.], v. 42, n. 10, p. 1208–1224, 2019.
- DOLOMANOV, O. V *et al.* OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. **Journal of Applied Crystallography**, [s. l.], v. 42, n. 2, p. 339–341, 2009.
- ETTER, M. C. Encoding and decoding hydrogen-bond patterns of organic compounds. **Accounts of Chemical Research**, [s. l.], v. 23, p. 120–126, 1990.
- ETTER, M. C.; MACDONALD, J. C.; BERNSTEIN, J. Graph-set analysis of hydrogen-bond patterns in organic crystals. **Acta Crystallographica Section B**, [s. l.], v. 46, n. 2, p. 256–262, 1990.
- FLOR, J. B. S. **Síntese e funcionalização de Metal-Organic Frameworks (MOFs) visando aplicação como catalisadores heterogêneos em reações de conversão de CO₂**. 2017. 132p f. - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Araraquara, [s. l.], 2017.
- FORDHAM, S. *et al.* Lanthanide metal-organic frameworks: Syntheses, properties, and potential applications. **Structure and Bonding**, [s. l.], v. 163, p. 1–28, 2015.
- FREM, R. C. G. *et al.* Mofs (metal-organic frameworks): A fascinating class of porous inorganic materials. **Quimica Nova**, [s. l.], 2018.
- GALLI, S. *et al.* When long bis(pyrazolates) meet late transition metals: Structure, stability and adsorption of metal-organic frameworks featuring large parallel channels. **Journal of Materials Chemistry A**, [s. l.], v. 2, n. 31, p. 12208–12221, 2014.
- GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. **Chemistry of Elements 2nd Edition**. [S. l.: s. n.],

1997-. ISSN 00397628.

GUO, Y. *et al.* A Europium-Organic Framework Sensing Material for 2-Aminoacetophenone, a Bacterial Biomarker in Water. **Inorganic Chemistry**, [s. l.], v. 60, n. 12, p. 9192–9198, 2021.

HAN, S.-D. *et al.* Anchoring polydentate N/O-ligands in metal phosphite/phosphate/phosphonate (MPO) for functional hybrid materials. **Coordination Chemistry Reviews**, [s. l.], v. 475, p. 214892, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214892>.

HANNINEN, P.; "RMA, "nninen ? Harri Ha. **Lanthanide Luminescence, Photophysical, Analytical and Biological Aspects**. [S. l.: s. n.], 2011-. ISSN 1617-1306.v. 7 Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-21023-5>.

HORCAJADA, P. *et al.* Metal Organic Frameworks in Biomedicine. **Chemical Reviews**, [s. l.], v. 112, p. 1232–1268, 2012.

HOUSECROFT, CATHERINE E.; SHARPE, A. G. **Química Inorgânica**. [S. l.: s. n.], 2006.

INAMUDDIN *et al.* Applications of Metal-Organic Frameworks and Their Derived Materials. In: INAMUDDIN, RAJENDER BODDULA, MOHD IMRAN AHAMED, and A. M. A. (org.). **Applications of Metal-Organic Frameworks and their Derived Materials**. first edited. [S. l.]: Wiley, 2020. p. 1–471.

JUNKER, A. K. R. *et al.* Shining light on the antenna chromophore in lanthanide based dyes. **Dalton Transactions**, [s. l.], v. 47, n. 14, p. 4794–4803, 2018.

KAUR, H. *et al.* Luminescent metal-organic frameworks and their composites: Potential future materials for organic light emitting displays. **Coordination Chemistry Reviews**, [s. l.], v. 401, p. 213077, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.213077>.

LEE, J. *et al.* Metal-organic framework materials as catalysts. **Chemical Society Reviews**, [s. l.], v. 38, n. 5, p. 1450–1459, 2009.

LEIF, R. C. *et al.* Increasing the luminescence of lanthanide complexes. **Cytometry Part A**, [s. l.], v. 69, n. 8, p. 767–778, 2006.

LI, H. *et al.* **Porous metal-organic frameworks for gas storage and separation: Status and challenges**. [S. l.]: Elsevier Ltd, 2019-. ISSN 25897780.v. 1 Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.enchem.2019.100006>.

LI, H. H. *et al.* Structural diversity of two novel Dy(III) metal-organic frameworks based on binuclear nodes with furan-2,5-dicarboxylic acid: Crystal structures and luminescent properties. **Inorganic Chemistry Communications**, [s. l.], v. 55, p. 103–107, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.inoche.2015.03.013>.

LI, B.; CHEN, B. Porous lanthanide metal-organic frameworks for gas storage and separation. **Structure and Bonding**, [s. l.], v. 163, n. September 2014, p. 75–108, 2015.

LIU, J. *et al.* **Applications of metal-organic frameworks in heterogeneous supramolecular catalysis**. [S. l.: s. n.], 2014a.

LIU, J. *et al.* Applications of metal-organic frameworks in heterogeneous supramolecular catalysis. **Chemical Society Reviews**, [s. l.], v. 43, n. 16, p. 6011–6061, 2014b.

LU, J.; WANG, R. Lanthanides: Carboxylates. **Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry**, [s. l.], p. 1–12, 2012.

MARQUES, L. F. **Novos complexos de lantanídeos contendo ânions carboxilatos e ligantes nitrogenados: busca por novos dispositivos moleculares conversores de luz**. 2014. 255 f. - Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF), Juiz de Fora, Minas Gerais, Brasil, [s. l.], 2014.

MARQUES, L. F. *et al.* Synthesis, structural characterization and photophysical properties of highly photoluminescent crystals of Eu(III), Tb(III) and Dy(III) with 2,5-thiophenedicarboxylate. **Optical Materials**, [s. l.], v. 35, n. 12, p. 2357–2365, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2013.06.034>.

NOH, K.; LEE, J.; KIM, J. Compositions and Structures of Zeolitic Imidazolate Frameworks. **Israel Journal of Chemistry**, [s. l.], v. 58, n. 9, p. 1075–1088, 2018.

OLIVEIRA, G. M. de. **Simetria de moléculas e cristais**. 1ª edição. Porto Alegre: BOOKMAN, 2009.

ORTS-ARROYO, M. *et al.* Field-induced slow magnetic relaxation and magnetocaloric effects in an oxalato-bridged gadolinium(III)-based 2D MOF. **Dalton Transactions**, [s. l.], v. 50, n. 11, p. 3801–3805, 2021.

PORAI-KOSHITS, M. A.; ASLANOV, L. A. Some aspects of the stereochemistry of eight-coordinate complexes. **Journal of Structural Chemistry**, [s. l.], v. 13, n. 2, p. 244–253, 1972. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/BF00744495>.

QUEIROZ, E. C. **Síntese e caracterização de complexos de Eu(III), Tb(III), Sm(III) e Gd(III) com ligantes carboxilatos, betadictetonatos e nitrogenados**. 2019. 110 f. - Universidade Federal de Juiz de Fora, [s. l.], 2019.

RAPTOPOULOU, C. P. Metal-organic frameworks: Synthetic methods and potential applications. **Materials**, [s. l.], v. 14, n. 2, p. 1–32, 2021.

SHARANYAKANTH, P. S.; RADHAKRISHNAN, M. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs) and its application in food packaging: A critical review. **Trends in Food Science and Technology**, [s. l.], v. 104, n. June, p. 102–116, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2020.08.004>.

SHARMIN, E.; ZAFAR, F. Introductory Chapter: Metal Organic Frameworks (MOFs). **Metal-Organic Frameworks**, [s. l.], p. 3–16, 2016.

SHELDRICK, George M. Crystal structure refinement with SHELXL. **Acta crystallographica. Section C, Structural chemistry**, [s. l.], 2015.

SHELDRICK, George M. SHELXT - Integrated space-group and crystal-structure determination. **Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography**, [s. l.], v. 71, n. 1, 2015.

SHI, F. N. *et al.* Synthesis and characterization of polymorphs of photoluminescent Eu(III)-(2,5-furandicarboxylic acid, oxalic acid) MOFs. **Journal of Solid State Chemistry**, [s. l.], v. 204, p. 321–328, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2013.05.034>.

SILVA, C. M. **Investigação do uso de metal-organic frameworks (MOFs) de európio e ligantes mistos como sensores químicos**. 2019. 151 f. - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Araraquara, São Paulo, [s. l.], 2019.

SKOOG, D. A. *et al.* **Fundamentos de química analítica**. [S. l.: s. n.], 2015.

SPEK, A. L. PLATON SQUEEZE: A tool for the calculation of the disordered solvent contribution to the calculated structure factors. **Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry**, [s. l.], v. 71, 2015.

SUN, T. *et al.* Recent Advances in Developing Lanthanide Metal–Organic Frameworks for Ratiometric Fluorescent Sensing. **Frontiers in Chemistry**, [s. l.], v. 8, n. January, p. 1–7, 2021.

WANG, H. *et al.* Temperature-dependent structures of lanthanide metal-organic frameworks based on furan-2,5-dicarboxylate and oxalate. **Crystal Growth and Design**, [s. l.], v. 12, n. 6, p. 3263–3270, 2012.

XU, J. *et al.* Effect of lanthanide contraction on crystal structures of three-dimensional lanthanide based metal-organic frameworks with thiophene-2,5-dicarboxylate and oxalate. **Crystal Growth and Design**, [s. l.], v. 11, n. 6, p. 2294–2301, 2011.

ZHANG, Y. *et al.* Luminescent sensors based on metal-organic frameworks. **Coordination Chemistry Reviews**, [s. l.], v. 354, p. 28–45, 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2017.06.007>.

ZHANG, Y. *et al.* Recent progress in lanthanide metal-organic frameworks and their derivatives in catalytic applications. **Inorganic Chemistry Frontiers**, [s. l.], v. 8, n. 3, p. 590–619, 2021.

ANEXO A

Tabela 10 - Série de dados cristalográficos completa

	$[\text{Eu}_2(\text{TDC})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$	AVUJIL*	AVUJUX*	AVUKIM*	AVUJOR*	AVUKAE*	AVUKEI*	$\text{Tb}_2(\text{TDC})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$
Fórmula empírica	C7H8EuO9S	C7H8PrO9S	C7H8NdO9S	C7H8SmO9S	C7H8GdO9S	C7H8DyO9S	C7H8ErO9S	C7H8TbO9S
Massa molecular	420,15	409,10	412,43	418,54	425,44	430,69	435,45	427,11
Temperatura/K	290,15	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)	295(1)
Sistema cristalino	monoclínico	monoclínico	monoclínico	monoclínico	monoclínico	monoclínico	monoclínico	monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	C2/c	C2/c	C2/c
a/Å	8.5356(3)	8,619(2)	8,591(2)	8,554(2)	8,531(2)	19.2794(14)	19.25(2)	19.2998(8)
b/Å	17.8010(5)	17,959(3)	17,914(3)	17,844(5)	17,790(4)	9.8604(5)	9.796(9)	9.8803(3)
c/Å	7.9971(3)	8,135(2)	8,1002(18)	8,026(2)	7,979(2)	12.4549(10)	12.388(13)	12.4909(5)
β/°	110.497(4)	110,828(14)	110,854(14)	110,587(3)	110,334(4)	106.871(4)	106.392(17)	106.884(4)
Volume/Å³	1138.17(7)	1177,0(5)	1165,0(4)	1146,9(5)	1135,4(5)	2265.8(3)	2241(4)	2279.19(16)
Z	4	4	4	4	4	8	8	4
ρ_{calc}/g cm⁻³	2.452	2,309	2,352	2,424	2,489	2.525	2.582	2,447
μ/mm⁻¹	5.732	4,353	4,673	5,340	6,063	6.818	7.716	804
F(000)	804.0	788	792	800	808	1632	1648	1624
Tamanho do cristal/mm³	0,174 × 0,102 × 0,096	0,20×0,20×0,18	0,20×0,18×0,14	0,18×0,16×0,10	0,19×0,18×0,05	0,12×0,10×0,08	0,28×0,22×0,19	0,44×0,17×0,16
Fonte de radiação	MoKα	MoKα	MoKα	MoKα	MoKα	MoKα	MoKα	MoKα
Reflexões coletadas	20985	9181	9063	8908	8884	8724	8439	14695
Reflexões independentes	2055[R _{int} = 0.0395]	2705 [R _{int} = 0.0447]	2668 [R _{int} = 0.0344]	2626 [R _{int} = 0.0412]	2577 [R _{int} = 0.0380]	2555 [R _{int} = 0.0331]	2538 [R _{int} = 0.0584]	2046 [R _{int} = 0,0499]
Dados/parâmetros	2055/195	2584/164	2555/164	2421/164	2479/164	2263/159	1777/159	2046/172
GOF (F²)	1,082	1,217	1,152	1,095	1,151	1.117	1.049	1,070
Índice R final [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0,064; wR ₂ = 0,0359	R ₁ = 0,0459; wR ₂ = 0,1206	R ₁ = 0,0358; wR ₂ = 0,1013	R ₁ = 0,0412; wR ₂ = 0,1060	R ₁ = 0,0383; wR ₂ = 0,1074	R ₁ = 0.0368; wR ₂ = 0.0923	R ₁ = 0.0419; wR ₂ = 0.1251	R ₁ = 0,0331; wR ₂ = 0,0566

Fonte. Elaborada pelo autor (2025)