



Universidade de São Paulo  
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto  
Departamento de Química  
Programa de Pós-Graduação em Química

**Redes Metalo-Orgânicas contendo íons lantanídeos: MOFs e LOFs**

Ayla Roberta Borges da Silva Galaço

Tese apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como parte das exigências para a obtenção do título de Doutor em Ciências, Área: **Química**

RIBEIRÃO PRETO -SP

2020

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

## FICHA CATALOGRÁFICA

Galaço, Ayla Roberta Borges da Silva

Redes metalo-orgânicas contendo íons lantanídeos: MOFs e LOFs.

Ribeirão Preto .2020

103 p.

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e  
Letras de Ribeirão Preto/SP. Área de concentração: Química.

Orientador: Marcelo Firmino de Oliveira.

1. Terras Raras. 2. MOFs. 3. Luminescência.

## Folha de aprovação

Nome: Galaço, Ayla Roberta Borges da Silva

Título: Redes Metallo-Orgânicas contendo íons lantanídeos: MOFs e LOFs

Tese apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como parte das exigências para a obtenção do título em Ciências, Área: **Química**

Aprovado em: Ribeirão Preto, \_\_\_ de \_\_\_\_\_ de 2020.

### Banca Examinadora

Prof. Dr. \_\_\_\_\_ Instituição:

Julgamento: \_\_\_\_\_ Assinatura:

Prof. Dr. \_\_\_\_\_ Instituição:

Julgamento: \_\_\_\_\_ Assinatura:

Prof. Dr. \_\_\_\_\_ Instituição:

Julgamento: \_\_\_\_\_ Assinatura:

Prof. Dr. **Marcelo Firmino de Oliveira (orientador)** Instituição: **FFCLRP-USP**

Julgamento: \_\_\_\_\_ Assinatura:

*“O pensamento lógico pode levar você de A a B, mas a imaginação te leva a qualquer parte do Universo.”* **Albert Einstein**

*“Hoje você é quem manda*

*Falou, tá falado*

*Não tem discussão, não*

*A minha gente hoje anda*

*Falando de lado*

*E olhando pro chão, viu*

*Você que inventou esse estado*

*E inventou de inventar*

*Toda a escuridão*

*Você que inventou o pecado*

*Esqueceu-se de inventar*

*O perdão*

*Apesar de você*

*Amanhã há de ser*

*Outro dia*

*Eu pergunto a você*

*Onde vai se esconder*

*Da enorme euforia*

*Como vai proibir*

*Quando o galo insistir*

*Em cantar*

*Água nova brotando*

*E a gente se amando*

*Sem parar*

*Quando chegar o momento*

*Esse meu sofrimento*

*Vou cobrar com juro, juro*

*Todo esse amor reprimido*

*Esse grito contido*

*Este samba no escuro*

*Você que inventou a tristeza*

*Ora, tenha a fineza*

*De desinventar*

*Você vai pagar e é dobrado*

*Cada lágrima rolada*

*Nesse meu penar*

*Inda pago pra ver*

*O jardim florescer*

*Qual você não queria*

*Você vai se amargar*

*Vendo o dia raiar*

*Sem lhe pedir licença*

*E eu vou morrer de rir*

*Que esse dia há de vir*

*Antes do que você pensa*

*Apesar de você*

*Amanhã há de ser*

*Outro dia...” **Chico Buarque***

**Dedico esta tese:**

**Foi um período conturbado, tentando provar ao Departamento de Química, ao longo de todos estes anos, que nosso trabalho era valioso e que estávamos prosseguindo com suporte legal para isso. Mas nada adiantou, pois na vida o que vale não é o certo e sim os recursos disponíveis a cada pessoa. Como sempre, os grandes venceram e me retirou da pessoa que orientou todo este trabalho.**

**Dedico os resultados, os avanços e todo aprendizado ao meu grande orientador e esposo, Osvaldo A. Serra, fonte inesgotável de amor e dedicação a mim e a ciência. Minha inspiração de vida, obrigada por dividir todos bons momentos comigo e me oferecer todo suporte nos dias difíceis. Te amo muito e sempre.**

**À minha família, em especial minha mãe Regiane, Bisa Irene, meu pai de todo coração Osmar e tio Edson, que tudo fizeram para que eu pudesse chegar aqui.**

**Vocês são tudo na minha vida!**

## **Agradeço:**

Ao meu orientador e esposo Prof. Serra, pela valiosa orientação e dedicação durante todos estes anos, por me ensinar o significado do amor ao trabalho, por todo incentivo e paciência.

Ao Prof. Marcelex pelo carinho ofertado em todos momentos, bem como todo suporte ao longo dos anos (e dos problemas). Existem poucas pessoas tão boas como você!

Aos técnicos e funcionários do DQ que contribuíram muito para a realização deste trabalho.

Ao amigo e Dr. Cláudio Neri por todos auxílios, discussões científicas e grande amizade.

A Prof. Juliana -UERJ (Juju) por todo amor, atenção e trabalho envolvidos nestes anos. Você é um grande exemplo!

Ao nosso grande colaborador e amigo, que apareceu para somar nas nossas vidas e na pesquisa, Ricardo O. Freire - UFSE.

A toda família LTR, em especial, Moama e Marray, minhas irmãs científicas e grandes amigas, por todo apoio e amizade.

Àqueles que, por descuido de minha parte, não foram aqui mencionados, mas que de alguma forma contribuíram para este trabalho.

Ao CNPq pela bolsa de doutorado, concedida ao longo destes anos, bem como pelo financiamento das pesquisas desenvolvidas em nosso laboratório.



	Pág
<b>Figura 1.</b> Mapa de distribuição em abundância dos elementos da tabela periódica.	3
<b>Figura 2.</b> Capa do livreto de programa e resumos da 2 <sup>nd</sup> International of Conference on f-elements, realizada em Helsinki, Finlândia, de 1 a 6 de agosto de 1994.	6
<b>Figura 3.</b> (a) Principais aplicações das TR e seus percentuais de utilização em termos de (b) volume e (c) valor.	8
<b>Figura 4.</b> Número de publicações científicas com o termo “Metal Organic frameworks” presentes em “tópicos” até 2018. Construído a partir da ISI Web of Science	11
<b>Figura 5.</b> Ilustração do processo de formação dos polímeros de coordenação, conhecidos como MOFs.	12
<b>Figura 6.</b> (a) Estrutura da LOF MOF-76(Tb), sendo Tb <sup>3+</sup> o íon metálico e o ácido 1,3,5 benzenotricarboxílico o ligante. Tb = roxo, C = preto, O = vermelho. Os átomos de hidrogênio foram omitidos. (b) Espectro de excitação (pontilhado) e emissão (sólida) do MOF-76, com diferentes concentrações de NaF em metanol (excitação e emissão monitorados, respectivamente, em 353 e 548 nm).	15
<b>Figura 7.</b> Estrutura do ligante 1,4-fenilenodiacetato utilizado na síntese da LOF luminescente [Y <sub>1.8</sub> Eu <sub>0.1</sub> Tb <sub>0.1</sub> (PDA) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O)]·2H <sub>2</sub> O. (b) Espectro de emissão da LOF com adições consecutivas do pesticida Guthion para avaliação do <i>quenching</i> de luminescência.	16
<b>Figura 8.</b> Esquema dos processos de transferência de energia entre as espécies constituintes das LOFs.	22

<b>Figura 9.</b> Ilustração do efeito antena e as transições $4f-4f$ dos íons $\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Tb}^{3+}$ que são comumente observadas por emissões no vermelho e no verde, respectivamente.	22
<b>Figura 10.</b> Diagrama de Dieke para os níveis eletrônicos da configuração $4f^n$ dos lantanídeos trivalentes.	23
<b>Figura 11.</b> Visão geral dos métodos de síntese, possíveis temperaturas e produtos finais da reação para síntese de MOFs.	27
<b>Figura 12.</b> Estratégias de Pós Funcionalização de MOFs (PSM).	29
<b>Figura 13.</b> Estrutura dos compostos (a) $[\text{Eu}_2(\text{ptc})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{H}_2\text{O})]_n$ (b) $[\text{Gd}(\text{ofd}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ (c) HKUST-1 $[(\text{Cu}_2(\text{btc})_3)]_n$ (d) IRMOF-3 $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{bdc-NH}_2)_3]_n$ . Átomos de oxigênio estão mostrados na cor vermelha, carbono em cinza e os metais em outras cores.	33
<b>Figura 14.</b> Padrões de Raios-X dos compostos IRMOF-3, HKUST-1, MIL-53, $[\text{Eu}_2(\text{H}_2\text{O})_5(\text{ptc})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Gd}_2(\text{ofd})_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}]$ .	35
<b>Figura 15.</b> Imagens por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da LOFs: (a) $[\text{Eu}_2(\text{H}_2\text{O})_5(\text{ptc})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; e do composto de coordenação (b) $[\text{Gd}_2(\text{ofd})_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}]$ .	35
<b>Figura 16.</b> Ilustração dos íons paramagnéticos ligados a resina de troca iônica – (a) não ligados fortemente ao ligante; (b) ligados fortemente aos ligantes.	36
<b>Figura 17.</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ do ligante benzeno -1,3,5 – tricarboxilato em $\text{D}_2\text{O}$ proveniente (a) do MOF HKUST-1 após tratamento com resina (b) fonte comercial Aldrich. (c) Sobreposição comparativa e largura de banda (bandwidth) entre o ligante padrão e o obtido após tratamento do MOF HKUST-1 com resina.	37

- Figura 18.** Espectro de RMN (a)  $^1\text{H}$  (b)  $^{13}\text{C}$ , do ligante piridino tricarboxilato em  $\text{D}_2\text{O}$  e dmsO deuterado proveniente da LOF  $[\text{Eu}_2(\text{H}_2\text{O})_5(\text{ptc})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  após tratamento com resina. (c) Sobreposição comparativa e largura de banda (bandwidth) entre o ligante padrão e o obtido após tratamento da LOF  $[\text{Eu}_2(\text{H}_2\text{O})_5(\text{ptc})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  com resina. 39
- Figura 19.** Espectro de RMN (a)  $^1\text{H}$  e (b)  $^{13}\text{C}$ , do ligante orto-fenileno dioxidiacetato em  $\text{D}_2\text{O}$ , dmf deuterado proveniente do composto de coordenação  $\text{Gd}_2(\text{ofd})_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  após tratamento com resina. 41
- Figura 20.** Espectro de RMN (a)  $^1\text{H}$  e (b)  $^{13}\text{C}$ , do ligante benzeno dicarboxilato em  $\text{D}_2\text{O}$  e dmsO deuterado proveniente do MOF  $[\text{Fe}(\text{OH})_{0.2}\text{F}_{0.8}(\text{bdc})]$  após tratamento com resina. 42
- Figura 21.** Espectro de RMN (a)  $^1\text{H}$  e (b)  $^{13}\text{C}$ , do ligante proveniente do MOF IRMOF-3 funcionalizado pós sinteticamente com etil isocianato. (c) determinação quantitativa da pós modificação do MOF. 44
- Figura 22.** (a) Determinação quantitativa da pós modificação do IRMOF-3 com brometo de benzila. (b) Esquema da reação de pós modificação do MOF. 45
- Figura 23.** Análise termogravimétrica (a) HKUST-1, (b)  $[\text{Eu}_2(\text{H}_2\text{O})_5(\text{ptc})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ , (c)  $[\text{Gd}_2(\text{ofd})_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ , (d) IRMOF-3, (e) IRMOF-3-isocianato, (f) IRMOF-3- brometo de benzila. 50
- Figura 24.** Diferentes modos de coordenação que podem ser assumidos por ligantes carboxilatos em ligações com metais. 51

- Figura 25.** Difratoograma de Raios-X da LOF [Eu(ptc)·3H<sub>2</sub>O]<sub>n</sub> sintetizada em condições hidrotérmicas. 53
- Figura 26.** Análise termogravimétrica da LOF [Eu(ptc)·3H<sub>2</sub>O]<sub>n</sub>. 53
- Figura 27.** (a) Estrutura molecular e (b) tamanho do poro (c) Vista do ambiente de coordenação do íon Eu<sup>3+</sup> da LOF, otimizada pelo modelo Sparkle/PM3. 55
- Figura 28.** (a) Espectro de excitação coletado em condições RT,  $\lambda_{em} = 616$  nm; (b) Espectro de emissão da LOF [Eu(ptc)·3H<sub>2</sub>O] coletado em condições RT,  $\lambda_{exc} = 300$  nm; (c) Decaimento da emissão da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  ( $\lambda_{em} = 616$  nm;  $\lambda_{exc} = 300$  nm). 56
- Figura 29.** Diagrama de nível de energia para a LOF [Eu(ptc)·3H<sub>2</sub>O]<sub>n</sub> mostrando os canais mais prováveis para os processos de transferência de energia intramolecular. 58
- Figura 30.** (a) Esquema, (b) Fotografia do processo de reação por fluxo contínuo para síntese do MOF HKUST-1. 63
- Figura 31.** Ilustração do processo usado para detectar o herbicida glifosato em meio aquoso. Detecção baseada no complexo luminescente [Eu(EDTA)dbm]. O pH foi controlado em 9 durante o procedimento. 66
- Figura 32.** a) Espectro de emissão do [Eu(EDTA)dbm],  $5 \cdot 10^{-5}$  mol/L (volume inicial 2,50 mL), em água após adição consecutiva de glifosato,  $5 \cdot 10^{-5}$  mol / L ( $\lambda_{ex} = 350$  nm); b) Diminuição da intensidade da emissão do complexo em função da concentração de GLY. 67
- Figura 33.** Ilustração esquemática do processo de *quenching* para detectar GLY na água com base em um complexo luminescente. 68

- Figura 34.** Estrutura dos MOFs (a) HKUST-1  $[(Cu_3(btc)_2)]_n$  e (b) IRMOF-3  $[Zn_4O(bdc-NH_2)_3]_n$ . Átomos de oxigênio estão representados em vermelho, carbono em cinza, metais na terceira cor. 68
- Figura 35.** Ilustração do processo utilizado para adsorver o herbicida GLY em água. Adsorção com os MOFs HKUST-1 e IRMOF-3. 69
- Figura 36.** Rendimento de adsorção do GLY em água pelos MOFs (a) HKUST-1 e (b) IRMOF-3. 70
- Figura 37.** Possíveis estruturas para o complexo inicial composto por íons európio e EDTA como ligante, onde I representa  $[Eu(EDTA) \cdot 2H_2O]$ , II  $[Eu(EDTA) \cdot dbm]$ , e III  $[Eu(EDTA) \cdot dbm \cdot H_2O]$ . 71
- Figura 38.** Estrutura que melhor representa o sistema inicial  $[Eu(EDTA) \cdot dbm \cdot H_2O]$ . 72
-

# RESUMO

Esta tese foi subdividida em 3 partes, as quais originaram os trabalhos publicados. A primeira parte consistiu em utilizar espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ ) para investigação dos constituintes de MOFs (Metal Organic Frameworks) e compostos de coordenação sintetizados em condições solvotérmicas. Foi possível a elucidação dos ligantes em compostos paramagnéticos contendo os íons  $\text{Cu}^{2+}$  ( $d^9$ ),  $\text{Gd}^{3+}$  ( $f^7$ ),  $\text{Eu}^{3+}$  ( $f^6$ ),  $\text{Fe}^{3+}$  ( $d^5$ ), após tratamento com resina catiônica. Comprovamos a eficiência de duas pós modificações de MOFs, técnica conhecida por PSM (pós modificação), no MOF de  $\text{Zn}^{2+}$  ( $d^{10}$ ) diamagnético, IRMOF-3, utilizando isocianato de etila e brometo de benzila como modificadores. Na segunda parte sintetizamos em condições hidrotérmicas o polímero de coordenação tridimensional  $[\text{Eu}(\text{ptc})\cdot 3\text{H}_2\text{O}]_n$  e caracterizamos por análises térmicas, difração de raios-X em pó e infravermelho. O composto cristalizou com parâmetros celulares  $a = 12,127$ ,  $b = 7,409$  e  $c = 13,672$  Å e volume =  $1220,77$  Å<sup>3</sup>. Realizamos um estudo experimental e teórico para elucidar a estrutura de LOFs isoreticulares (IR) por meio do modelo químico quântico Sparkle/PM3. Pela primeira vez, os parâmetros de intensidade ( $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  e  $\Omega_6$ ) da LOF  $[\text{Eu}(\text{ptc})\cdot 3\text{H}_2\text{O}]$  foram calculados usando a estrutura obtida no Sparkle/PM3 e empregados para determinar a transferência de energia (WET). Os parâmetros de intensidade foram usados para prever a taxa de decaimento radiativo. Por fim, na última parte, utilizamos um complexo luminescente, dibenzoilmetano(dbm)-Eu-EDTA, para a quantificação de um dos herbicidas mais utilizados no mundo, o glifosato (GLY). A técnica foi baseada no processo de *quenching* da luminescência do complexo. Foi possível determinar concentrações de GLY com sucesso em faixas que variaram de  $5 \cdot 10^{-7}$  a  $10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>. Métodos teóricos (LUMPAC) também foram utilizados para identificar a estrutura mais provável dos complexos em solução. Também demonstramos que os MOFs HKUST-1 e IRMOF-3, facilmente sintetizados, adsorvem efetivamente o GLY em água em cerca de 30 minutos de contato.

# ABSTRACT

This thesis was subdivided into 3 parts, which originated the published works. The first part consisted of using nuclear magnetic resonance spectroscopy ( $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR) to investigate the constituents of MOFs (Metal Organic Frameworks) and coordination compounds synthesized under solvothermal conditions. It was possible to elucidate the ligands in paramagnetic compounds containing the  $\text{Cu}^{2+}$  ( $d^9$ ),  $\text{Gd}^{3+}$  ( $f^7$ ),  $\text{Eu}^{3+}$  ( $f^6$ ),  $\text{Fe}^{3+}$  ( $d^5$ ) ions, after treatment with cationic resin. We proved the efficiency of two post modifications of MOFs, a technique known as PSM (post modification), in the MOF of  $\text{Zn}^{2+}$  ( $d^{10}$ ) diamagnetic, IRMOF-3, using ethyl isocyanate and benzyl bromide as modifiers. In the second part, we synthesized by hydrothermal conditions the three-dimensional coordination polymer  $[\text{Eu}(\text{ptc})\cdot 3\text{H}_2\text{O}]_n$  and characterized by thermal analysis, X-ray powder diffraction and infrared. The compound crystallized with cellular parameters  $a = 12.127$ ,  $b = 7.409$  and  $c = 13.672 \text{ \AA}$  and volume =  $1220.77 \text{ \AA}^3$ . We performed an experimental and theoretical study to elucidate the structure of isorecticular LOFs (IR) using the quantum chemical model Sparkle/PM3. For the first time, the intensity parameters ( $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  and  $\Omega_6$ ) of the LOF  $[\text{Eu}(\text{ptc})\cdot 3\text{H}_2\text{O}]$  were calculated using the structure obtained in Sparkle/PM3 and used to determine the energy transfer (WET). The intensity parameters were used to predict the rate of radiative decay. Finally, in the last part, we used a luminescent complex, dibenzoylmethane (dbm)-Eu-EDTA, for the quantification of one of the most used herbicides in the world, glyphosate (GLY). The technique was based on the luminescence quenching process. It was possible to determine GLY concentrations successfully in ranges ranging from  $5 \cdot 10^{-7}$  to  $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Theoretical methods (LUMPAC) were also used to identify the most likely structure of the complexes in solution. We also demonstrated that MOFs HKUST-1 and IRMOF-3, easily synthesized, effectively adsorb GLY in water in about 30 minutes of contact.

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

MOF – Metal Organic Frameworks

LOFs – Lanthanoid Organic Frameworks

$\eta$  – Eficiência quântica de estado excitado

$\lambda$  – Comprimento de onda

$\nu$  – Frequência

$\tau$  – Tempo de vida de estado excitado

$\Omega_{(\lambda)}$  – Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt

$A_{\text{NRAD}}$  – Taxa de decaimento não-radiativo de estado excitado

$A_{\text{RAD}}$  – Taxa de decaimento radiativo de estado excitado

DRX – Difractometria de raios-X

SDRX – Difractometria de Raios-X de monocristal

DTA – Análise térmica diferencial

DTG – Análise térmica derivativa

EDTA – Ácido etilenodiaminotetra-acético

EtOH – Álcool etílico

$\text{CHCl}_3$  – Clorofórmio

THF - Tetrahidrofurano

MeOH – Álcool metílico

DBM - dibenzoilmetano

FTIR – Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

IV - Infravermelho

J – Número quântico de momento angular total

L – Número quântico de momento angular orbital

LED – Diodo emissor de luz (Light emitting diode)

$\text{Ln}^{3+}$  – Íon lantanídeo trivalente

MET – Microscopia eletrônica de transmissão



MEV – Microscopia eletrônica de varredura

PM – Peso molecular

OLED – Diodo emissor de luz orgânico (Organic light emitting diode)

PA – Pureza analítica

S – Número quântico de momento angular de spin total

TR – Terra Rara

UV- Ultravioleta

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

T1 = Tempo de relaxação

# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO GERAL</b>	<b>1</b>
1.1 Terras Raras	1
1.2 MOFs contendo Terras Raras	10
1.3 Caracterizações de MOFs	16
1.4 Luminescência	20
<b>2. JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS</b>	<b>25</b>
<b>3. EQUIPAMENTOS</b>	<b>26</b>
<b>4. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MOFS</b>	<b>27</b>
4.1 Introdução	27
4.2 Procedimento Experimental	31
4.2.1 Preparo da solução de $\text{EuCl}_3$	31
4.2.2 Síntese do MOF HKUST-1	31
4.2.3 Síntese do MOF MIL-53 (Fe)	31
4.2.4 Síntese do MOF IRMOF-3 (Zn)	32
4.2.5 Pós modificação do MOF IRMOF-3 com adição de etil isocianato (IRMOF-3-EISCN):	32
4.2.6 Pós modificação do MOF IRMOF-3 com adição de brometo de benzila (IRMOF-3-Benzila):	32
4.2.7 Síntese do MOF $[\text{Eu}_2(\text{H}_2\text{O})_5(\text{ptc})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .	33
4.2.8 Síntese do composto de coordenação $[\text{Gd}_2(\text{ofd})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ .	33
4.2.9 Tratamento de MOFs, LOFs e Compostos de Coordenação com resina de troca iônica catiônica.	33
4.3 Resultados e Discussão	34
<b>5. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA E TEÓRICA DA LOF LUMINESCENTE <math>[\text{EU}(\text{PTC})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_N</math></b>	<b>52</b>
5.1 Introdução	52
5.2 Procedimento Experimental	53
5.3 Resultados obtidos e Discussão	53
<b>6. COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO LUMINESCENTES PARA DETECÇÃO DO HERBICIDA GLIFOSATO.</b>	<b>62</b>
6.1 Introdução	62
6.2 Procedimento Experimental	64
6.2.1 Síntese do MOF HKUST-1	64
6.2.2 Síntese do MOF IRMOF-3 (Zn)	65
6.2.3 Síntese do MOF IRMOF-3 (Zn)	65
6.2.4 Procedimento geral para preparação de betadiconas.	65
6.2.5 Procedimento geral para preparação do $\text{Eu}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_2$ (A1).	66
6.2.6 Procedimento geral para preparação do $\text{Eu}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})(\text{dbm})$ (A2).	66
6.3 Resultados obtidos e Discussão	66
<b>7. CONCLUSÕES</b>	<b>75</b>
<b>8. REFERÊNCIAS</b>	<b>77</b>
1. Formação	96
2. Participação em eventos internacionais	96
3. Trabalhos completos publicados em periódicos	98
4. Honorarias	103

# 1. Introdução Geral

*Science is not only a disciple of reason but, also, one of romance and passion.*

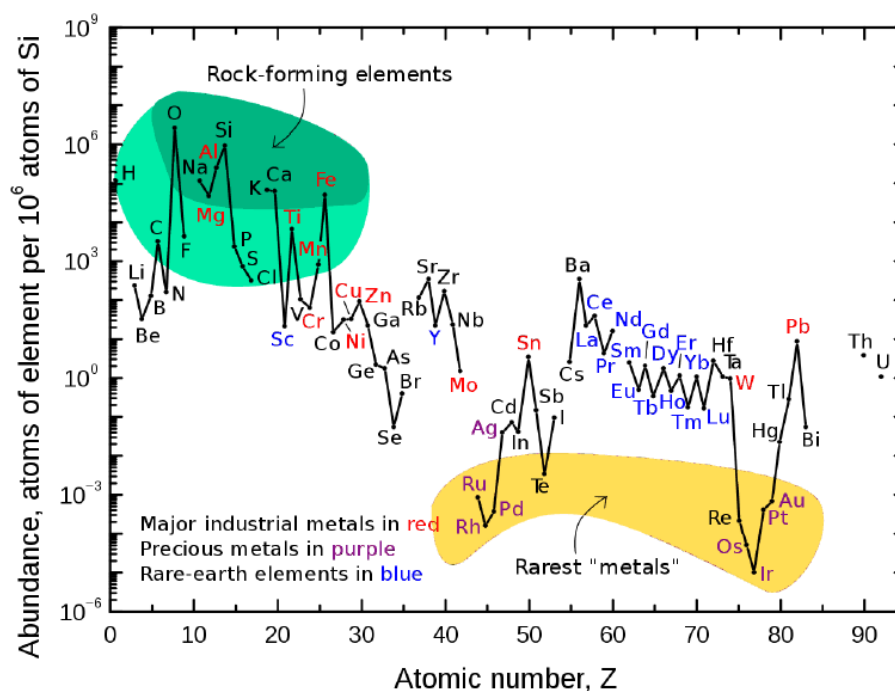
**Stephen Hawking**

## 1.1 Terras Raras

As terras raras (TR) figuram no cenário acadêmico há mais de dois séculos e, durante esse período, evoluíram do status de curiosidades de laboratório ao de armas de embargo entre as potências econômicas da atualidade. Dessa forma, a importância das TR transcende os domínios científico e tecnológico e atinge patamares idênticos aos de outros materiais estratégicos aos campos de energia e defesa, sendo, portanto, um assunto intimamente relacionado à soberania de uma nação.<sup>1-7</sup> De acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), as Terras Raras compreendem um grupo de 17 elementos químicos, correspondendo a escândio (Sc), ítrio (Y) e os 15 elementos lantanídeos (La-Lu).<sup>8,9</sup> O termo “*terras*” deve-se ao fato de que, ao longo dos séculos XVIII e XIX, tais elementos foram isolados, a partir de seus minerais, na forma de óxidos, já que a palavra “*terra*” era, à época, uma designação geral para óxidos metálicos (assim como em “*terras alcalinas*” ou “*metais alcalinoterrosos*”). Já o termo “*raras*” decorre do fato de que tais elementos foram inicialmente encontrados apenas em alguns minerais de regiões próximas a Ytterby, na Suécia, sendo que sua separação era considerada complexa por Gadolin.<sup>10</sup> Assim, a expressão “terras raras” emite uma ideia errônea, já que designa elementos de natureza metálica (e não exatamente seus óxidos ou terras), cuja abundância na crosta terrestre é, ao contrário do que se pode pensar, consideravelmente alta, como mostrado na Figura 1. Como exemplos, temos que dois dos elementos menos abundantes entre as TR, Lu e Tm, são mais abundantes que os metais Au e Pt.

A característica mais marcante das TR é o fato de que esse grupo de elementos apresenta propriedades químicas essencialmente idênticas. A grande

dificuldade de separação dos lantanídeos para que se obtenham os elementos individuais é decorrente dessa alta similaridade química, com diferenças muito pequenas entre si em relação à solubilidade de seus compostos. Por se apresentarem, com poucas exceções, no estado de oxidação 3+ e por possuírem raios iônicos bastante próximos, a substituição de uma TR por outra é livre de impedimentos em diversos retículos cristalinos. Assim, tal facilidade de substituição resulta na ocorrência simultânea de várias TR em um mesmo mineral, além de uma considerável dispersão de tais elementos pela crosta terrestre.<sup>1,4,5</sup> Como consequência dessa similaridade, constata-se que as TR ocorrem na natureza invariavelmente associadas umas às outras, de modo que seus minerais normalmente consistem em misturas de “TR leves” (também chamadas de terras céricas, La-Eu) ou de “TR pesadas” (conhecidas como “terras ítricas”, Gd-Lu e Y).<sup>9</sup> Além disso, da alta similaridade entre propriedades químicas também decorre o problema histórico envolvendo a separação e identificação desses elementos. Esse processo compreendeu os esforços de pesquisadores de ao menos seis países, com mais de cem anúncios de descobertas, que na verdade eram misturas não completamente separadas. Durante mais de 150 anos (período entre do ítrio em 1794 e a constatação do promécio em 1947, última das TR a ser efetivamente identificada), as TR foram um capítulo incompleto na classificação periódica dos elementos químicos.<sup>9,11</sup> Mencione-se, ainda, que uma grande parte da tecnologia de separação de TR que se atingiu ao longo do século XX é diretamente devida ao Projeto Manhattan, em que se realizava a separação desses elementos sobre resinas de troca iônica com o intuito de se obterem modelos para a separação de actinídeos, potenciais combustíveis nucleares.<sup>1,2,12-15</sup> Atualmente, a separação desses elementos se processa explorando as pequenas diferenças de afinidade frente aos agentes complexantes, sobretudo através de técnicas de extração por solventes, em decorrência da alteração do tamanho dos íons ao longo da série.<sup>2,16</sup>



**Figura 1.** Mapa de distribuição em abundância dos elementos da tabela periódica.<sup>7</sup>

As pequenas diferenças entre o comportamento químico das TR são associadas à progressiva diminuição do raio com o aumento do número atômico, como observado na Tabela 1. As distribuições eletrônicas dos lantanídeos neutros no estado fundamental tem a mesma forma (em ordem energética)  $[\text{Xe}] 6s^2, 4f^n, 5d^x$  com  $0 \leq n \leq 14$  e  $x=1$  para La, Ce, Gd e Lu ( $x=0$  para os demais). Ao se escreverem as distribuições eletrônicas em ordem crescente de número quântico principal, constata-se que as mesmas tomam uma forma do tipo:  $[\text{Kr}] 4d^{10}, 4f^n, 5s^2, 5p^6, 5d^x, 6s^2$ , sendo que o elétron mais energético da distribuição não se encontra na camada mais externa do átomo.

Tabela 1. Configurações eletrônicas e raios iônicos, símbolos e origem do nome dos 17 elementos terras raras.<sup>16</sup>

<b>Z</b>	<b>Elemento</b>	<b>TR<sup>3+</sup></b>	<b>Raio (pm)*</b>
<b>Config. eletrônica</b>			
21	Escândio	[Ar]3d <sup>10</sup>	87**
39	Ítrio	[Kr]4d <sup>10</sup>	107
57	Lantânio	[Xe]4f <sup>0</sup>	122
58	Cério	[Xe]4f <sup>1</sup>	120
59	Praseodímio	[Xe]4f <sup>2</sup>	118
60	Neodímio	[Xe]4f <sup>3</sup>	116
61	Promécio	[Xe]4f <sup>4</sup>	115***
62	Samário	[Xe]4f <sup>5</sup>	113
63	Európio	[Xe]4f <sup>6</sup>	112
64	Gadolínio	[Xe]4f <sup>7</sup>	111
65	Térbio	[Xe]4f <sup>8</sup>	110
66	Disprósio	[Xe]4f <sup>9</sup>	108
67	Hólmio	[Xe]4f <sup>10</sup>	107
68	Érbio	[Xe]4f <sup>11</sup>	106
69	Túlio	[Xe]4f <sup>12</sup>	105
70	Itérbio	[Xe]4f <sup>13</sup>	104
71	Lutécio	[Xe]4f <sup>14</sup>	103

\* Número de coordenação 9.

\*\* Número de coordenação 8.

\*\*\* Número de coordenação 9 aproximado .

Dentre as propriedades físicas conferidas à materiais e advindas dos lantanídeos, destacam-se as propriedades magnéticas e espectroscópicas.<sup>17</sup> O forte magnetismo exibido pelos metais e compostos de lantanídeos é originado dos elétrons desemparelhados localizados nas orbitais 4f. Os elétrons desemparelhados possuem momento angular total (J) proveniente da interação entre os momentos orbital (L) e spin (S) resultando em apreciável momento magnético ( $\mu$ ). Os efeitos

magnéticos dos diferentes elétrons não se anulam como em subcamadas completas, tendo como consequência o interessante comportamento magnético dos lantanídeos. Com exceção do  $\text{La}^{3+}$  e  $\text{Lu}^{3+}$ , todos os íons lantanídeos trivalentes contem elétrons desemparelhados e são paramagnéticos. Suas propriedades magnéticas são completamente determinadas pelo estado fundamental (acoplamento spin-órbita  $2S+1L_J$ ). O forte acoplamento spin-órbita faz com que o estado fundamental se encontre bem separado do estado excitado. Os estados excitados são termicamente inacessíveis, exceto para  $\text{Sm}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$ , nos quais os estados excitados de menor energia  ${}^6\text{H}_{7/2}$  e  ${}^7\text{F}_1$ ,  ${}^7\text{F}_2$  respectivamente, contribuem para o momento magnético a temperatura ambiente.<sup>18</sup> Os momentos magnéticos dos lantanídeos, devido as orbitais 4f, são essencialmente independentes do ambiente, possuindo quase sempre valores próximos ao dos íons livres. Desta forma, não se pode distinguir entre as geometrias de coordenação, como às vezes é possível para os metais de transição, em que as orbitais d são fortemente influenciadas pelo ambiente. Os íons lantanídeos, com exceção do  $\text{La}^{3+}({}^4\text{f}_0)$  e  $\text{Lu}^{3+}({}^4\text{f}_{14})$ , são luminescentes com emissões características do ultravioleta ao infravermelho próximo. As transições eletrônicas f-f ocorrem pela combinação dos mecanismos de dipolo elétrico, dipolo magnético, quadrupolo elétrico e relaxamento vibrônico.<sup>19</sup> As primeiras são proibidas por paridade e por spin, enquanto o segundo tipo apresenta alguns casos que são permitidos por spin. Evidências experimentais indicam que este fenômeno é proveniente de um mecanismo distinto, atualmente conhecido como dipolo elétrico forçado – proposto e esclarecido por Judd e Ofelt em 1962; a partir desta teoria as propriedades espectroscópicas dos lantanídeos foram melhor interpretadas.<sup>20,21</sup>

Na Tabela Periódica da IUPAC, em sua versão de 2018, os elementos do bloco f são dispostos abaixo do grupo principal, sendo que os espaços que seguem o bário e o rádio possuem apenas indicações para os blocos 4f e 5f subsequentes.<sup>22</sup> Além de dar a impressão de que os lantanídeos e actinídeos são notas de rodapé da Tabela Periódica, essa representação sugere que esses dois grupos de elementos estão inteiramente contidos no grupo 3 da Tabela Periódica. Essa representação, portanto, equivaleria a dizer que o bloco f estaria contido no bloco d da Tabela Periódica, o que não é coerente sob diversos aspectos. Como alternativa, várias Tabelas

Periódicas em livros texto de química colocam La ou Lu abaixo do ítrio, depois do bário, com alguma indicação para a sequência abaixo do corpo principal. As três representações acima têm gerado discussões ainda hoje,<sup>11</sup> mostrando que o posicionamento das TR na Tabela Periódica é um capítulo inacabado na classificação dos elementos químicos. A capa do livreto de programa e resumos da 2<sup>nd</sup> *International Conference on f-Elements*, realizado em Helsinque em 1994 (em comemoração do segundo centenário da descoberta do ítrio) apresenta, uma versão estilizada da Tabela Periódica na visão dos “terrarraristas”, como mostrado na Figura 2.

2nd International Conference  
on f-Elements  
Helsinki, Finland, August 1-6, 1994

Sc																	
Y																	
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			

Figura 2. Capa do livreto de programa e resumos da 2<sup>nd</sup> *International of Conference on f-elements*, realizada em Helsinque, Finlândia, de 1 a 6 de agosto de 1994.

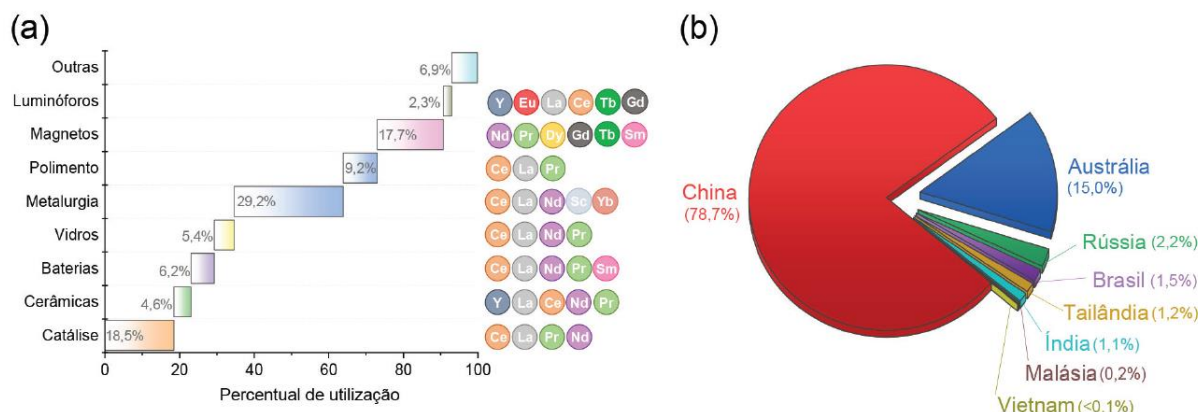
Embora esse esquema da Tabela Periódica seja bastante atrativo aos “terrarraristas” por destacar a posição das TR, o posicionamento de La e Ac abaixo do Y também pode ser questionado. Primeiramente, analisando-se as tendências ao longo do grupo 3 da Tabela Periódica (e comparando-se com as tendências geralmente observadas entre elementos das séries 4d e 5d), percebe-se que a situação mais coerente compreende o posicionamento de Lu e Lr abaixo de Sc e Y. Para isso, basta verificarem-se as tendências entre as séries do quinto e sexto períodos a respeito dos ponto de fusão, raios e volumes atômicos, estruturas cristalinas em temperatura ambiente, condutividade, eletronegatividade, entre outras propriedades.<sup>11</sup> Comparando-se as mesmas propriedades para as sequências entre Sc-Y-La-Ac e Sc-Y-Lu-Lr, verifica-se que a segunda situação é a mais coerente com



o comportamento observado com os demais membros dos mesmos períodos. Logo, tais tendências reforçam o formato em que os elementos a serem incluídos abaixo de Sc e Y devem ser Lu e Lr e não La e Ac. Em termos de configurações eletrônicas, tanto La como Lu apresentam configuração fundamental do tipo  $[\text{Xe}] 6s^2 4f^{x-1} 5d^1$  (com  $x=1$  para La e  $x=15$  para Lu). Ambos apresentam elétron diferenciador em um orbital d, mas considerando-se a regra de Madelung ( $n+l$ ), observa-se que o lantânio deve ser tratado como o primeiro elemento da série 4f, enquanto o Lu é o primeiro elemento da série 5d. Assim, o formato da Tabela Periódica mais coerente com as tendências químicas e configurações eletrônicas posiciona Lu e Lr como membros do grupo 3, indicando que lutécio (o último dos lantanídeos) e o lantânio (o último dos actinídeos) são membros do bloco d. Portanto, La e Ac são os primeiros elementos do bloco f, nas séries 4f e 5f, respectivamente.

Apesar da alta similaridade química entre si, as TR apresentam propriedades que as tornam únicas com respeito aos demais elementos, o que é consequência de configurações eletrônicas muito particulares. Especificamente, os lantanídeos possuem configurações envolvendo elétrons 4f, que se encontram no interior dos átomos e, como consequência, são pouco afetados pelo ambiente químico em que os íons se encontram.<sup>1,23</sup> Dessa forma, as TR conservam em seus compostos no estado condensado as propriedades observadas em átomos livres, fato que não é observado em nenhum outro grupo de elementos. Assim, além de terem constituído um grande desafio às teorias quânticas que se desenvolveram ao longo do século XX, as configurações eletrônicas 4f associadas aos lantanídeos lhes conferem propriedades únicas com relação à absorção e emissão de luz, bem como ao comportamento magnético.<sup>24</sup> Tais propriedades estão no cerne de suas mais finas aplicações (Figura 3), como a composição de ímãs permanentes de alta eficiência (aplicados em geradores eólicos, discos rígidos, autofalantes, dínamos etc.)<sup>25,26</sup> e de materiais luminescentes (aplicados em lâmpadas fluorescentes compactas, lâmpadas de LEDs, displays, marcadores, lasers etc.).<sup>27,28</sup> Além disso, as propriedades das TR permitem aplicações na composição de baterias para veículos híbridos,<sup>29,30</sup> catalisadores para o crackeamento do petróleo,<sup>31</sup> catalisadores para a redução de emissões

automotivas,<sup>32-34</sup> vidros especiais, polimento fino de superfícies, cerâmicas de alta resistência, entre outras, como mostrado na Figura 3.<sup>1-3,10, 35,36</sup>



**Figura 3.** (a) Principais aplicações das TR e seus percentuais de utilização em termos de (b) volume e (c) valor.<sup>10</sup>

Essa grande diversidade de aplicações tornou-se possível a partir da década de 1950 com o aprimoramento das técnicas de separação, permitindo a obtenção de TR cada vez mais puras em quantidades cada vez maiores. Assim, há mais de meio século as TR deixaram de ser apenas o rodapé das tabelas periódicas e passaram a assumir papéis centrais nas políticas ambientalmente corretas. São elementos diretamente relacionados a quatro dos principais eixos de crescimento sustentável, tais como geração de energias limpas, maiores eficiências em estocagem e conversão de energia, redução dos índices de poluição e otimização de recursos não renováveis.<sup>34</sup> Com isso, a disponibilidade desses elementos torna-se uma espécie de gargalo para a pesquisa, desenvolvimento e implementação de novas tecnologias,<sup>37-38</sup> de modo que, há alguns anos, é crescente a mobilização internacional com relação ao suprimento de TR, num mercado vastamente dominado pela China.

Materiais constituídos de TR são cruciais em muitas tecnologias modernas, como smartphones, televisores e monitores, discos rígidos, veículos híbridos e elétricos e muitos outros. A indústria de TR beneficia a economia em todo o mundo com sua extensa cadeia de fornecimento e aplicações. Suas propriedades magnéticas,<sup>2,3</sup> catalíticas,<sup>32-34,39,40</sup> e ópticas<sup>41</sup> as tornam aplicáveis em diferentes e

variados campos. Em particular, suas propriedades luminescentes, conferidas pelas intensas e estreitas bandas de emissão, resultantes de transições do tipo f-f, geram cores específicas em dispositivos luminescentes.<sup>42,43</sup> Assim, materiais luminescentes contendo terras raras possuem extensa aplicação em dispositivos de iluminação, como displays emissores e lâmpadas fluorescentes,<sup>44,45</sup> sendo extensamente processados na forma de luminóforos de estado sólido,<sup>46-60</sup> materiais híbridos e compostos de coordenação,<sup>61-69</sup> vidros,<sup>70</sup> híbridos magnéticos-luminescentes,<sup>71</sup> entre muitos outros. Além disso, a utilização de ferramentas teóricas para a descrição da luminescência de lantanídeos é extremamente útil para o aprimoramento e adaptação das propriedades observadas.<sup>72,73</sup> O número crescente de aplicações industriais com elementos de terras raras despertou o interesse em novas tecnologias de extração via fontes alternativas.<sup>74,75</sup> Embora as propriedades luminescentes dos compostos de TR fossem conhecidas desde o final do século XIX e início do século XX, o primeiro composto usado contendo terras raras foi o vanadato de ítrio dopado com  $\text{Eu}^{3+}$ , emissor vermelho.<sup>9</sup> No final da década de 1960, os fosfatos de estrôncio dopados com  $\text{Eu}^{2+}$  eram utilizados como emissores azuis. Os emissores verdes que utilizavam o íon  $\text{Tb}^{3+}$  surgiram na década de 1970, quando a Philips introduziu o primeiro sistema baseado nas três cores primárias, vermelho, verde e azul (RGB), contendo apenas compostos de TR, conforme ilustrado na Tabela 2.<sup>9,76</sup>

**Tabela 2.** Composição do primeiro sistema RGB contendo apenas TR.<sup>10, 9, 76</sup>

Cor	Matriz	Ativador	Emissão (nm)
Azul	$\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$	$\text{Eu}^{2+}$	450
Verde	$\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}$	$\text{Tb}^{3+}$	541
Vermelho	$\text{Y}_2\text{O}_3$	$\text{Eu}^{3+}$	611

Os halofosfatos, usados nos sistemas de emissão de luz, se mostraram menos eficientes com o tempo, devido a tendência global em diminuir o diâmetro dos tubos das lâmpadas. Com isso, os halofosfatos começaram a ser abandonados e os compostos de TR passaram a ser mais utilizados, com introdução das lâmpadas

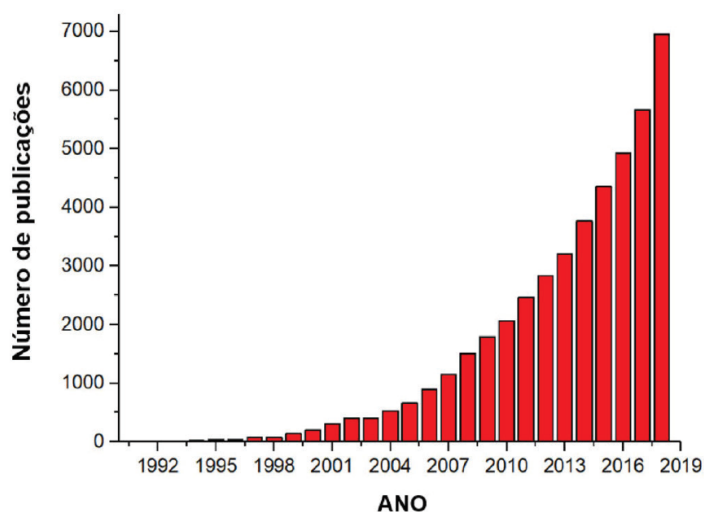
fluorescentes compactas, no início da década de 90. As lâmpadas tubulares são denominadas T12, T8, T5, T4, T2, em função de seus diâmetros. Os materiais fosfóricos de lâmpadas recicladas contêm quantidades significativas de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e sílica ( $\text{SiO}_2$ ) que são usadas como camada de barreira. A camada de barreira está presente entre a camada que contém material fosfórico e o tubo de vidro. Sua função principal é proteger o invólucro de vidro contra o ataque de vapor de mercúrio e, assim, evitar a perda de mercúrio da lâmpada e a redução da saída de luminosidade da lâmpada. A camada de barreira também melhora a eficiência da lâmpada, refletindo a luz UV que passa através da camada de material fosfórico para a camada de vidro.

## 1.2 MOFs contendo Terras Raras

Os polímeros de coordenação, conhecidos hoje como MOFs (do termo em inglês metal-organic frameworks), são sistemas formados por unidades primárias de construção, as quais são constituídas por íons metálicos e os ligantes orgânicos polidentados que interagem por meio de ligações de coordenação.<sup>77,78</sup> A descoberta dos primeiros compostos denominados à época como “polímeros de coordenação” foi atribuída a Tomic, que em 1965 publicou o primeiro trabalho sobre este novo tipo de material.<sup>79</sup> Os compostos sintetizados eram constituídos por ácidos carboxílicos aromáticos e íons metálicos, tais como zinco, ferro e níquel, os quais apresentavam como principal característica elevada estabilidade térmica. Os materiais porosos possuem grande área superficial que os tornam capazes de adsorverem pequenas moléculas ou íons em seu interior. Eles apresentam como os clássicos materiais porosos (ex. carbono ativado, sílica-gel, zeólitas e sílicas mesoporosas), características relevantes como tamanho uniforme do poro e grande área superficial interna.

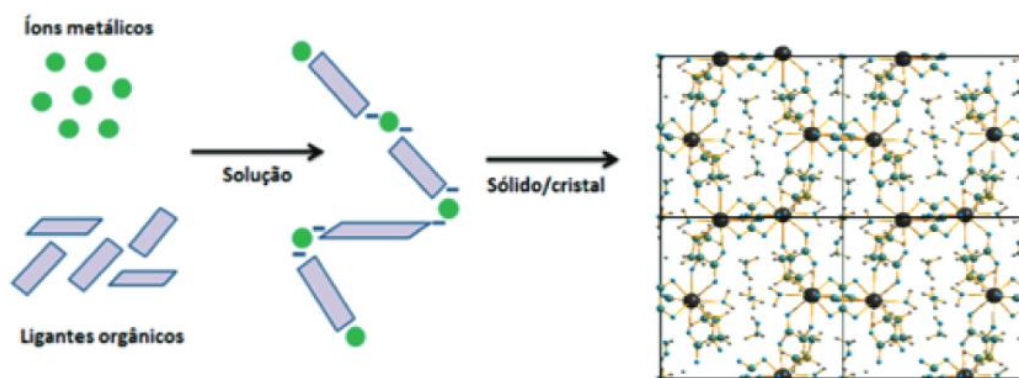
O número de trabalhos publicados em revistas científicas nacionais e internacionais na área que envolve o desenvolvimento de novas redes metalorgânicas, polímeros de coordenação ou MOFs têm sofrido um crescimento

exponencial, como apresentado na Figura 4. Isso se deve à versatilidade dos materiais sintetizados a partir da vasta gama de metais e ligantes disponíveis. Os MOFs fazem parte de uma das classes de materiais recentes da química supramolecular e a grande motivação dos grupos de investigação deste tema é o desenvolvimento de novas estruturas que possuam características específicas que lhes permitam, por sua vez, ter uma ampla gama de aplicabilidade.<sup>80</sup>



**Figura 4.** Número de publicações científicas com o termo “Metal Organic frameworks” presentes em “tópicos” até 2018. Construído a partir da ISI Web of Science.<sup>80</sup>

A síntese dos MOFs acontece por um processo de automontagem,<sup>81</sup> que pode ser pensado como um “jogo de construção”, evidenciado na Figura 5. A maior dificuldade consiste na escolha dos espaçadores, que devem ser produtos facilmente sintetizados e que possuam afinidade química com o metal escolhido. A síntese deve ser realizada em condições suaves para manter a funcionalidade e conformação dos ligantes orgânicos, mas em condições reativas o bastante para promover as ligações metal-ligante e ligante-ligante.



**Figura 5.** Ilustração do processo de formação dos polímeros de coordenação, conhecidos como MOFs.<sup>80</sup>

MOFs com elementos de terras raras (LOFs), que incluem escândio, ítrio e a série de quinze lantanídeos, são uma família intrigante de MOFs do ponto de vista de estrutura e função. Embora as LOFs possam possuir muitas propriedades comuns a todas as famílias de MOFs (ou seja, porosidade permanente, tamanho / formato dos poros ajustáveis, sítios ácidos de Lewis acessíveis), elas também podem exibir estruturas e propriedades exclusivas devido aos altos números de coordenação e distintas propriedades ópticas provenientes das TR. A química de coordenação das TR é muito diversa, apenas com pequenas diferenças energéticas entre diferentes números de coordenação e geometrias, e onde a geometria é ditada principalmente por efeitos estéricos do ligante. Embora isso possa tornar a previsão da estrutura da LOF mais complicada, também cria uma oportunidade para a descoberta de várias novas estruturas e, em alguns casos dando origem a redes altamente conectadas com propriedades únicas.

Ao contrário dos MOFs com metais de transição, em que a geometria da estrutura é primeiramente dependente da configuração eletrônica, os lantanídeos com suas orbitais-f blindadas agem como ácidos duros, fazendo com que o tamanho do cátion seja o principal fator na coordenação. Os lantanídeos possuem elevados números de coordenação (6 a 12) e geometrias flexíveis, o que torna a reprodução destes materiais extremamente complicada, visto que na maioria dos casos obtém-se uma mistura de estruturas químicas ligeiramente diferentes. Além disso, produzir materiais porosos é um desafio, pois os valores da entalpia

sempre serão a favor de um material mais denso. As fracas interações facilitam a remoção das espécies contidas nas redes sem ruptura da estrutura. Assim, a formação de sólidos porosos com centros ácidos (Lewis) pode ser utilizada para catálise.

Nas sínteses de LOFs, o sal do lantanídeo (ou óxido) e o ligante carboxilado são combinados na estequiometria desejada. As reações normalmente acontecem acima de 120 °C quando os ácidos se tornam fracamente solúveis. Em alguns casos, uma base é necessária para desprotonar o ligante, parcial ou totalmente. O processo ocorre principalmente em água, solventes apróticos polares (dmf, def ou dmsO) ou em suas misturas. Nas LOFs, os íons lantanídeos são coordenados por moléculas orgânicas, as quais podem apresentar variadas cadeias e grupos funcionais, formando uma estrutura supramolecular que pode se repetir em 1, 2 ou 3D.<sup>82,83</sup> Alguns grupos funcionais simples como carboxilatos,<sup>84</sup> piridinas,<sup>85</sup> fosfonatos<sup>85</sup> e pirazóis<sup>86</sup> têm se mostrado eficientes na obtenção de LOFs; ligantes polifuncionais também vêm sendo empregados com sucesso na síntese destas redes. As características de comprimento, geometria e grupos funcionais dos ligantes influenciam no tamanho e forma dos poros da rede. Ressalta-se que o grande número de moléculas orgânicas e metais geram um número elevado de combinações, o que acarreta um aumento contínuo de interesse por esses tipos de materiais.

As LOFs tem sido estudadas para uma ampla variedade de aplicações incluindo, mas não se limitando a, detecção, adsorção de gás, separações químicas, catálise, *drug delivery*, condutividade e emissões de luz. Embora muitas destas possíveis aplicações não sejam exclusivas das LOFs, vários exemplos tiram proveito das propriedades únicas das TR para realizar a função desejada.<sup>87</sup>

## **Sensores**

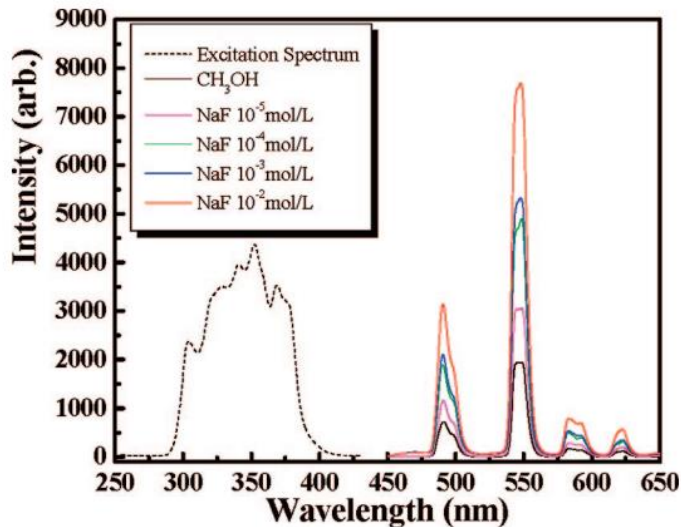
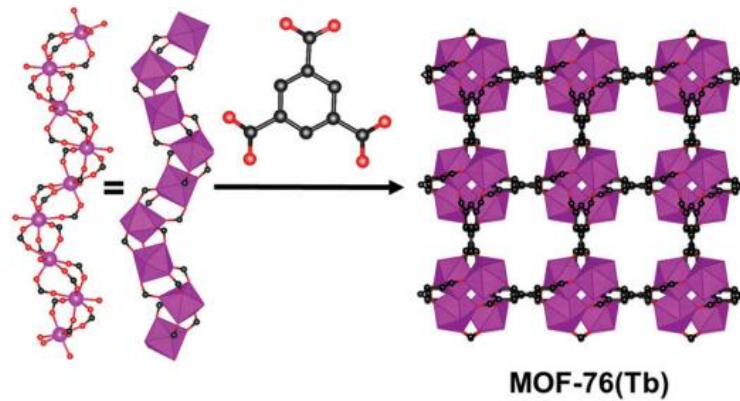
As propriedades luminescentes das LOFs foram estudadas desde que os materiais surgiram pela primeira vez na literatura. Dado que os coeficientes de extinção molar para íons lantanídeos são baixos, ligantes orgânicos estruturais e/ou moléculas hóspedes encapsuladas nos poros de LOFs podem ser usadas como antenas para receber os fótons. Além disso, as informações sobre o número de

moléculas de água coordenadas diretamente nos metais de lantanídeos podem ser obtidas analisando os tempos de queda da emissão, uma característica que pode ajudar a discernir o número de coordenação e a fórmula de uma LOF. Esta sensibilidade dos tempos de decaimento de emissão dos íons lantanídeos, de acordo com o número de moléculas de água coordenadas, pode ser aproveitada para aplicações em detecção. Embora a maioria dos estudos de detecção utilizando LOFs seja baseada na luminescência, também há exemplos de sensores eletroquímicos baseados em LOFs. Nos últimos anos, essas LOFs foram aplicadas para detectar gases e vapores, moléculas pequenas, cátions, ânions, biomarcadores, variações de temperatura e alterações de pH. <sup>88</sup>

### **Ânions.**

Apesar de ligantes terminais do tipo  $-OH$  e  $-OH_2$  em LOFs diminuírem a eficiência de emissão, analitos que se ligam ao hidrogênio destes ligantes podem minimizar os efeitos de supressão de luminescência causados pelas oscilações O – H. Esse mecanismo foi observado por Chen, Qian et al. na LOF Tb-MOF-76 onde a ligação de hidrogênio entre o ligante terminal metanol e os analitos fluoreto,  $F^-$ , aumentou a intensidade de luminescência da LOF, Figura 6. Dado que a interação de ligações de hidrogênio com  $F^-$  são bastante fortes, a LOF foi seletiva para detecção de  $F^-$  em contrapartida dos ânions  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$  e  $CO_3^{2-}$ . <sup>89</sup>



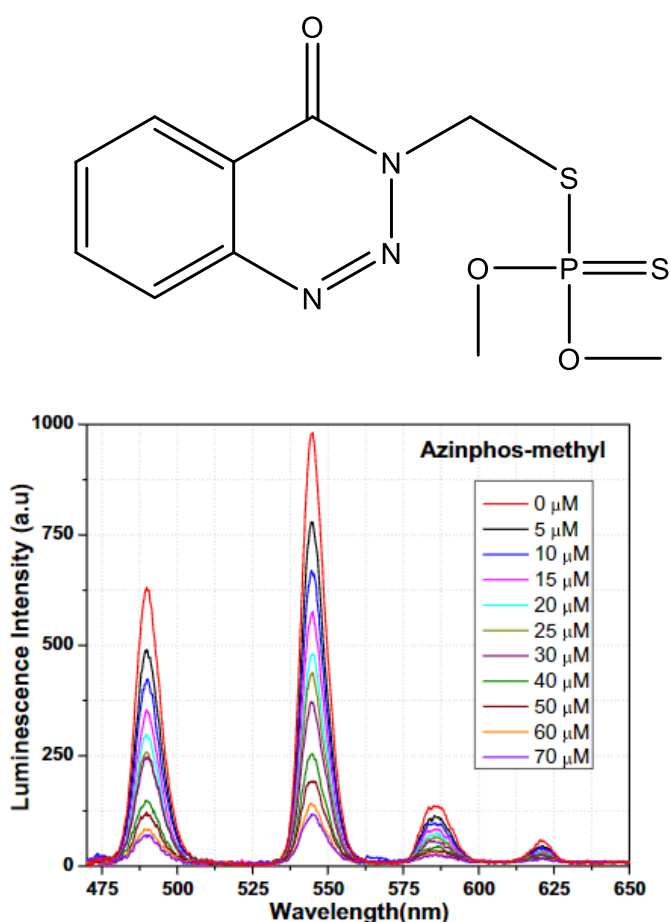


**Figura 6.** (a) Estrutura da LOF MOF-76(Tb), sendo Tb<sup>3+</sup> o íon metálico e o ácido 1,3,5 benzenotricarboxílico o ligante. Tb = roxo, C= preto, O= vermelho. Os átomos de hidrogênio foram omitidos. (b) Espectro de excitação (pontilhado) e emissão (sólida) do MOF-76, com diferentes concentrações de NaF em metanol (excitação e emissão monitorados, respectivamente, em 353 e 548 nm).<sup>89</sup>

### Moléculas:

Hoje em dia, os pesticidas organofosforados são universalmente utilizados na agricultura, aquicultura e pecuária para aumentar a produtividade da produção por meio da proteção das plantas ou animais contra fungos, insetos e outras pragas. Os pesticidas organofosforados representam um risco a saúde humana já que são tóxicos e podem causar sérios distúrbios ou até mesmo, melanomas. Através do uso da LOF de ítrio co-dopada com európio e térbio, [Y<sub>1.8</sub>Eu<sub>0.1</sub>Tb<sub>0.1</sub> (PDA)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)]·2H<sub>2</sub>O (onde PDA = 1,4-fenilenodiacetato), foi possível detectar o pesticida Guthion em concentrações próximas a 212 ppb.<sup>90</sup> A Figura 7 mostra a estrutura do ligante

utilizado e do espectro de emissão da LOF com adições consecutivas do pesticida Guthion.



**Figura 7.** Estrutura do ligante 1,4-fenilenodiacetato utilizado na síntese da LOF luminescente  $[Y_{1.8}Eu_{0.1}Tb_{0.1}(PDA)_3(H_2O)] \cdot 2H_2O$ . (b) Espectro de emissão da LOF com adições consecutivas do pesticida Guthion para avaliação do *quenching* de luminescência.<sup>90</sup>

### 1.3 Caracterizações de MOFs

Para a caracterização dos MOFs é importante obter monocristais robustos, que sejam estáveis e com tamanho adequado (geralmente entre 50-250 μm) para que a análise estrutural por SDRX possa ser realizada. Estes cristais são geralmente obtidos de forma lenta (por exemplo: via processos solvotermiais e de evaporação). Atualmente, outras técnicas vêm sendo difundidas para produção em escalas de multigramas, incluindo abordagens via micro-ondas e em regime de fluxo contínuo.<sup>91,92</sup> Como os MOFs são materiais cristalinos porosos, sua área superficial,

volume e diâmetro de poros pode ser calculada a partir das estruturas cristalinas correspondentes, já existentes na literatura.

A cristalografia de Raios-X é uma das principais ferramentas de caracterização dos MOFs. Através deste método é possível determinar as posições relativas de todos os átomos que constituem a estrutura molecular e a posição relativa de todas as moléculas na célula unitária do cristal.<sup>93</sup> A amostra é constituída por um grande número de cristais, cuja orientação é predominantemente aleatória. O evento de difração é descrito pela lei de Bragg, a qual combina a medida do arranjo regular da estrutura do cristal, chamada de distância entre os planos reticulados,  $d$ , o comprimento de onda da radiação de raios X,  $\lambda$ , e o ângulo de difração,  $\theta$ , tal que  $n\lambda = 2d(hkl)\sin\theta$ . Devido à estrutura periódica dos MOFs, o método de análise estrutural mais usado é a difração de raios-X de monocristal (SXRD). No entanto, uma vez que nem sempre é possível obter cristais com tamanho e qualidade apropriados, a difração de raios X em pó (PXRD) torna-se uma forte aliada, principalmente através do método de Rietveld.<sup>94</sup> Os padrões de PXRD permitem uma conclusão sobre a reprodutibilidade dos resultados de síntese ou, inversamente, tornam possível explicar diferenças estruturais entre as amostras do mesmo composto preparado por diferentes métodos.<sup>95</sup> Levando-se em conta os parâmetros de células unitárias dos MOFs e a alta densidade eletrônica nos sítios metálicos, torna-se um desafio determinar a estrutura do composto por difração de raios-X em pó.

A estabilidade térmica é uma importante característica dos materiais porosos. As LOFs e MOFs, em geral, mostram-se menos resistentes a temperatura se comparadas às zeólitas, visto que sua decomposição ocorre normalmente abaixo de 500 °C. Um método direto para estudar a estabilidade térmica destes compostos baseia-se na análise termogravimétrica (TGA), que relaciona a perda de massa da amostra analisada em função da temperatura.<sup>96</sup> Quando um equipamento de análise térmica é combinado a um espectrômetro de massa, torna-se possível determinar não apenas a temperatura à qual a massa da amostra é alterada, mas também quais moléculas são responsáveis por esta alteração de massa. O estudo de degradação do material é extremamente importante, visto que se o composto

formado for rapidamente decomposto, torna-se difícil sua caracterização por difração de raios X e, conseqüentemente, a determinação da estrutura cristalina. O MOF e LOF que colapsa após remoção do solvente não pode ser classificada como poroso, pois sua área superficial e a sorção de gases não pode ser determinada. Além disso, muitas aplicações das LOFs e MOFs, como armazenamento de gases, separação e catálise, dependem de sua estabilidade química. A estabilidade destes materiais porosos após a remoção de moléculas de solvente é frequentemente avaliada comparando-se os padrões de PXRD após a amostra ser submetida ao aquecimento. Além disso, os dados de difração são comparados aos dados de TGA onde a estabilidade da estrutura é determinada por variações de massa entre a temperatura de perda das moléculas do solvente e a temperatura de colapso da estrutura. Alguns trabalhos relatam que a estabilidade térmica das LOFs e MOFs, estudadas através de análises térmicas, são determinadas principalmente pelo número e ambiente de coordenação ao invés da topologia da estrutura.<sup>97</sup> A análise destes materiais, por espectroscopia vibracional RAMAN e de infravermelho, pode ser extremamente valiosa para detectar presença de impurezas, distorções estruturais e grupos funcionais, podendo ainda oferecer indicações sobre interações entre o centro metálico e os ligantes, bem como as possíveis formas de coordenação.<sup>98,99</sup>

Quando há interesse nas propriedades de luminescência, torna-se necessária a análise dos espectros de excitação e emissão, bem como dos tempos de vida de estados excitados. A molécula é inicialmente excitada e promovida para um estado eletrônico de maior energia, cujo retorno ao estado fundamental é acompanhado pela emissão de radiação eletromagnética.<sup>100,101</sup> As LOFs, que normalmente apresentam mistura de diferentes lantanídeos, exibem propriedades espectroscópicas bastante peculiares. De modo geral, seus espectros de emissão apresentam bandas extremamente estreitas características das transições *4f-4f*.

A análise composicional dos compostos de coordenação, que agora inclui a grande classe de polímeros de coordenação e estruturas metalorgânicas, pode ser desafiadora na ausência de dados de monocristal. Muitos compostos contendo metais de transição e lantanídeos têm aplicações relevantes na química e, além de

estarem presentes em sistemas biológicos, esses íons também podem combinar-se com milhares de ligantes orgânicos, resultando em compostos que merecem intenso estudo científico. O efeito paramagnético limita investigação por ressonância magnética nuclear (RMN) e limita o uso dessa técnica na elucidação de estruturas químicas. A estratégia usual para analisar complexos contendo íons paramagnéticos é adicionar um ácido ou base forte ao complexo, clivar a ligação M-L (metal-ligante) e liberar o íon e os ligantes. Entretanto, esse protocolo pode destruir parcial ou completamente o ligante orgânico, culminando em resultados não confiáveis. Uma segunda situação em que a análise química do ligante é desafiadora revela-se quando as estruturas dos MOFs são submetidas a modificações pós-sintéticas, onde uma parte do ligante é quimicamente modificada e, muitas vezes, a cristalinidade é perdida. Como as sínteses são realizadas em altas temperaturas, por vários dias, alguns ligantes podem se decompor e gerar novas estruturas inesperadas.<sup>102,108-113</sup>

Outra técnica muito utilizada consiste na adsorção de nitrogênio (BET). Essa técnica é comumente usada na caracterização de MOFs, pois permite determinar parâmetros importantes, como área superficial, volume, tamanho médio e distribuições de tamanho dos poros. Esta abordagem baseia-se na adsorção de N<sub>2</sub> sobre a superfície de um sólido em nitrogênio líquido, resultando em isotermas de adsorção. O formato da isoterma fornece informações sobre a homogeneidade do sólido.<sup>114</sup> Em geral, os MOFs são sólidos com áreas superficiais e porosidade altas (> 2000 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup>). A abordagem mais comum usada para calcular a área superficial dos MOFs é o método Brunauer-Emmett-Teller (BET), que permite a comparação com outros materiais porosos. No entanto, atenção especial deve ser prestada com estruturas MOF tridimensionais altamente porosas (3D), uma vez que o modelo BET foi projetado para superfícies planas e pode não descrever corretamente os dados de adsorção dos MOFs. Analogamente à modelagem BET, a distribuição do volume e tamanho do poro pode ser extraída da isotérmica de adsorção de N<sub>2</sub>, embora deva ser cautelosa quando usado modelos matemáticos. A teoria funcional da densidade, comumente denominada modelo DFT,<sup>115</sup> é amplamente usada para analisar as distribuições de tamanho de poros dos MOFs na faixa de meso e microporos,

enquanto o método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) é usado apenas para mesoporos e Horwath-Kawazoe (HK) para microporos.<sup>114</sup>

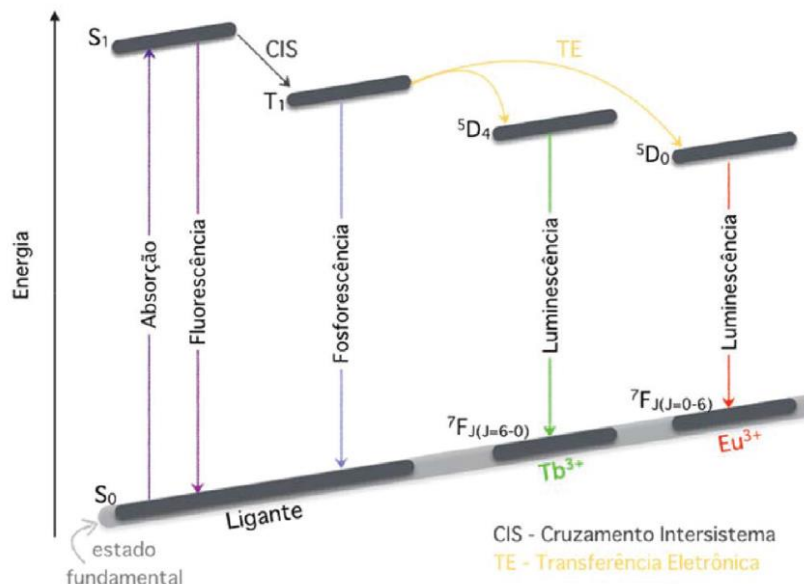
A técnica de microscopia eletrônica de varredura (SEM) é rotineiramente usada para caracterização de MOFs. Ele gera imagens bidimensionais (2D) de alta resolução que exibem a forma do material e suas variações espaciais, revelando informações sobre a morfologia externa, dispersão e mistura de fases. A estrutura porosa que caracteriza os MOFs dá origem a partículas de formas curiosas, como cubos, barras, romboedros, e assim por diante, produzindo uma morfologia variada. Dependendo do equipamento SEM usado e da natureza isolante de alguns MOFs, a caracterização SEM pode exigir um pré-tratamento anterior, revestindo a superfície com um material condutor, geralmente ouro.

## 1.4 Luminescência

O fenômeno da luminescência é um processo de emissão de fótons por uma substância, quando submetida a algum tipo de estímulo. O termo luminescência foi introduzido por Eilhardt Wiedemann em 1888: “são todos aqueles fenômenos de luz que não estejam exclusivamente condicionados pelo aumento da temperatura”.<sup>116</sup> Portanto, a luminescência é a luz fria, diferente da incandescência, que é a luz quente. Existem vários tipos de luminescência, as quais dependem do modo de excitação. Por exemplo, a fotoluminescência depende da absorção de fótons, onde a fluorescência e a fosforescência são casos particulares, enquanto a eletroluminescência, por exemplo, é provocada por campos elétricos, como mostrado na Figura 8.<sup>117</sup> É bem conhecido que complexos envolvendo íons lantanídeos apresentam propriedades fotofísicas, podendo assim, ter aplicações bem interessantes. Por exemplo, podem ser utilizados em marcadores óticos; lasers; diagnósticos médicos; eletroluminescência; triboluminescência; fluoroimunoensaios; diodos orgânicos emissores de Luz (OLED's) e sondas luminescentes.<sup>118-134</sup> Nesta dissertação o estímulo será sempre a incidência de radiação ultravioleta e a substância luminescente será sempre constituída por íons  $\text{Eu}^{3+}$  com ligantes orgânicos. As propriedades luminescentes destes complexos

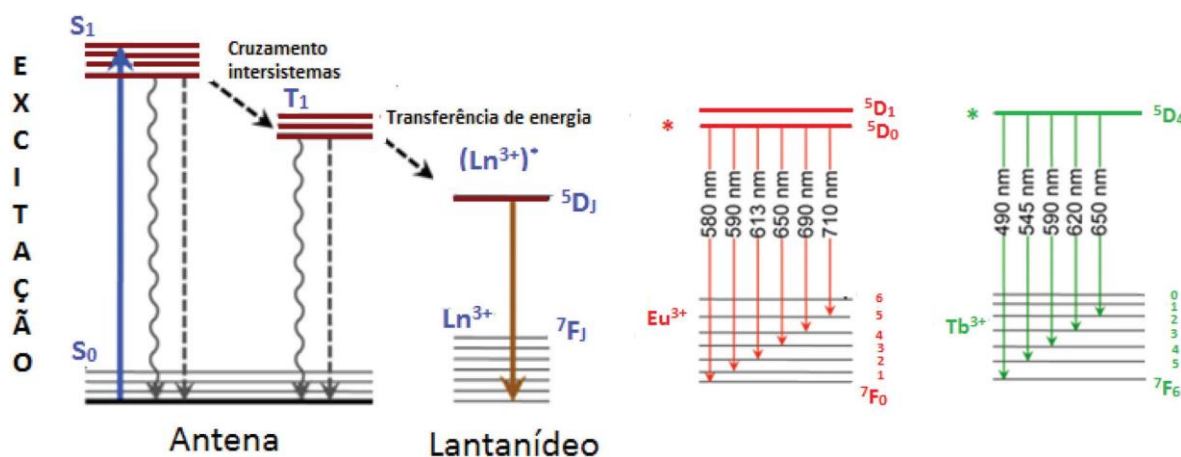
podem ser sempre analisadas através da espectroscopia óptica. A importância destes complexos está associada a suas bandas de emissão estreitas, resultantes das transições  $f-f$  do íon lantanídeo, com tempos de vida longos.<sup>135</sup> Os complexos de íons lantanídeos podem ser formados através da interação eletrostática de moléculas orgânicas com o íon lantanídeo ( $\text{Ln}^{3+}$ ). No caso de complexos de íons  $\text{Eu}^{3+}$ , os ligantes capazes de absorver energia ultravioleta, podem transferir esta energia para o íon  $\text{Ln}^{3+}$ , o qual então emite parte da mesma na forma de fótons de luz, principalmente vermelha. Dependendo dos ligantes, os mesmos podem intensificar estas propriedades de luminescência. Esta capacidade de absorção e transferência de energia de moléculas orgânicas para um íon  $\text{Ln}^{3+}$  foi observada inicialmente por Weissman em 1942, que pesquisava diferentes complexos de európio com várias moléculas orgânicas.<sup>136</sup>

Existem complexos que são formados pela complexação de moléculas orgânicas com íons lantanídeos. Tais moléculas orgânicas são chamadas de ligantes após a formação dos complexos. Em alguns casos, os complexos de íons lantanídeos, podem apresentar uma alta eficiência quântica de emissão. Neste caso, os sistemas são conhecidos como Dispositivos Moleculares Conversores de Luz (DMCL's). Os DMCL's ao serem irradiados com luz UV conseguem transformar esta energia em luz visível. Três diferentes etapas fazem parte deste processo. São elas: (i) absorção de luz ultravioleta pelos ligantes orgânicos que atuam como antenas populando seus níveis excitados; (ii) transferência de energia do estado excitado dos ligantes para os níveis  $4f$  do íon lantanídeo e (iii) emissão, pelo íon lantanídeo, de radiação característica sua, no visível. Em particular, esta absorção de luz pelos ligantes é chamada de "Efeito Antena", apresentado na Figura 9.<sup>137</sup>



**Figura 8.** Esquema dos processos de transferência de energia entre as espécies constituintes das LOFs.<sup>80</sup>

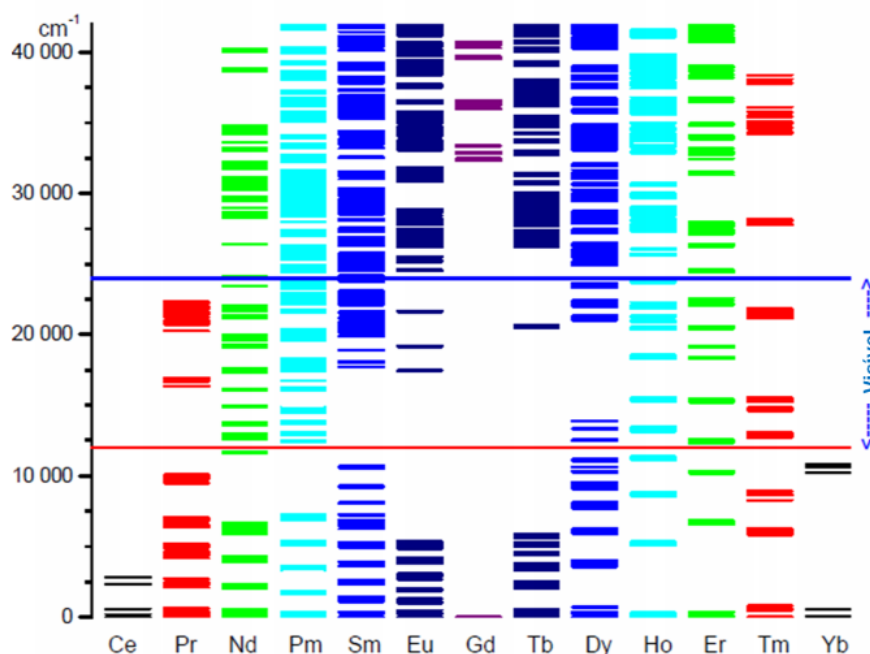
As transições  $f-f$  nos íons lantanídeos resultam na luminescência exibidas pelos complexos. Tais propriedades de luminescência tornam alguns íons lantanídeos (por exemplo: Sm, Eu, Tb, Dy e Tm) importantes fontes de materiais para diversas aplicações, como por exemplo, em dispositivos eletrônicos. A luminescência de complexos de íons lantanídeos depende tanto da eficiência da absorção da luz incidente, quanto dos processos de transferência intramolecular de energia nos complexos e sua subsequente emissão.



**Figura 9.** Ilustração do efeito antena e as transições  $4f-4f$  dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$  que são comumente observadas por emissões no vermelho e no verde, respectivamente.<sup>80</sup>



Dentre os vários íons lantanídeos, os trivalentes são os mais comuns para a maioria de seus compostos, sendo, estes, os mais estáveis termodinamicamente, de configuração  $[\text{Xe}]4f^n$ . As propriedades espectroscópicas de íons  $\text{Ln}^{3+}$  são governadas pelo efeito da blindagem dos elétrons  $5s^2$  e  $5p^6$  nos elétrons  $4f$ , o que dá origem a níveis de energia bem definidos.<sup>138-140</sup> Neste sentido, as descrições espectroquímicas dos íons  $\text{Ln}^{3+}$  compreendem principalmente a avaliação dos níveis de energia decorrentes das configurações  $4f^n$ , onde o número de estados pode ser muito alto. Devido ao efeito de blindagem do núcleo  $[\text{Xe}]$ , as interações fracas de elétrons  $4f$  com ligantes pode resultar em efeitos insignificantes em relação às geometrias de coordenação e possibilitar a descrição de suas propriedades eletrônicas em termos da teoria do campo cristalino. As configurações  $4f^n$  podem em uma primeira abordagem serem caracterizadas pelos três números quânticos, de momento angular, ou seja, momento de rotação angular total (S), momento angular orbital total (L) e momento angular total (J), em que o acoplamento spin-órbita (LS) é assumido para obedecer ao esquema Russell-Saunders.<sup>141</sup>



**Figura 10.** Diagrama de Dieke para os níveis eletrônicos da configuração  $4f^n$  dos lantanídeos trivalentes.<sup>141</sup>

Como a natureza do campo cristalino tem um efeito pequeno nas energias finais dos níveis  $(2S+1)L_J$ , as propriedades básicas em relação às configurações  $4f$  podem ser representadas para cada lantanídeo trivalente em um esquema praticamente universal, aplicável a qualquer ambiente químico, conhecido como o diagrama de Dieke, Figura 10. Este diagrama foi experimentalmente estendido até ca.  $70.000\text{ cm}^{-1}$ , enquanto determinações teóricas permitem a descrição das configurações  $4f$  até ca.  $200.000\text{ cm}^{-1}$ . Íons trivalentes de lantânio e lutécio têm configurações fechadas e não são representados no diagrama. Esses íons, bem como  $\text{Sc}^{3+}$  e  $\text{Y}^{3+}$ , tem configuração do estado fundamental  $^1S_0$  e não exibe transições eletrônicas dentro da configuração  $4f$ . Conseqüentemente, eles são considerados íons espectroscopicamente inertes. Com relação aos outros lantanídeos trivalentes, os termos fundamentais mudam de dubleto do  $\text{Ce}^{3+}$  para octeto do  $\text{Gd}^{3+}$  (Tabela 3), enquanto do  $\text{Tb}^{3+}$  ao  $\text{Yb}^{3+}$  assumem termos equivalentes na ordem oposta.<sup>141</sup>

**Tabela 3.** Níveis fundamentais e número de estados provenientes das configurações  $4f^n$ .

$4f^n$	Exemplo	Nível fund.	$4f^n$	Exemplo	Nível Fund.	N. de níveis	N.de micro-estados
$4f^0$	$\text{La}^{3+}, \text{Ce}^{4+}$	$^1S_0$	$4f^{14}$	$\text{Lu}^{3+}, \text{Yb}^{2+}$	$^1S_0$	1	1
$4f^1$	$\text{Ce}^{3+}, \text{Pr}^{4+}$	$^2F_{5/2}$	$4f^{13}$	$\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{2+}$	$^2F_{5/2}$	2	14
$4f^2$	$\text{Pr}^{3+}$	$^3H_4$	$4f^{12}$	$\text{Tm}^{3+}$	$^3H_6$	13	91
$4f^3$	$\text{Nd}^{3+}$	$^4I_{9/2}$	$4f^{11}$	$\text{Er}^{3+}$	$^4I_{15/2}$	41	364
$4f^4$	$\text{Pm}^{3+}$	$^5I_4$	$4f^{10}$	$\text{Ho}^{3+}$	$^5I_8$	107	1001
$4f^5$	$\text{Sm}^{3+}$	$^6H_{5/2}$	$4f^9$	$\text{Dy}^{3+}$	$^6H_{15/2}$	198	2002
$4f^6$	$\text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{2+}$	$^7F_0$	$4f^8$	$\text{Tb}^{3+}, \text{Dy}^{4+}$	$^7F_6$	295	3003
$4f^7$	$\text{Gd}^{3+}, \text{Tb}^{4+}, \text{Eu}^{2+}$	$^8S_{7/2}$	-	+	-	327	3432

## 2. Justificativa e objetivos

O objetivo desta tese é buscar um entendimento que nos permita sintetizar, caracterizar e aplicar MOFs em sistemas cotidianos. Para isso, torna-se necessário o desenvolvimento de MOFs por sistemas contínuos e a utilização de novas ferramentas de caracterização, sejam elas experimentais ou teóricas, afim de diversificar a aplicabilidade destes materiais. Além disso, nos dedicamos aos estudos luminescentes de LOFs e compostos de coordenação.

Inicialmente partimos de um conjunto conhecido de MOFs paramagnéticos, cujas sínteses são bem reportadas na literatura. Através de uma abordagem envolvendo Ressonância Magnética Nuclear, RMN, identificamos os ligantes presentes nos MOFs. Pós modificações em MOFs foram quantificadas utilizando RMN e análises térmicas pela primeira vez na literatura. Em seguida, utilizamos abordagens teóricas para identificar geometria e propriedades luminescentes de MOFs contendo  $\text{Eu}^{3+}$ . Identificamos e sintetizamos MOFs com alta área superficial e tamanhos de poros para adsorção de pesticidas, como Round-up®, em meio aquoso.

Finalmente, complexos luminescentes solúveis em água foram sintetizados, cuidadosamente caracterizados e suas propriedades de luminescência determinadas para determinação quantitativa do pesticida Round-up® (GLY) em água. Proposições para estudos futuros serão feitas na direção de que venhamos a dominar de forma completa os fenômenos luminescentes, não apenas do  $\text{Eu}^{3+}$ , mas também de outros íons lantanídeos, como  $\text{Nd}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$ , importantes *devices* para quantificação de pesticidas em água.

### 3. Equipamentos

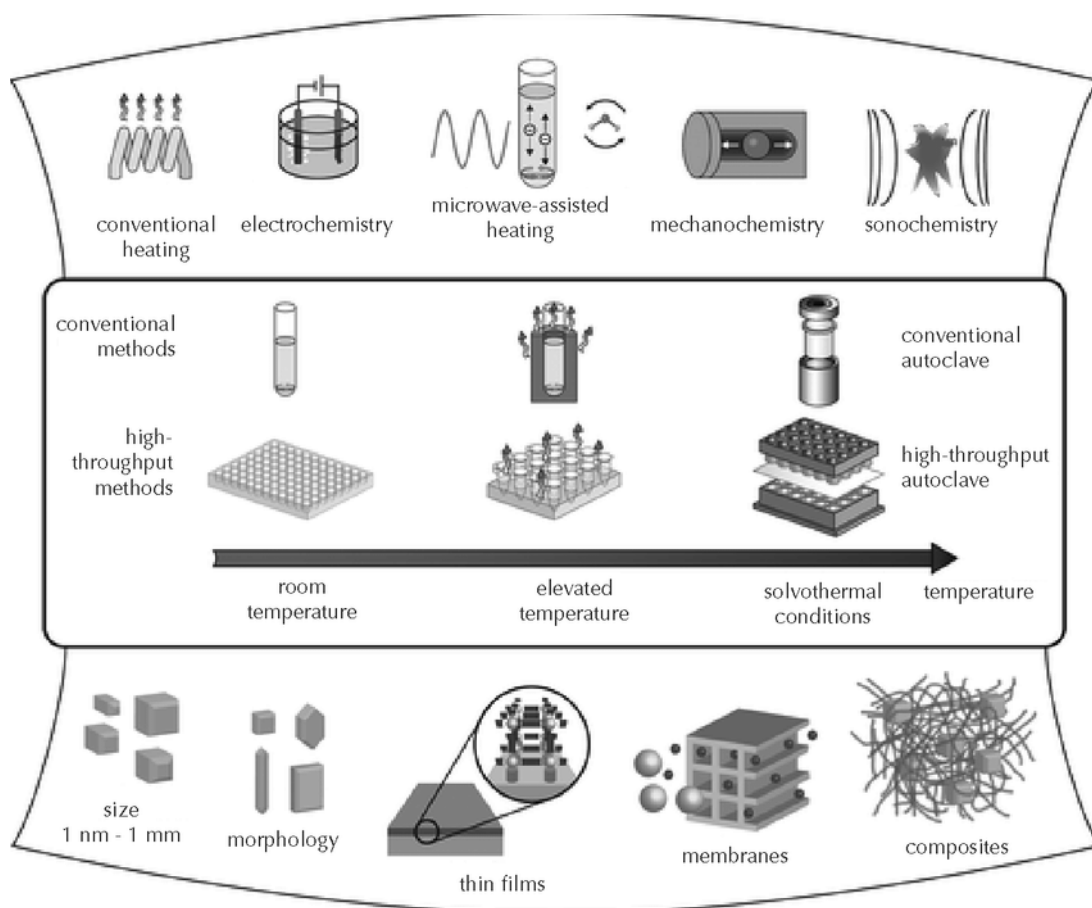
- Espectrômetro BRUKER(R) - DRX500 - Ultra Shield (R) (1H: 500,13 MHz, 13C: 125,77 MHz);
- Espectrômetro BRUKER(R) - DRX400 - Ultra Shield (R) (1H: 400,13 MHz, 13C: 100,61 MHz);
- Espectrômetro BRUKER(R) - DPX300 - Ultra Shield (R) (1H: 300,13 MHz, 13C: 75,47 MHz);
- Termoanalizador TA instruments Model Q-600;
- HORIBA SPEX Fluorolog 3;
- Espectrômetro Shimadzu Model IR Prestige-21 com pastilhas de KBr;
- Raios-X Rigaku Ultima IV, modelo:- Ultima IV;
- Autoclave-Tubo pressão Ace (Aldrich);
- Microscópio eletrônico de varredura Zeiss EVO 50;
- Autoclave em inox/teflon (tornearia DELCAF, Ribeirão Preto);
- Balança analítica Metler AR 240;
- Centrífuga eppendorf MiniSpin
- Chapas de aquecimento e agitação magnética Corning – PC 351
- Forno 1800 EDG.

# 4. Síntese e Caracterização de MOFs

## 4.1 Introdução

Os MOFs tornaram-se uma importante área de pesquisa em química nas últimas décadas. O progresso alcançado atraiu pesquisadores de outras disciplinas a se envolverem nessa área, à medida que aplicações práticas emergiram em campos que abrangem ciências de separação, sensores, administração de medicamentos, captura de poluentes e catálise. Em geral, a determinação estrutural de compostos de coordenação e MOFs depende da obtenção de cristais únicos com tamanho e qualidade adequados para análise de difração de Raios-X. Esforços consideráveis precisam ser realizados para descobrir quais ligantes iniciais permanecem inalterados após os drásticos procedimentos sintéticos utilizados na preparação de MOFs. Estes esforços, muitas vezes mal sucedidos, determinam se a houve alguma transformação do ligante durante a síntese e também analisam quaisquer modificações pós-sintéticas.

A Figura 11 resume as diferentes abordagens e condições de síntese que são comumente usadas para preparação de MOF, como relatada na literatura. O método convencional é geralmente realizado em fase líquida misturando ligantes orgânicos, os íons metálicos e um solvente por um determinado tempo. O produto da reação é filtrado e seco por evaporação para obtenção do MOF purificado.<sup>142</sup>



**Figura 11.** Visão geral dos métodos de síntese, possíveis temperaturas e produtos finais da reação para síntese de MOFs.

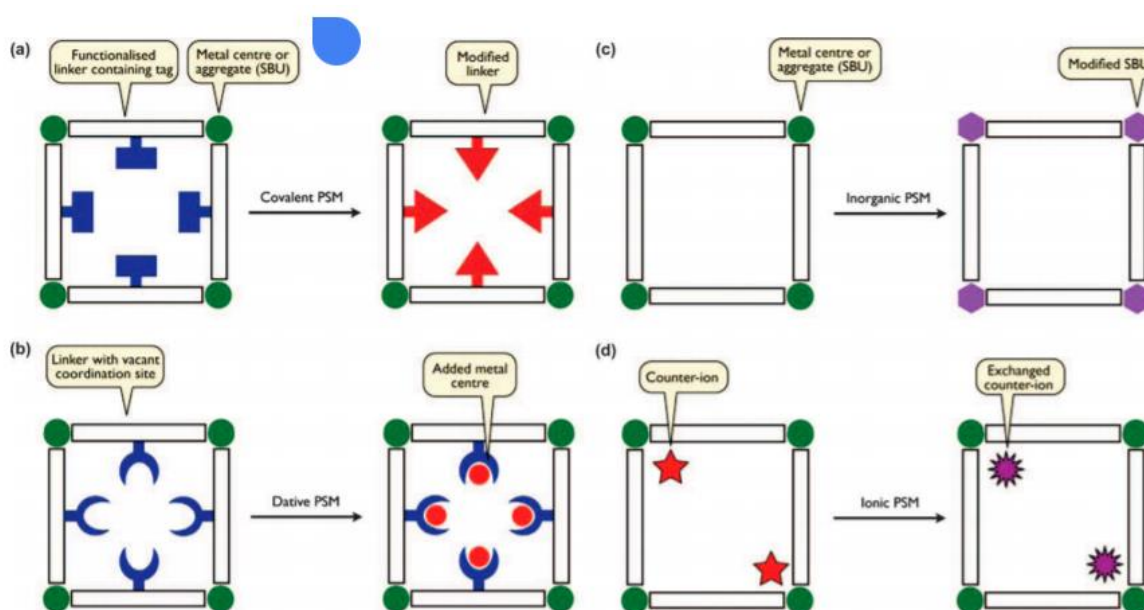
O método mais utilizado para a síntese de MOFs é via processos hidrotérmicos/solvotérmicos, em uma temperatura controlada. Geralmente, solventes orgânicos de alta solubilidade, como dimetilformamida, dietilformamida, acetonitrila, acetona, etanol ou metanol são usados em reações solvotérmicas. Para evitar os problemas relacionados à solubilidade dos reagentes iniciais, misturas de solventes podem ser usados. A síntese solvotérmica pode ser realizada em diferentes temperaturas. Em temperaturas mais baixas, podem ser utilizados frascos de vidro, enquanto em temperaturas superiores a 130 °C, a síntese é geralmente realizada em autoclaves revestidas de teflon de pequeno volume. Síntese hidrotérmica de MOFs constitui uma abordagem mais ambientalmente correta que substitui o uso de solventes orgânicos por água. No entanto, estas sínteses geralmente requerem longos tempos de reação para uma cristalização ideal. Para acelerar a cristalização e obter cristais mais uniformes, outras vias de síntese alternativas podem ser usadas, como

solvotérmica assistido via microondas, eletroquímico, sonoquímico, fluxo contínuo e mecanoquímico.

### **Modificação pós sintética (PSM) de MOFs**

O desempenho dos MOFs em diferentes aplicações pode ser aprimorado modificando seus grupos químicos ou outros componentes. A funcionalização dos MOFs pode ser alcançada por duas abordagens diferentes. A primeira é baseada na síntese do MOF funcionalizado usando um ligante orgânico contendo os grupos funcionais desejados. Essa abordagem evita a modificação de um MOF já sintetizado. No entanto, este procedimento tem algumas limitações e pode não ser facilmente generalizado, porque qualquer um dos grupos pode interferir na formação do material desejado ou as propriedades (estabilidade térmica, solubilidade) do ligante funcionalizado podem não ser compatíveis com as condições sintéticas.<sup>143</sup> Quanto mais complexa as funções a serem introduzidas, mais difícil é a síntese por auto-montagem devido à sua reatividade em relação aos precursores metálicos. Um exemplo claro dessa metodologia é a inclusão do grupo amina substituindo o ácido tereftálico pelo ácido 2-aminotereftálico como ligante orgânico na síntese do MIL-125 (Ti) MOF para obtenção do NH<sub>2</sub>-MIL-125 (Ti). Essa mudança no ligante orgânico resultou em uma atividade fotocatalítica do MOF resultante muito maior. A segunda abordagem de funcionalização é a modificação pós-sintética (PSM), que consiste na funcionalização de um componente previamente sintetizado. A principal dificuldade com a modificação pós-sintética é não distorcer a estrutura do material de partida durante o processo. Diferentes rotas foram desenvolvidas para acessar MOFs pós-funcionalizados com base em diferentes interações químicas, mantendo a mesma estrutura nativa.<sup>144</sup> As PSMs podem ser divididas em quatro categorias diferentes, como resumido na Figura 12, ou seja, PSM covalente, que é produzida pela modificação covalente do ligante orgânico; PSM dativa, envolvendo a coordenação de um centro metálico insaturado, onde o local de coordenação está vago; PSM inorgânico, produzido pela modificação das unidades básicas de construção; e PSM iônico, como resultado da troca de um contra-íon em um MOF

catiônico ou aniônico. Para PSM covalente ou dativo, o MOF normalmente precisa ter um grupo reativo presente no ligante. Esse grupo geralmente é chamado de “tag”, que é definido como um grupo funcional que é estável e não define estrutura durante a formação do MOF, mas que pode ser transformada por uma modificação pós-sintética.



**Figura 12.** Estratégias de Pós Funcionalização de MOFs (PSM).<sup>144</sup>

O método experimental que elaboramos supera esse problema e abre muitas possibilidades para a análise de compostos de coordenação e MOFs pós modificados. Demonstramos ser possível determinar os ligantes coordenados ao metal sem o uso convencional e prejudicial de ácidos ou bases fortes durante o processamento químico. Isso permite a caracterização espectroscópica por RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  de complexos e MOFs com íons paramagnéticos. Também provamos que esse método fornece quantificação precisa da funcionalização de ligantes em MOFs pós-sinteticamente modificados, um avanço importante na caracterização de compostos onde a cristalinidade é frequentemente perdida durante as modificações pós-sintéticas.<sup>145</sup>



## **4.2 Procedimento Experimental**

### **4.2.1 Preparo da solução de $\text{EuCl}_3$**

Foi pesado aproximadamente 2g de óxido de európio e colocado para calcinar a 900 °C por uma hora. Foi retirado do forno e deixado para esfriar dentro de um dessecador. Este procedimento é realizado para que a pesagem do óxido seja quantitativa. Em seguida pesou-se 1,76g de óxido de európio calcinado, e colocou em um béquer de 50 mL. Foram adicionados aproximadamente 5 mL de água desionizada e 5 mL de ácido clorídrico (1 mol/L), solubilizando por completo. Colocou-se o béquer em uma placa de aquecimento a 80 °C com agitação a 180 rpm, adicionando pequenas quantidades de água desionizada e aguardar evaporação, para retirar o excesso de ácido da solução. Processo foi repetido, aproximadamente 5 vezes, até atingir o pH em torno de 4 e 5. Durante esse processo a agitação foi reduzida para 140 rpm e a temperatura para 70 °C. A solução foi transferida quantitativamente para um balão volumétrico de 100 mL, (0,100 mol/L  $\text{Eu}^{3+}$ ) lavando o béquer com água desionizada várias vezes e acertando o menisco.

### **4.2.2 Síntese do MOF HKUST-1**

Uma mistura de ácido benzeno- 1,3,5- tricarboxílico (BTC) (10 mmol) e nitrato de cobre hexahidratado (10 mmol) foi agitada por 15 min em 50 mL de solvente, consistindo em partes iguais de DMF, etanol e água desionizada em um volume de 250 mL em autoclave de Teflon. A solução foi aquecida a 180 °C por 12 h. Um sólido policristalino azul foi obtido com a fase cristalina desejada. O material foi então lavado com DMF a temperatura ambiente para purificação.

### **4.2.3 Síntese do MOF MIL-53 (Fe)**

O MOF MIL-53(Fe) foi sintetizado a partir da mistura de cloreto de ferro hexahidratado, ácido benzeno dicarboxílico (BDC), ácido fluorídrico (HF, 40% em

água), DMF e água desionizada na relação molar 1:1:65:1:8. Os reagentes foram adicionados em tubo de teflon (~20 mL) e a solução foi agitada por 5 minutos em agitador magnético. O teflon foi fechado dentro do tubo de aço inox e aquecido em temperatura controlada. A rampa de aquecimento foi de 10 °C/min até que a temperatura atingisse 150 °C e depois mantida por 12 h. Por fim, o material foi resfriado a temperatura ambiente com rampa de 50 °C/min. O produto final foi filtrado, lavado duas vezes com metanol e seco por 1 h em atmosfera de ar, fornecendo um sólido amarelo pálido.

#### **4.2.4 Síntese do MOF IRMOF-3 (Zn)**

A síntese do MOF  $Zn_4O(H_2N-BDC)_3O$  foi realizada a partir da adição de  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (6 mmol) e o ligante ácido amino benzeno dicarboxílico ( $NH_2$ -BDC) (2 mmol) que foram dissolvidos em 50 mL de DMF à temperatura ambiente. A solução obtida foi aquecida a 100 °C por 18 h. Os cristais obtidos foram lavados com DMF (cinco vezes), clorofórmio (cinco vezes) e depois imersos em clorofórmio durante a noite para remover o excesso de DMF do IRMOF-3.<sup>145</sup>

#### **4.2.5 Pós modificação do MOF IRMOF-3 com adição de etil isocianato (IRMOF-3-EISCN):**

30 mg de cristais de IRMOF-3 secos (0,15 mmol em equivalentes de  $-NH_2$ ) foram suspensos em 1,00 mL de  $CHCl_3$  e 60  $\mu$ L (0,75 mmol) de etil isocianato. O frasco foi fechado e deixado em descanso por um período de 12 horas. A reação foi interrompida removendo a solução de reação e lavando os sólidos 10 vezes com  $CHCl_3$ . Os sólidos foram suspensos em 10 mL de  $CHCl_3$  e mantidos por 24 h. Posteriormente, o sólido foi seco sob vácuo por 24 h e o produto modificado (IRMOF-3-EISCN) foi obtido.

#### **4.2.6 Pós modificação do MOF IRMOF-3 com adição de brometo de benzila (IRMOF-3-Benzila):**

Em um tubo de pressão ACE® foi adicionado o IRMOF-3 (100 mg, 0,122 mmol), o solvente tetrahidrofurano (THF) seco (2 mL) e posteriormente brometo de benzila (52,0 µL, 0,438 mmol). A mistura resultante foi mantida sob agitação magnética durante 72 h e depois foi filtrada. O precipitado resultante foi lavado com solução aquosa saturada de bicarbonato de sódio (3 x 10 mL), água destilada (3 x 10 mL) e depois com THF (3 x 10 mL). O sólido isolado foi seco sob vácuo a 60 °C e depois caracterizado por RMN <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C com mistura dos solventes DMSO, D<sub>2</sub>O.

#### **4.2.7 Síntese do MOF [Eu<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>(ptc)<sub>2</sub>]·H<sub>2</sub>O.**

Foi seguido um método de síntese descrito na literatura. A mistura do ácido piridina-2,4,6-tricarboxílico (H<sub>3</sub>ptc) (0,2 mmol), EuCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (0,2 mmol, 4,15 mL (0,04824 mol/L)) e H<sub>2</sub>O (15 mL) foi colocada em um autoclave revestida de Teflon de 25 mL, que foi aquecida a 180 °C por 72 h. O material sólido recuperado foi lavado com água à temperatura ambiente.

#### **4.2.8 Síntese do composto de coordenação [Gd<sub>2</sub>(ofd)<sub>3</sub>·8H<sub>2</sub>O].**

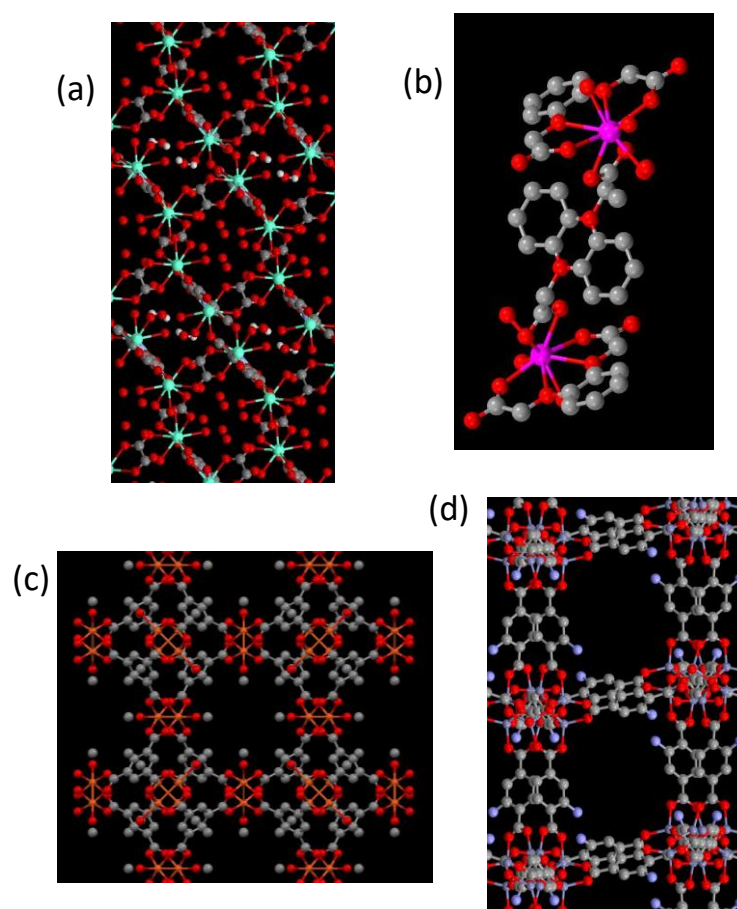
O composto foi preparado pela adição lenta do ácido o-fenilenodioxidiacético (1.5 mmol) na solução de GdCl<sub>3</sub> (1 mmol). O pH da mistura foi ajustado em 6,0 e aquecida a 65 °C, com posterior obtenção do precipitado. O precipitado foi filtrado e seco sob vácuo.<sup>146</sup>

#### **4.2.9 Tratamento de MOFs, LOFs e Compostos de Coordenação com resina de troca iônica catiônica.**

Primeiro tratamos a resina catiônica Dowex 50WX12 com uma solução de DCl 1.0 mol L<sup>-1</sup> três vezes, lavamos com D<sub>2</sub>O quatro vezes e secamos a 25 °C, após filtração. Em seguida, adicionamos 0.5 mL de resina tratada (excesso de 20 vezes), 0.5 mL de solvente orgânico deuterado (DMF, DMSO), 0.5 mL de D<sub>2</sub>O e 10 mg do MOF, em recipiente fechado. Após dois dias, a solução foi filtrada para um tubo de RMN e analisada em equipamentos de 400 e 100 MHz para RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C.

### 4.3 Resultados e Discussão

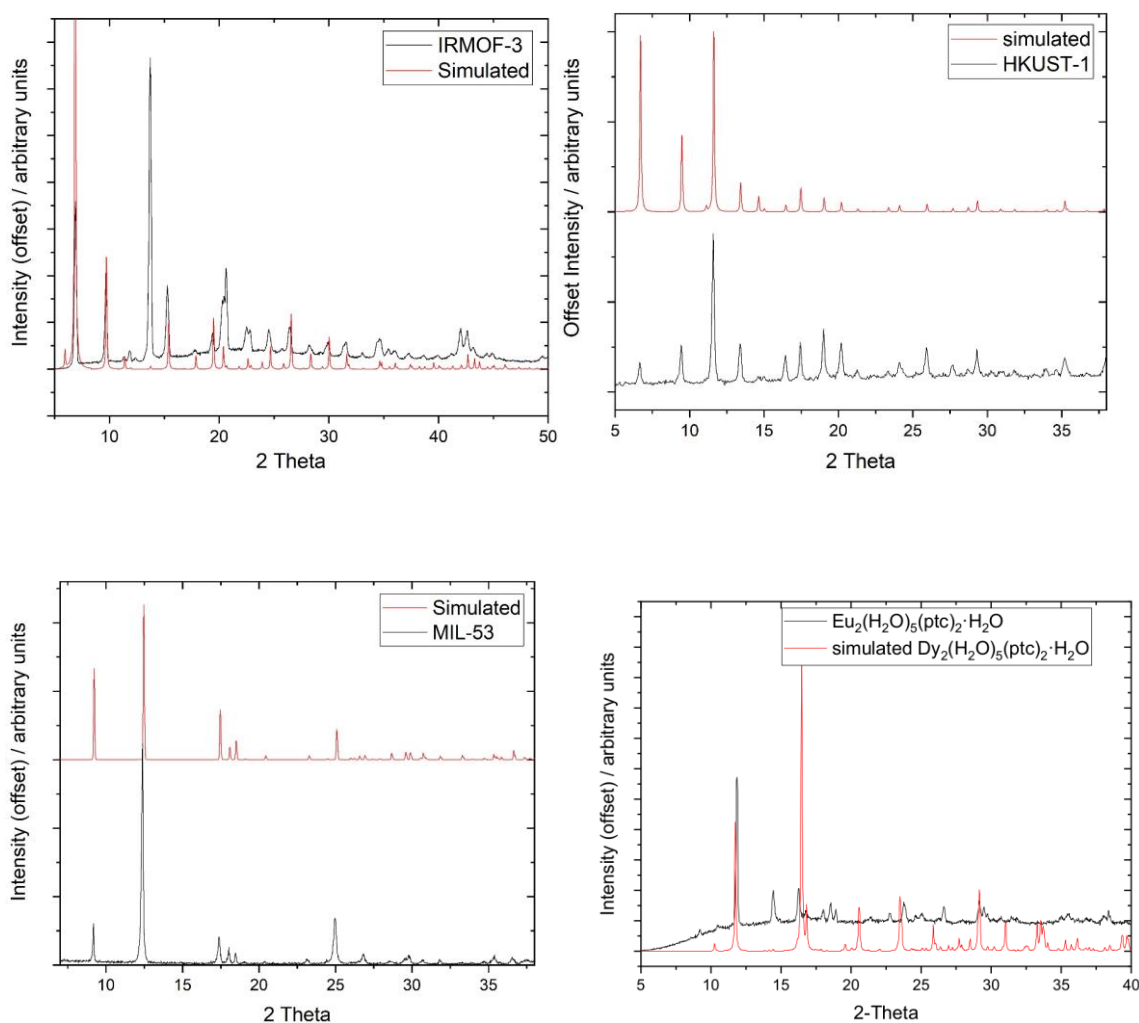
Os MOFs e compostos de coordenação utilizados foram analisados por difratometria de Raios-X e análises térmicas para comprovação das estruturas e composição, em relação aos resultados previamente conhecidos da literatura. As estruturas dos compostos  $[\text{Eu}_2(\text{ptc})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{H}_2\text{O})]_n$  (a)  $[\text{Gd}(\text{ofd}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$  (b) HKUST-1  $[(\text{Cu}_2(\text{btc})_3)]_n$  (c) IRMOF-3  $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{bdc-NH}_2)_3]_n$  estão representadas na Figura 13.

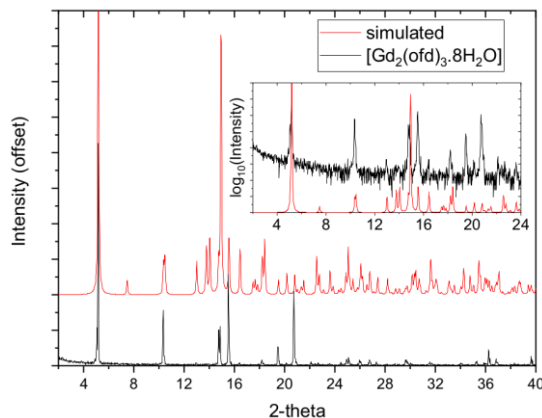


**Figura 13.** Estrutura dos compostos (a)  $[\text{Eu}_2(\text{ptc})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{H}_2\text{O})]_n$  (b)  $[\text{Gd}(\text{ofd}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$  (c) HKUST-1  $[(\text{Cu}_2(\text{btc})_3)]_n$  (d) IRMOF-3  $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{bdc-NH}_2)_3]_n$ . Átomos de oxigênio estão mostrados na cor vermelha, carbono em cinza e os metais em outras cores.<sup>145</sup>

O padrão de PXRD para o IRMOF-3 é típico de padrões relatados na literatura para amostras do mesmo material, com efeitos de orientação preferencial, provenientes do teor de solvente e tamanho de partícula, que modificam as

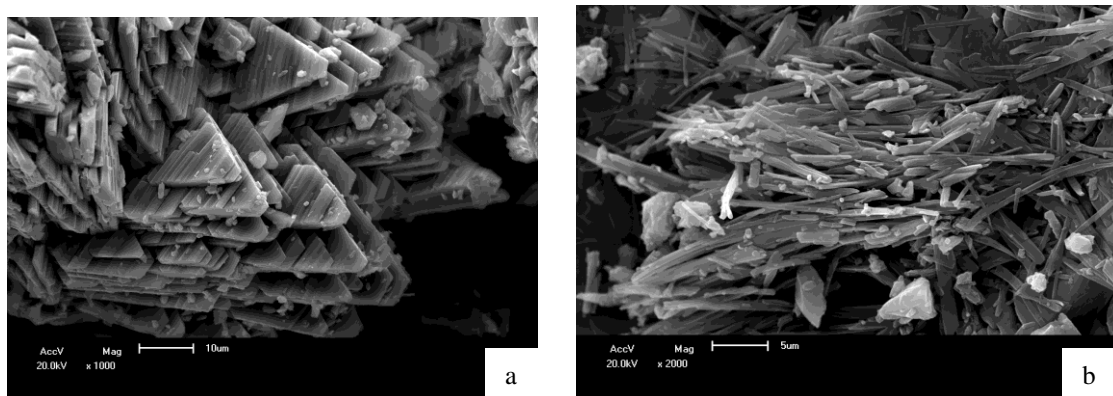
intensidades relativas dos picos de Bragg registrados, Figura 14.<sup>147</sup> O padrão de PXRD do  $[\text{Eu}_2(\text{H}_2\text{O})_5(\text{ptc})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  pode indicar a presença de uma quantidade mínima de impureza. Entretanto, esta impureza não é proveniente de excesso do ligante ptc e também não se refere a outros compostos de coordenação com TR. As análises termogravimétricas estão totalmente em concordância com a composição esperada e, portanto, a impureza de fase deve ser uma fração muito pequena. Imagens de MEV do MOF  $[\text{Eu}_2(\text{H}_2\text{O})_5(\text{ptc})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  e do composto de coordenação  $[\text{Gd}_2(\text{ofd})_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ , Figura 15, confirmam a morfologia altamente anisotrópica dos materiais: cristais tipo placa e cristais tipo agulha, respectivamente. Isso corrobora com a hipótese de que os padrões de PXRD destes dois materiais são particularmente afetados pela orientação preferencial.





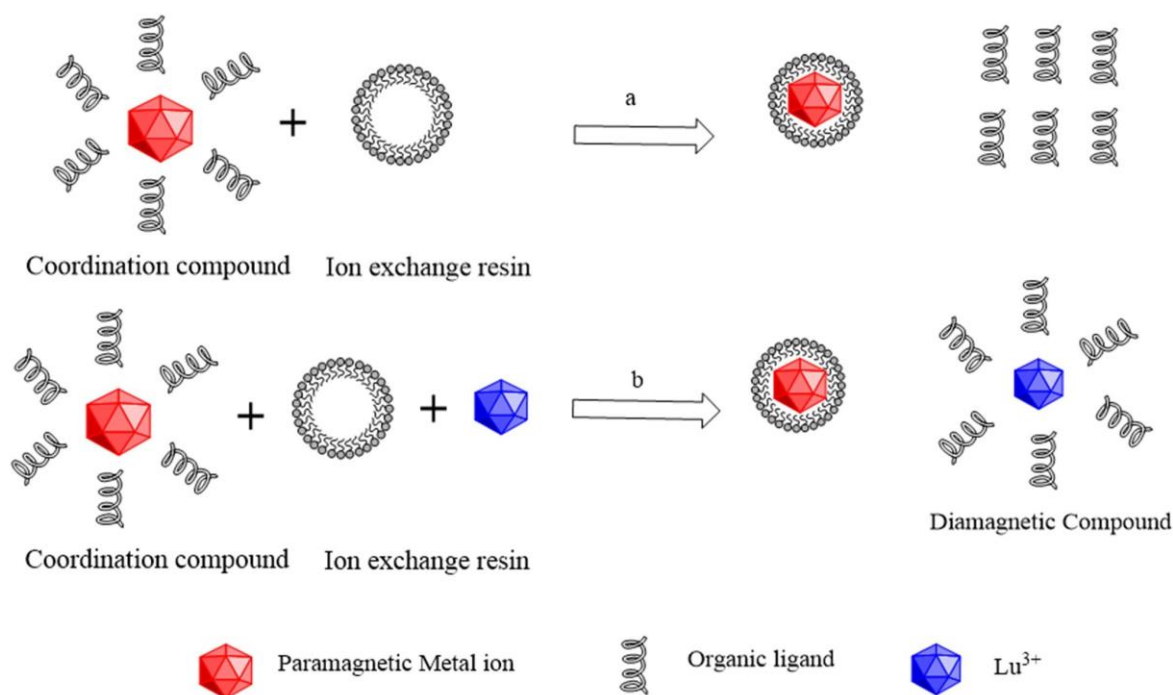
**Figura 14.** Padrões de Raios-X dos compostos IRMOF-3, HKUST-1, MIL-53,  $[\text{Eu}_2(\text{H}_2\text{O})_5(\text{ptc})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  e  $[\text{Gd}_2(\text{ofd})_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}]$ .<sup>145</sup>

Propomos um procedimento suave utilizando uma resina de troca iônica catiônica para determinar os constituintes orgânicos de compostos de coordenação e MOFs, como ilustrado na Figura 16, utilizando resina de troca iônica. Os íons metálicos ligam-se aos grupos sulfonil da resina ( $-\text{SO}_3$ ) por meio de interações eletrostáticas, para liberar íons hidrogênio para o meio. As resinas que apresentam grupos negativos, como  $-\text{SO}_3^-$ , são classificadas como fortemente catiônicas.<sup>145</sup> Elas foram usadas pela primeira vez para purificar água e separar íons e desempenharam um papel importante durante o Projeto Manhattan, que tratou da purificação de urânio. Nos últimos anos, trocadores de íons sintéticos têm sido aplicados como adsorventes eficientes no tratamento de águas residuais industriais.



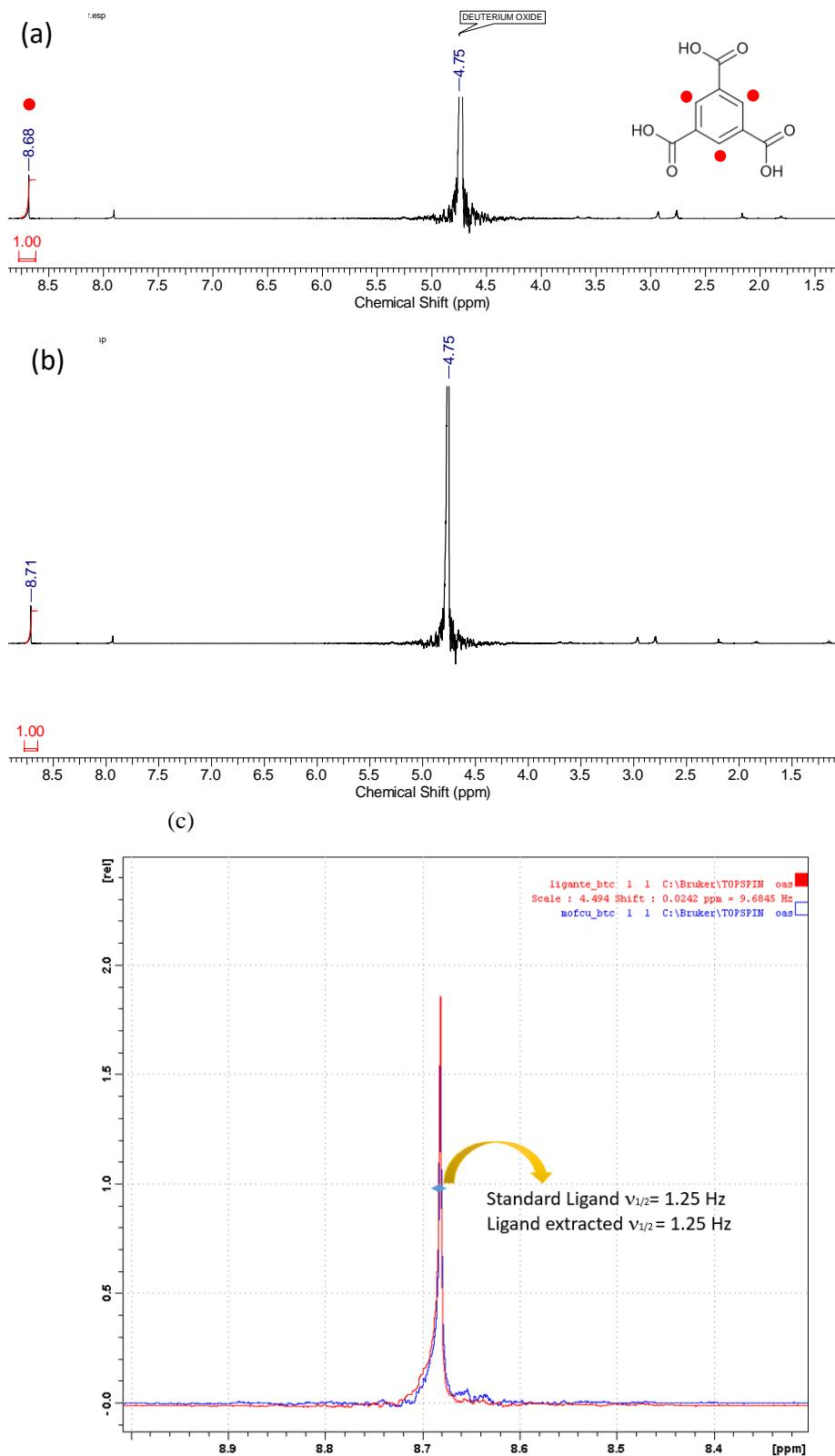
**Figura 15.** Imagens por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da LOFs: (a)  $[\text{Eu}_2(\text{H}_2\text{O})_5(\text{ptc})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; e do composto de coordenação (b)  $[\text{Gd}_2(\text{ofd})_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}]$ .<sup>145</sup>

Neste estudo, usamos uma resina catiônica fortemente ácida para analisar os constituintes orgânicos de compostos paramagnéticos e diamagnéticos. Para tanto, as amostras sólidas de complexos ou MOFs foram misturadas com a resina de troca iônica, resultando na protonação do ligante aniônico (L) e liberação na sua forma ácida (HL) com conseqüente aprisionamento dos cátions pela resina. Este procedimento foi realizado em diversos solventes deuterados, como D<sub>2</sub>O, DMF e DMSO, dependendo da solubilidade do HL. Após a separação da resina, as soluções foram analisadas por espectroscopia de RMN, <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C. O processo está representado na Figura 16. A resina de troca iônica utilizada foi a Dowex 50WX12 que possui tamanho de 200-400 mesh e capacidade de troca de 1,7 meq/mL.



**Figura 16.** Ilustração dos íons paramagnéticos ligados a resina de troca iônica – (a) não ligados fortemente ao ligante; (b) ligados fortemente aos ligantes.<sup>145</sup>

O MOF HKUST-1 (Cu<sub>3</sub>(btc)<sub>2</sub>) (btc = benzeno-1,3,5-tricarboxilato) foi o primeiro a ser submetido a este protocolo. A resina capturou os íons Cu<sup>2+</sup> e liberou o ligante, ácido benzeno-1,3,5-tricarboxílico, que foi então analisado por RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C, como mostrado na Figura 17.

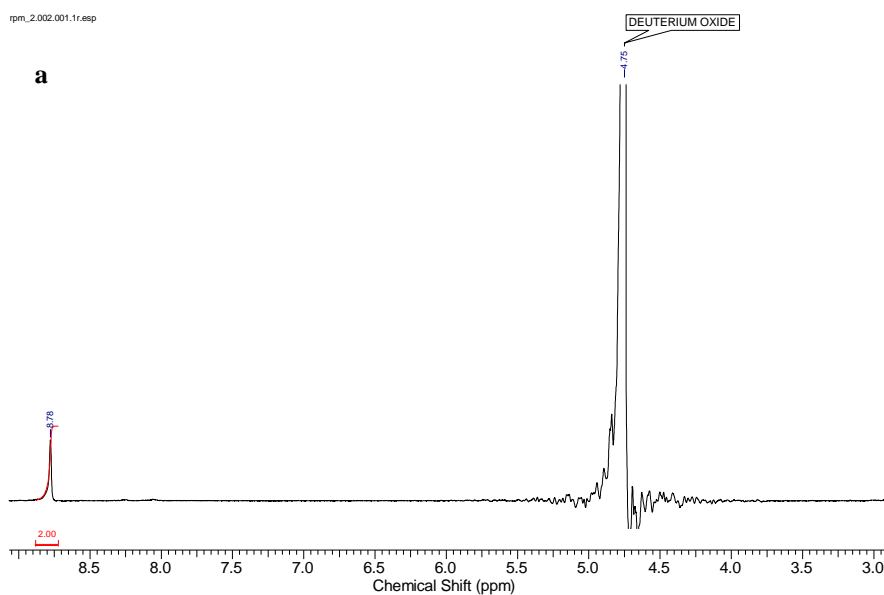


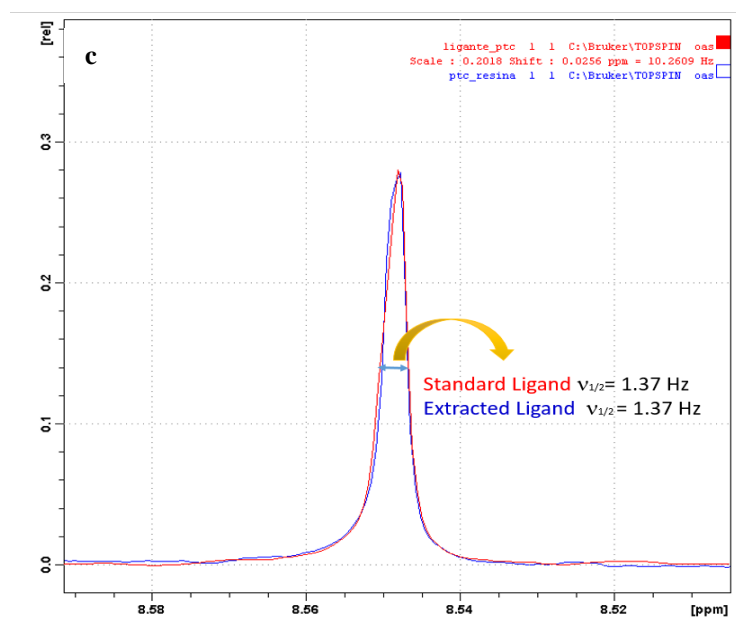
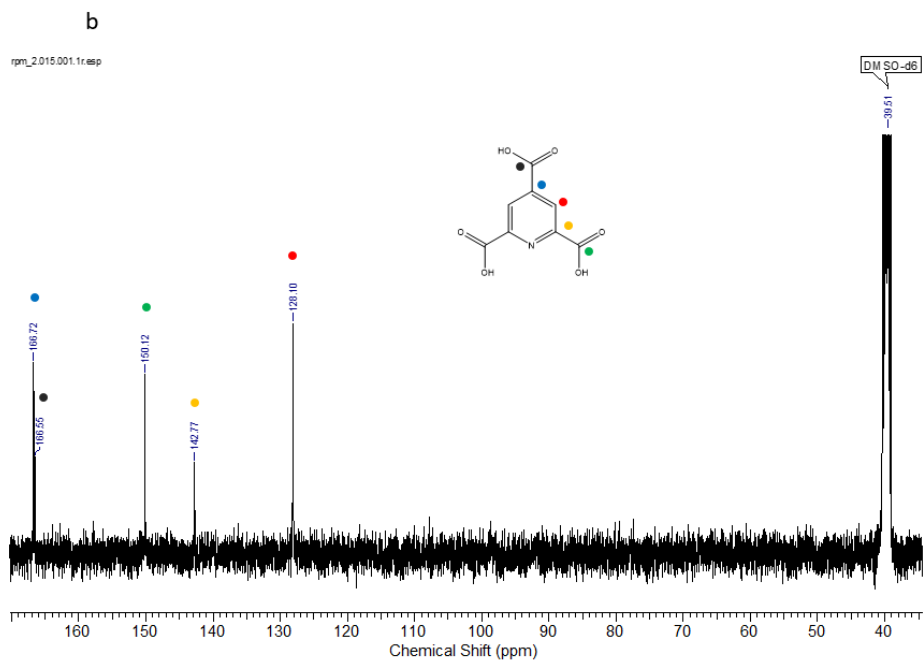
**Figura 17.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do ligante benzeno -1,3,5 – tricarboxilato em  $\text{D}_2\text{O}$  proveniente (a) do MOF HKUST-1 após tratamento com resina (b) fonte comercial Aldrich. (c) Sobreposição comparativa e largura de banda (bandwidth) entre o ligante padrão e o obtido após tratamento do MOF HKUST-1 com resina.



O pico no espectro de RMN  $^1\text{H}$  em 8,78 ppm indica a presença de ligações C-H no anel aromático. Os sinais em 128.1, 142.8, 150.1, 166.5 e 166.7 ppm presentes no espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  confirmam a presença do ácido piridino tricarbóxico.

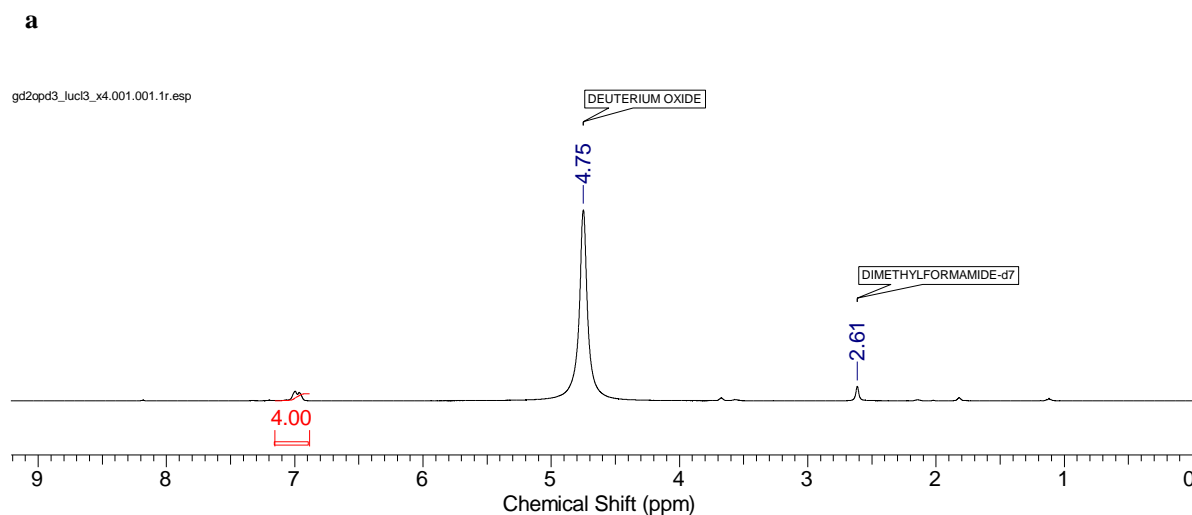
Registramos os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  dos ligantes liberados dos MOFs de  $\text{Cu}^{2+}$  ( $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ ), Figura 17(c), e  $\text{Eu}^{3+}$  [ $\text{Eu}_2(\text{H}_2\text{O})_5(\text{ptc})_2$ ] $\cdot\text{H}_2\text{O}$ , Figura 18 (c), e os comparamos com os ligantes puros, que foram os padrões. Medimos o tempo de relaxamento ( $T_1$ ) dos picos a partir da largura de banda ( $\nu_{1/2}$ ) dos picos em 8,68 ppm ( $\text{H}_2\text{btc}$ ) e 8,78 ( $\text{H}_3\text{ptc}$ ). Os mesmos valores foram obtidos para os ligantes liberados da resina e os padrões, sendo 1,25 Hz para  $\text{H}_2\text{btc}$  ( $T_1 = 254$  ms) e 1,37 Hz para  $\text{H}_3\text{ptc}$  ( $T_1 = 232$  ms). Todos esses resultados indicam a ausência de íons paramagnéticos em solução após o tratamento de troca iônica.

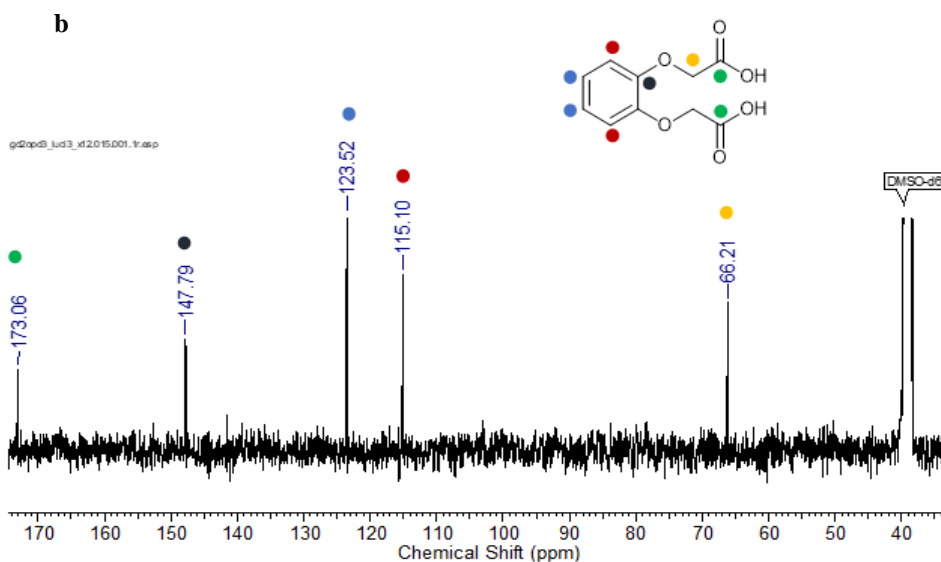




**Figura 18.** Espectro de RMN (a)  $^1\text{H}$  (b)  $^{13}\text{C}$ , do ligante piridino tricarboxilato em  $\text{D}_2\text{O}$  e DMSO deuterado proveniente da LOF  $[\text{Eu}_2(\text{H}_2\text{O})_5(\text{ptc})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  após tratamento com resina. (c) Sobreposição comparativa e largura de banda (bandwidth) entre o ligante padrão e o obtido após tratamento da LOF  $[\text{Eu}_2(\text{H}_2\text{O})_5(\text{ptc})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  com resina.

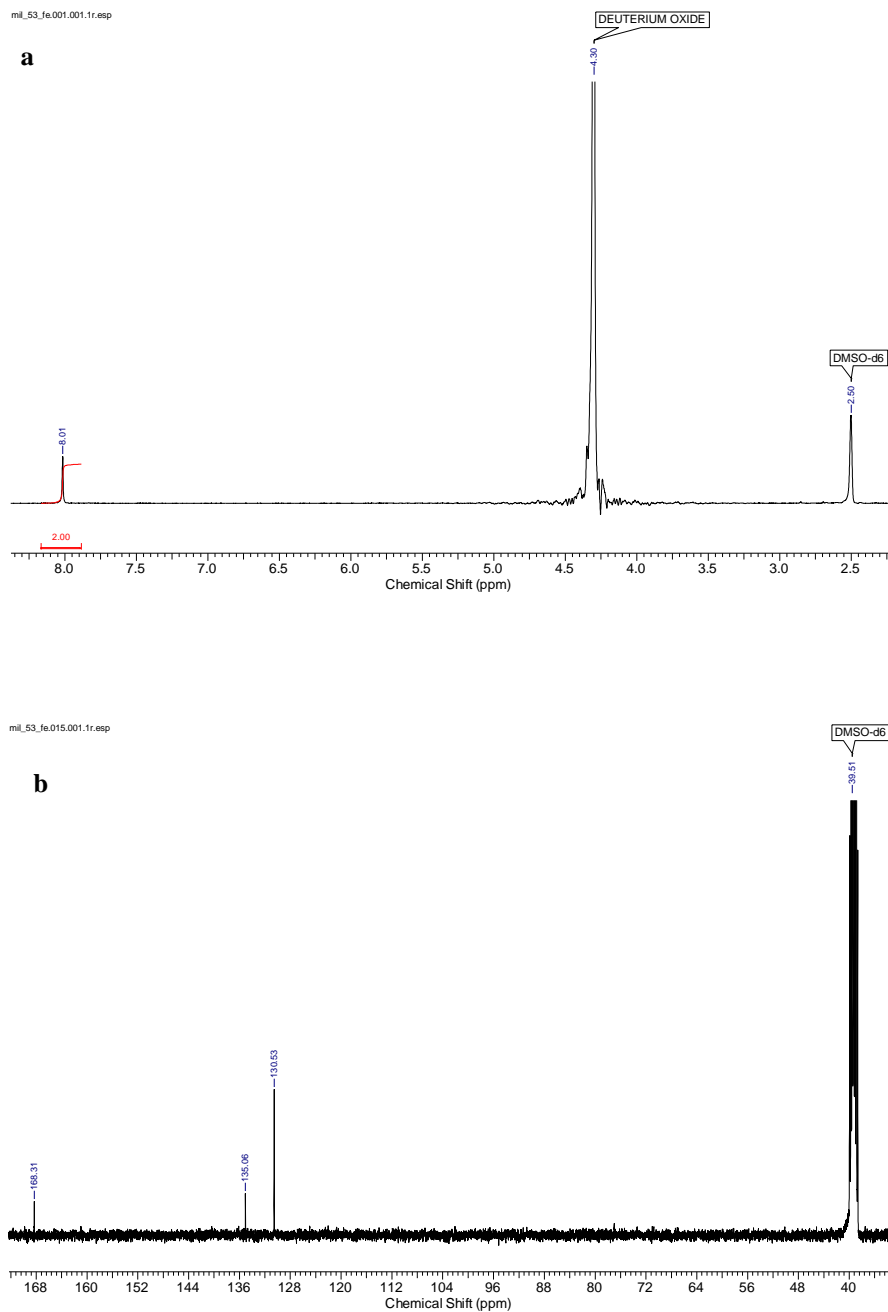
Sintetizamos o composto de coordenação  $\text{Gd}_2(\text{ofd})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (ofd = o-fenilenodioxidiacetato) para testar a eficiência do procedimento baseado em troca iônica, visto que o íon  $\text{Gd}^{3+}$  possui sete elétrons desemparelhados, o que torna seus compostos de coordenação fortemente paramagnéticos. Nesse caso, a resina não troca o cátion devido à alta afinidade de ligação entre  $\text{Gd}^{3+}$  e o ligante orgânico. Para liberar o  $\text{Gd}^{3+}$  do complexo de coordenação, adicionamos no meio o íon  $\text{Lu}^{3+}$  ( $f^{14}$ ). Entre os cátions de terras raras, o  $\text{Lu}^{3+}$  além de ser diamagnético fornece as constantes de estabilidade mais altas com a maioria dos ligantes orgânicos. Portanto, realizando o tratamento de resina descrito acima, o  $\text{Gd}^{3+}$  vai para a resina e o composto de coordenação diamagnético com  $\text{Lu}^{3+}$  pode igualmente ser analisado por RMN, Figura 16.





**Figura 19.** Espectro de RMN (a)  $^1\text{H}$  e (b)  $^{13}\text{C}$ , do ligante orto-fenileno dioxidiacetato em  $\text{D}_2\text{O}$ , DMF deuterado proveniente do composto de coordenação  $\text{Gd}_2(\text{ofd})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  após tratamento com resina.

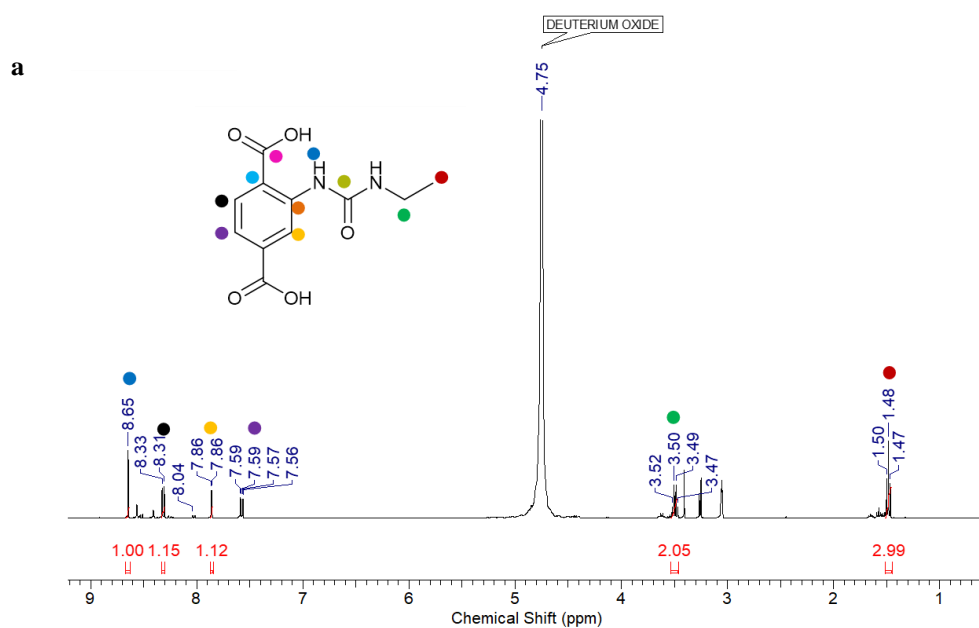
A análise dos espectros de  $^{13}\text{C}$  nos permitiu atribuir os deslocamentos químicos em 115.1, 123.5 e 147.7 ppm aos carbonos do anel aromático. O sinal a 66.2 ppm corresponde ao carbono alifático, e o sinal em 173.1 ppm refere-se ao carbono  $\text{C}=\text{O}$ . O forte paramagnetismo de compostos contendo  $\text{Gd}^{3+}$  resulta em picos alargados no RMN. Se a troca de  $\text{Gd}^{3+}$  por  $\text{Lu}^{3+}$  não for satisfatória, será observado o alargamento do pico no RMN, mesmo que apenas uma pequena quantidade de gadolínio se mantiver presente no meio. Também analisamos o MOF MIL-53  $[\text{Fe}(\text{OH})_{0.2}\text{F}_{0.8}(\text{bdc})]$  contendo íons  $\text{Fe}^{3+}$  paramagnético, usando o mesmo procedimento, e a presença do ligante bdc foi confirmada nas análises, como mostrado na Figura 20.

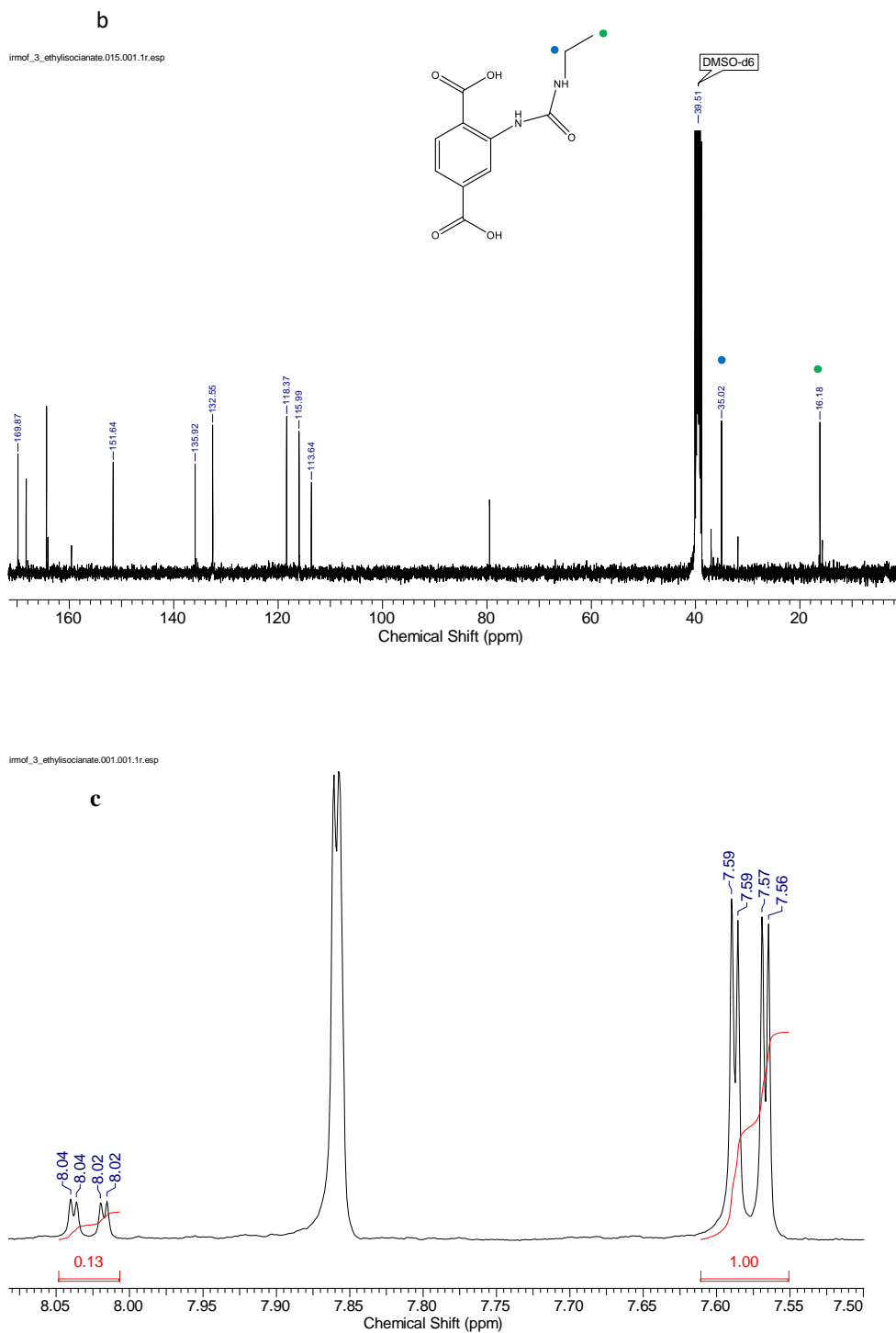


**Figura 20.** Espectro de RMN (a) <sup>1</sup>H e (b) <sup>13</sup>C, do ligante benzeno dicarboxilato em D<sub>2</sub>O e DMSO deuterado proveniente do MOF [Fe(OH)<sub>0.2</sub>F<sub>0.8</sub>(bdc)] após tratamento com resina.

A modificação "pós-sintética" dos MOFs, PSM, é um método importante para a introdução de grupos funcionais nos materiais, gerando uma gama maior de propriedades físicas e químicas do que poderia ser alcançada apenas pela síntese direta. Após a reação, os MOFs frequentemente se tornam policristalinos

e, portanto, a determinação da modificação torna-se um desafio na ausência de métodos cristalográficos. Para analisar a eficiência do método de pós-modificação, primeiro sintetizamos o conhecido IRMOF-3 ( $(\text{Zn}_4\text{O}(\text{bdc-NH}_2)_3)$ ) e depois o funcionalizamos com etil isocianato (IRMOF-3-EISCN). O tratamento de 10 mg do IRMOF-3-EISCN foi feito usando o protocolo de troca iônica descrito anteriormente. Os sinais de  $^1\text{H}$  em 1.48 ppm indicaram a presença do grupo  $\text{CH}_3$ , enquanto os sinais em 3.50 ppm atestaram a presença do grupo  $\text{CH}_2$  e  $\text{NH}$  em 8.65 ppm. Finalmente, os sinais no RMN de  $^{13}\text{C}$  em 16.2, 35.02 e 151.6 ppm confirmaram o sucesso da modificação pós-sintética, como mostrado na Figura 21.



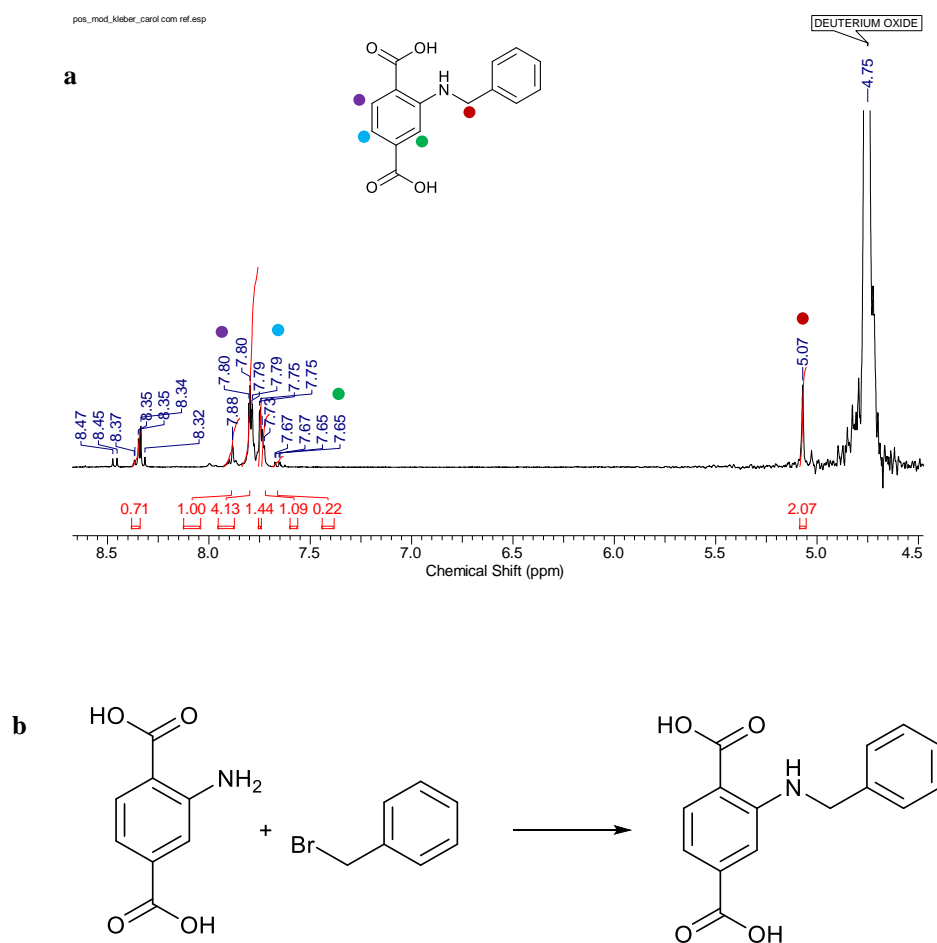


**Figura 21.** Espectro de RMN (a)  $^1\text{H}$  e (b)  $^{13}\text{C}$ , do ligante proveniente do MOF IRMOF-3 funcionalizado pós sinteticamente com etil isocianato. (c) determinação quantitativa da pós modificação do MOF.

Espera-se que a funcionalização dos ligantes que se encontram no centro do cristal seja difícil, de modo que ocorra apenas uma modificação parcial do MOF. Por RMN foi possível determinar quantitativamente a eficiência de pós-

modificação, pela primeira vez na literatura. Integrando os sinais do H em 7.59 ppm (1H) e 8.03 ppm (0,13 H), do composto não modificado e modificado, respectivamente, encontramos o valor de 11.5% de modificação, Figura 21, em concordância com a análise de TGA, 11.3%.

Outra modificação pós-sintética foi realizada, com o brometo de benzila, de forma inédita na literatura, em colaboração com Dra. Maria Carolina Donatoni da UFSCar. Os sinais de  $^1\text{H}$  em 5.07 ppm indicaram a presença do grupo  $\text{CH}_2$ , o que nos permitiu confirmar a pós-modificação. Os sinais entre 7 e 8 ppm são atribuídos aos hidrogênios dos anéis aromáticos. Para determinação quantitativa da pós-modificação, a integração dos sinais em 7.65 ( $^1\text{H}$  0.22) e 8.34 ( $^1\text{H}$  0.71) resultou no valor de 23.3%, Figura 22, de acordo com o valor encontrado por TGA, 24%.



**Figura 22.** (a) Determinação quantitativa da pós modificação do IRMOF-3 com brometo de benzila. (b) Esquema da reação de pós modificação do MOF.



Para as análises por TGA, a amostra é seca em vácuo a 100 °C para remover excesso de solvente. Para o MOF HKUST-1, a primeira perda de massa é devida à água, diretamente coordenada e presa dentro da estrutura porosa, seguida por uma perda abrupta de massa devido à combustão do ligante em ~ 300 °C. Isso é consistente com a literatura, onde perfis TGA semelhantes foram apresentados. Para a LOF [Eu<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>(ptc)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O], o TGA mostra uma perda de massa acima de 200 °C devido a água de coordenação e hidratação, seguida pela combustão do ligante orgânico para finalmente produzir Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> acima de 800 °C. Os resultados são semelhantes aos relatados por Lin et al. para o material de disprósio, uma LOF isoestrutural.<sup>4</sup> A análise para o composto de coordenação [Gd<sub>2</sub>(ofd)<sub>3</sub>·8H<sub>2</sub>O] mostra uma perda de massa em ~ 150 °C devido a água de coordenação, seguida pela combustão do ligante orgânico para finalmente produzir Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> acima de 800 °C. Os resultados são semelhantes aos relatados por Jiang.<sup>5</sup> Para o MOF IRMOF-3, há apenas uma perda de massa em ~600 °C devido a combustão do ligante, produzindo ZnO. Resultados similares foram reportados por Cohen.<sup>5</sup> Para o IRMOF-3-ISCN, há uma perda de massa em ~250 °C devido a perda do etil isocianato, seguida pela combustão do ligante NH<sub>2</sub>-bdc. Todos gráficos de análise térmica estão representados na Figura 23. Para calcular a porcentagem de pós modificação, usamos o seguinte raciocínio:

IRMOF-3 [ZnO<sub>1/4</sub>(C<sub>8</sub>H<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-NH<sub>2</sub>)<sub>3/4</sub>]; Calculado PM: 203 g/mol

Resíduo: 37.0% (ZnO), Experimental PM: 219 g/mol

IRMOF-3-etil isocianato [ZnO<sub>1/4</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>ON-NH-C<sub>8</sub>H<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3/4</sub>] Calculado PM: 256 g/mol

IRMOF-3 pós modificado com etil isocianato

Resíduo: 35.9% (ZnO), Experimental PM: 225 g/mol

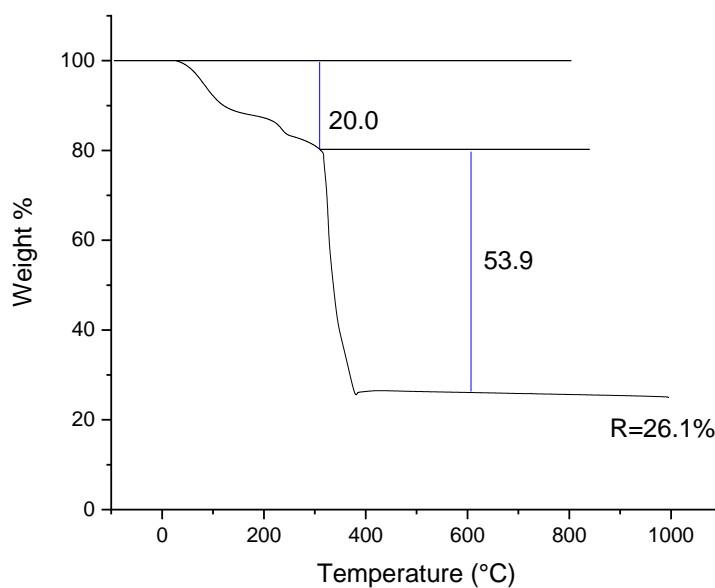
Diferença do PM experimental entre IRMOF-3 e IRMOF-3-etil isocianato

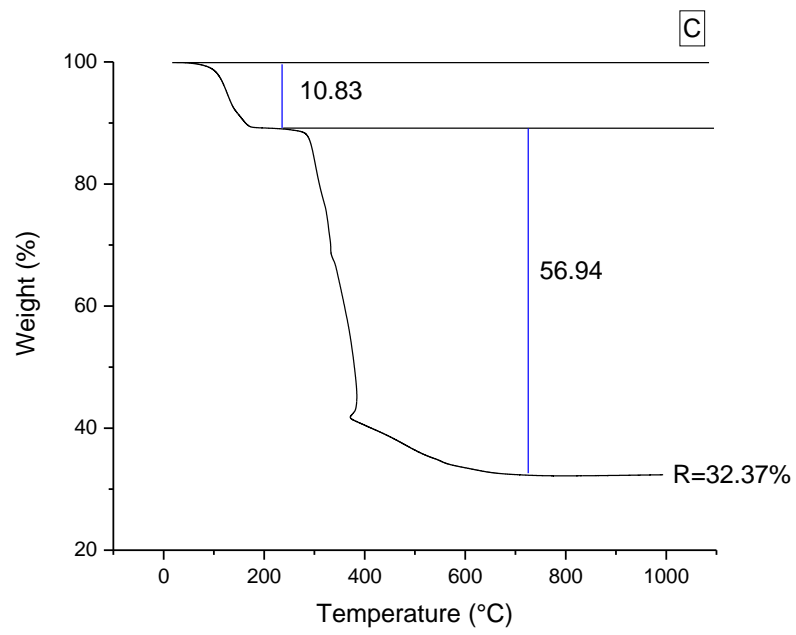
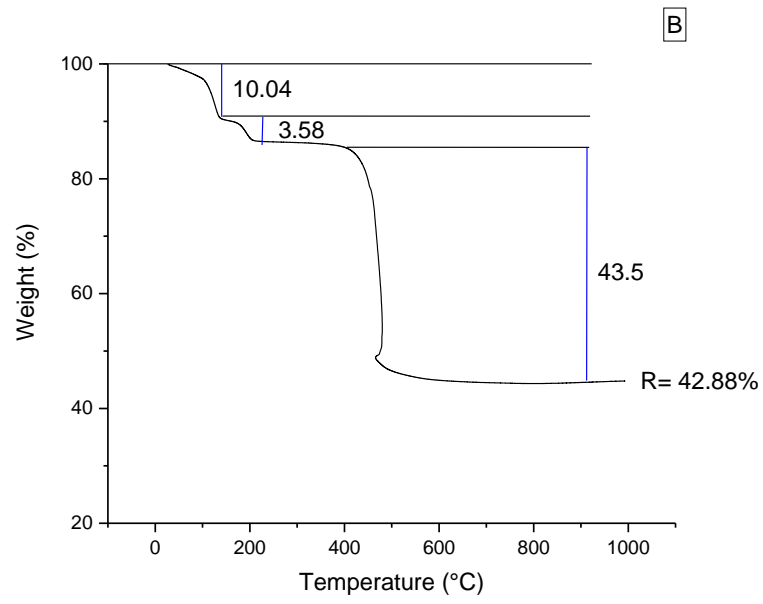
225 – 219 = 6 unidades PM;

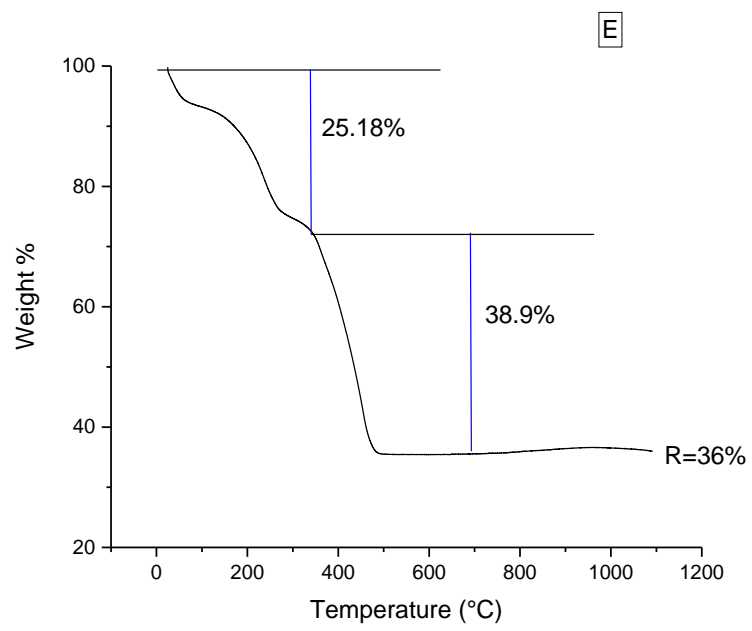
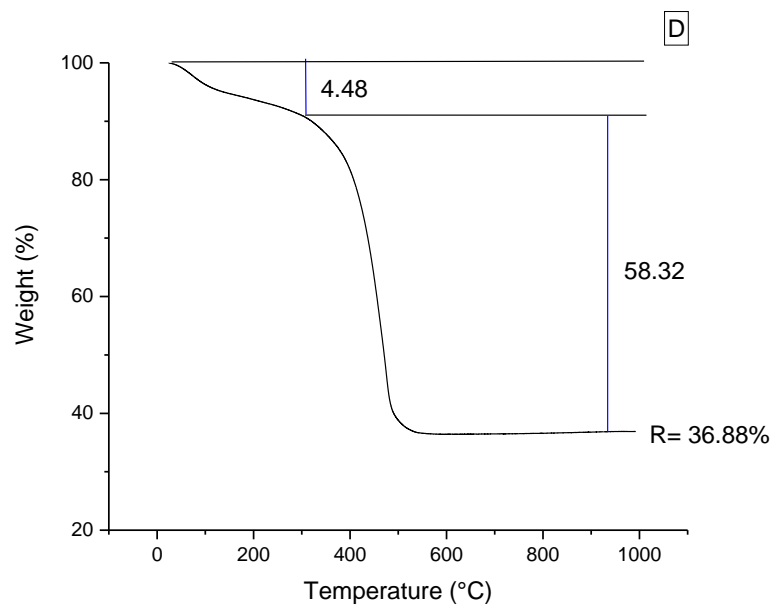
se 100% foi modificado, a diferença será 256 – 203 = 53

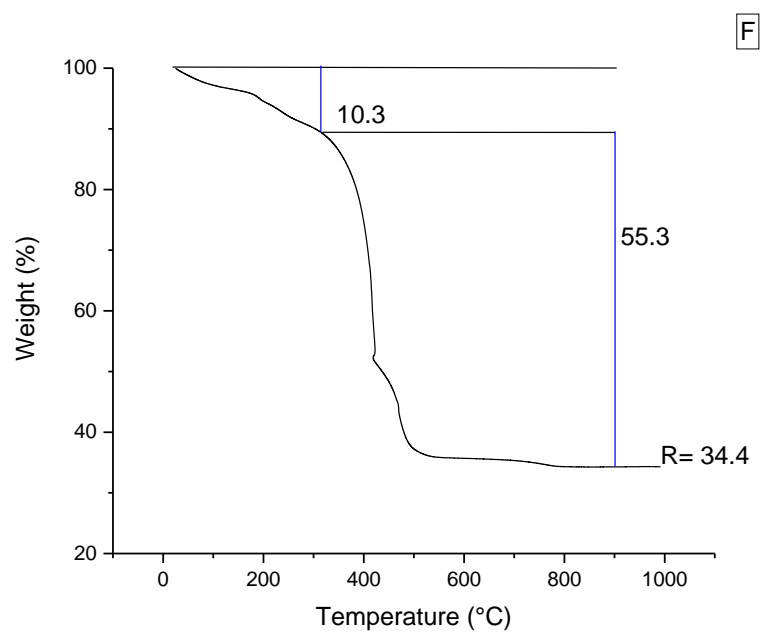
Então, a porcentagem de modificação é  $6 \times 100/53=11.3\%$

O mesmo raciocínio foi utilizado para o cálculo da porcentagem de modificação no IRMOF-3 com brometo de benzila, obtendo valor de 24%. Em resumo, o uso de resina de troca iônica catiônica para remoção de íons paramagnéticos mostrou-se uma ferramenta útil para elucidar os ligantes presentes em MOFs e compostos de coordenação. Constituintes orgânicos não modificados foram determinados em todos os casos. Este método foi então aplicado a MOFs pós-modificados e provou fornecer uma quantificação precisa da funcionalização do ligante. O protocolo experimental descrito aqui abre muitas possibilidades para a análise de compostos de coordenação e MOFs e em trabalhos futuros estenderemos o método para uma maior variedade de materiais.









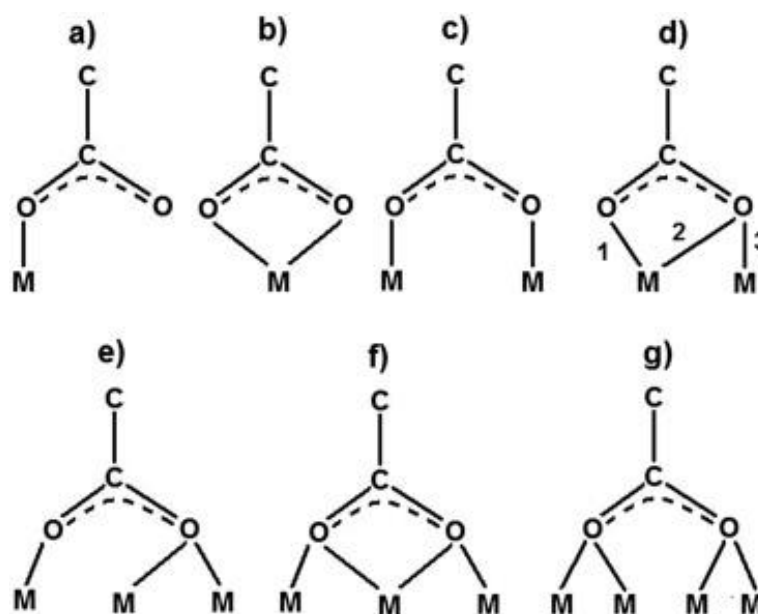
**Figura 23.** Análise termogravimétrica (a) HKUST-1, (b)  $[\text{Eu}_2(\text{H}_2\text{O})_5(\text{ptc})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , (c)  $[\text{Gd}_2(\text{ofd})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ , (d) IRMOF-3, (e) IRMOF-3-isocianato, (f) IRMOF-3-brometo de benzila.

# 5. Síntese e Caracterização espectroscópica e teórica da LOF luminescente $[\text{Eu}(\text{ptc})\cdot 3\text{H}_2\text{O}]_n$

## 5.1 Introdução

As LOFs têm sido extensivamente estudadas nos últimos anos porque podem ser aplicadas como sensores baseados em luminescência. As reações entre íons lantanídeos com piridina tricarboxilato são muito sensíveis a mudanças nas condições de síntese e os complexos resultantes exibem considerável diversidade estrutural, como mostrado na Figura 24. Ghosh et al. sintetizaram complexos de coordenação entre íons praseodímio e neodímio com o ligante ptc pelo método hidrotérmico a  $180^\circ\text{C}$  por dois dias, para obter as redes de coordenação  $[\text{Pr}(\text{ptc})(\text{H}_2\text{O})_2\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$  e  $[\text{Nd}(\text{ptc})(\text{H}_2\text{O})_2\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$ . Wang et al. obteve um composto semelhante,  $[\text{Eu}(\text{ptc})(\text{H}_2\text{O})_3\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$ , como monocristal e determinou os parâmetros cristalográficos experimentais.<sup>148</sup>

Quando monocristais não são obtidos, modelos computacionais podem ser empregados para determinação da estrutura e propriedades fotofísicas.



**Figura 24.** Diferentes modos de coordenação que podem ser assumidos por ligantes carboxilatos em ligações com metais.<sup>149</sup>

Para complexos de lantanídeos, o modelo que tem se mostrado mais eficaz é o Sparkle que pode calcular as geometrias do estado fundamental desses sistemas com alta precisão. O método de cálculo de fase sólida implementado no pacote MOPAC2016 considera que a função de onda do sistema exibe uma periodicidade perfeita. Isso é formalizado nas condições periódicas de Born-von Kármán. Embora esse procedimento tenha sido proposto para o modelo PM6, os testes indicaram que o uso de modelos semelhantes, como os modelos AM1, PM3, PM7, RM1 também é viável e mantém alto nível de precisão. Este procedimento foi usado em associação com modelos químicos quânticos semi-empíricos para estudar MOFs contendo íons lantanídeos trivalentes. Os trabalhos teóricos foram feitos em colaboração com Prof. Ricardo O. Freire da UFSE.<sup>137</sup>

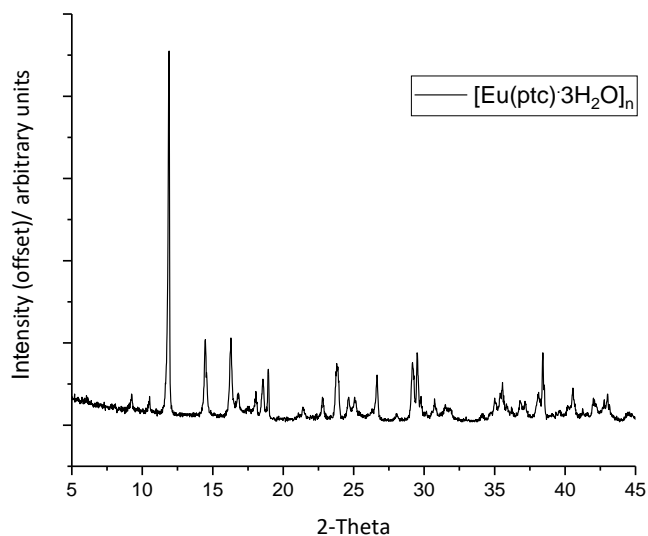
## 5.2 Procedimento Experimental

O procedimento reportado por Ghosh e colaboradores para a síntese do  $[\text{Pr}(\text{ptc})(\text{H}_2\text{O})_2\text{H}_2\text{O}]_n$  e  $[\text{Nd}(\text{ptc})(\text{H}_2\text{O})_2\text{H}_2\text{O}]_n$  foi modificada afim de se aumentar a cristalinidade do material.<sup>148</sup> O ácido piridina-2,4,6-tricarboxílico ( $\text{H}_3\text{ptc}$ ) (2 mmol) foi dissolvido em 10 mL de água no reator de teflon. Depois, uma solução de  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (1 mmol, 10 mL (0,1 mol/L)) foi adicionada a mistura, seguido pela adição de trietilamina (2 mmol). O reator foi fechado com carapaça de aço-inox e aquecido a 180 °C por 24 h. O material sólido recuperado foi lavado com água à temperatura ambiente e seco a vácuo a 60 °C.<sup>137</sup>

## 5.3 Resultados obtidos e Discussão

O padrão de difração de raios-X em pó da LOF  $[\text{Eu}(\text{ptc}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_n$  apresentou característica cristalina, Figura 25. O difratograma apresentou linhas características em 9.02, 10.50 e 11.87 graus. Observamos os efeitos da orientação preferencial e deslocamento nos picos de Bragg. Grandes esforços são geralmente focados na obtenção de monocristais de qualidade. Quando isso não é possível, é

necessário aumentar o conhecimento sobre refinamento dos dados de difração de pó e utilização de técnicas computacionais. O uso de novas metodologias para analisar dados de difração de pó e avanços na modelagem de estruturas por técnicas teóricas oferecem novas maneiras de elucidar as estruturas cristalinas de MOFs.

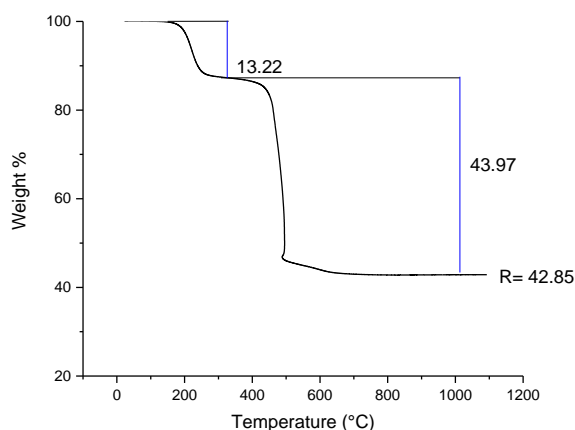


**Figura 25.** Difratoograma de Raios-X da LOF  $[\text{Eu}(\text{ptc})\cdot 3\text{H}_2\text{O}]_n$  sintetizada em condições hidrotérmicas.<sup>137</sup>

Determinamos o ligante presente utilizando a técnica de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , descrita no capítulo 2. O pico  $^1\text{H}$  em 8.46 indica a presença de grupos CH no anel aromático. Os sinais em 126.5, 141.2, 148.5, e 165.6 ppm provenientes do espectro de  $^{13}\text{C}$  confirmam a presença do ptc.

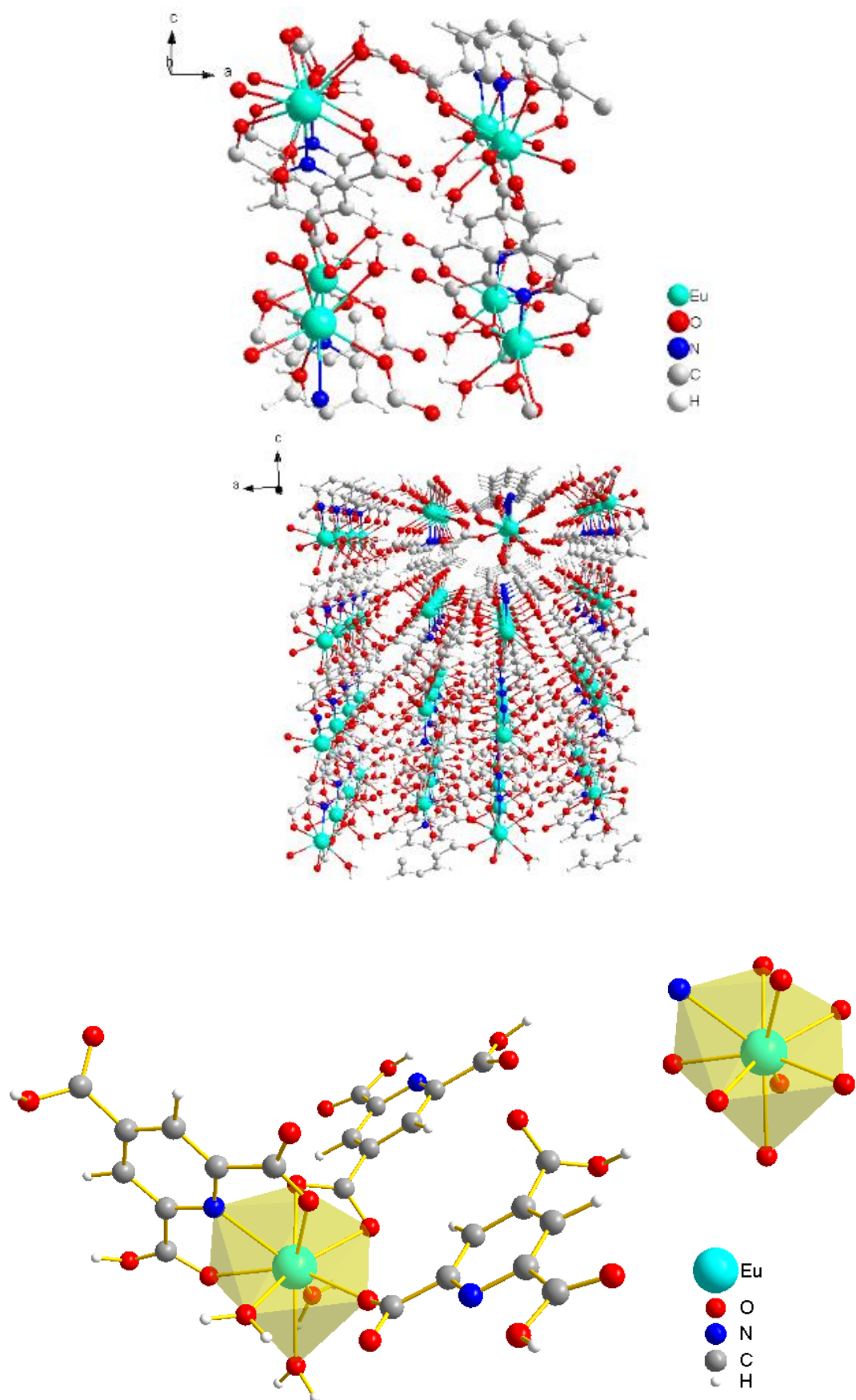
As análises termogravimétricas, Figura 26, revelaram que a LOF possui três moléculas de água coordenadas, que são removidas  $\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$  (calcd. 13.04%; encontrada 13.22%). O ligante é decomposto  $\sim 420\text{ }^\circ\text{C}$ , seguida da formação do resíduo de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  em  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ .





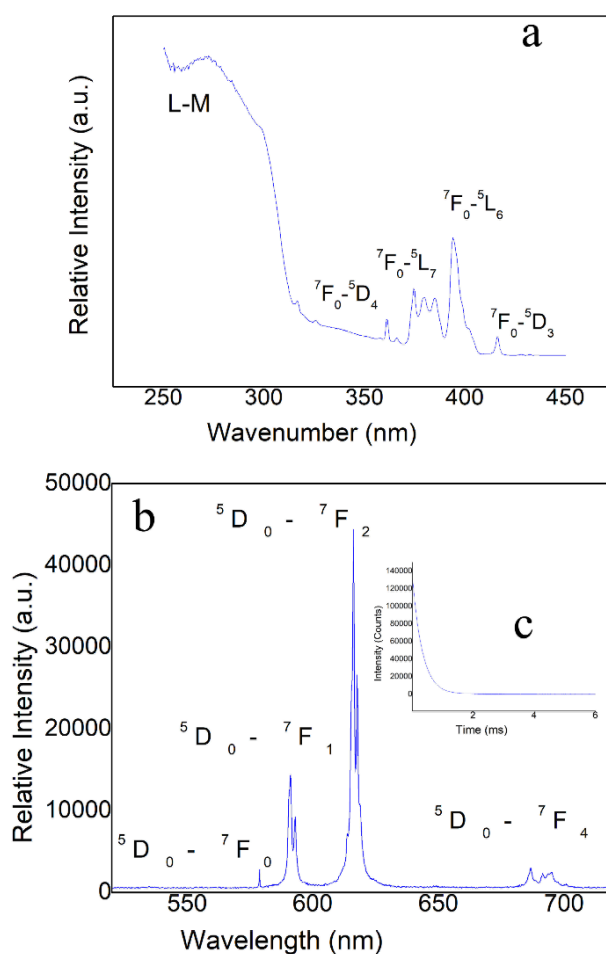
**Figura 26.** Análise termogravimétrica da LOF [Eu(ptc)·3H<sub>2</sub>O]<sub>n</sub>.

O melhor método para definir a estrutura foi Sparkle/PM3.<sup>150</sup> Por este método calculamos a estrutura de fase sólida do sistema com a maior precisão. A célula unitária Sparkle/PM3 consistia em um total de 216 átomos; após a expansão dos eixos *a*, *b*, *c*, o total era de 1728 átomos. A Figura 27 mostra a estrutura de fase sólida e o tamanho dos poros desta LOF calculado pelo modelo Sparkle/PM3. A estrutura da LOF consiste em centros de Eu<sup>3+</sup> conectados a um ptc por meio de átomos de oxigênio, formando uma estrutura 3D, e a esfera de coordenação do cátion metálico foi completada por três moléculas de água. A unidade assimétrica da LOF consiste em uma unidade de ptc<sup>3-</sup>, um íon Eu<sup>3+</sup> e três moléculas de água ligadas ao metal. Cada íon metálico exibiu número de coordenação nove. Todos os grupos carboxilato foram ligados para completar a estrutura 3D. Os íons Eu<sup>3+</sup> foram dispostos em infinitas hélices simples estendendo-se ao longo do eixo *a* cristalográfico com ligantes ptc. A distância entre os íons Eu<sup>3+</sup> e O ligado foi de 2.47 Å; a distância entre os íons Eu<sup>3+</sup> e N ligado foi 2.59 Å.



**Figura 27.** (a) Estrutura molecular e (b) tamanho do poro (c) Vista do ambiente de coordenação do íon  $\text{Eu}^{3+}$  da LOF, otimizada pelo modelo Sparkle/PM3.<sup>137</sup>

A fotoluminescência da LOF  $[\text{Eu}(\text{ptc})\cdot 3\text{H}_2\text{O}]_n$  foi analisada à temperatura ambiente ( $\lambda_{\text{exc}} = 300 \text{ nm}$ ). O primeiro estado excitado tripleto do ptc (calculado) foi de  $23.450 \text{ cm}^{-1}$ , que possui energia suficiente para sensibilizar o íon metálico. A Figura 28 mostra o espectro de excitação da LOF adquirido em condições de temperatura e pressão ambiente, monitorando a emissão do  $\text{Eu}^{3+}$  em  $616 \text{ nm}$  na faixa de  $200\text{-}500 \text{ nm}$ . O espectro de excitação exibiu uma banda larga entre  $255$  e  $320 \text{ nm}$  ( $\lambda_{\text{max}} = 270 \text{ nm}$ ), devido à transição eletrônica  $\pi/\pi^*$  associada ao componente orgânico. Os picos observados na faixa de  $350\text{-}420 \text{ nm}$  são resultados das transições intramoleculares  $f\text{-}f$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$ . O espectro de emissão da LOF obtido à temperatura ambiente mostrou a emissão  $\text{Eu}^{3+}$  associada às transições  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$  ( $J = 0\text{-}4$ ) de  $575$  a  $700 \text{ nm}$ .



**Figura 28.** (a) Espectro de excitação coletado em condições RT,  $\lambda_{\text{em}} = 616 \text{ nm}$ ; (b) Espectro de emissão da LOF  $[\text{Eu}(\text{ptc})\cdot 3\text{H}_2\text{O}]$  coletado em condições RT,  $\lambda_{\text{exc}} =$

300 nm; (c) Decaimento da emissão da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  ( $\lambda_{em} = 616$  nm;  $\lambda_{exc} = 300$  nm).

O espectro de emissão exibiu bandas estreitas características das transições  $Eu^{3+} {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ . A banda atribuída à transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  (centrada em 616 nm) foi a que mais contribuiu para a fotoluminescência vermelha do material. As intensidades relativas e o desdobramento das bandas de emissão dependem da extensão em que a degenerescência ( $2J + 1$ ) é removida pela simetria da primeira esfera de coordenação. A Tabela 4 lista os valores teóricos e experimentais para os parâmetros de intensidade ( $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$ ), as taxas radiativa e não radiativa de emissão espontânea ( $A_{rad}$  e  $A_{nrad}$ , respectivamente), eficiência quântica ( $\eta$ ) e rendimento ( $q$ ), e tempo de vida experimental ( $\tau$ ) para a LOF  $[Eu(pte) \cdot 3H_2O]_n$ .

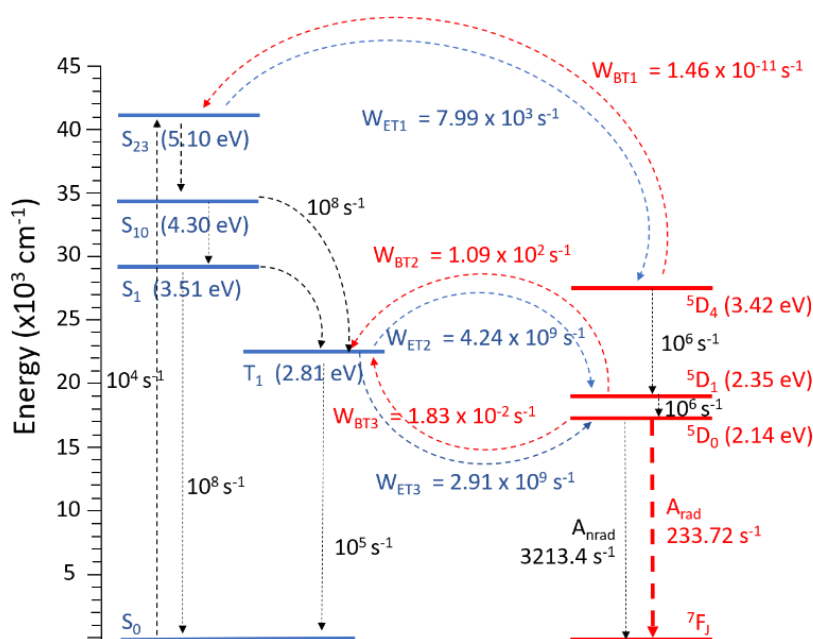
**Tabela 4.** Parâmetros de intensidade experimentais e teóricos  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$ , e  $\Omega_6$ , taxa de decaimento radiativo ( $A_{rad}$ ) e não-radiativo ( $A_{nrad}$ ), e eficiência quântica ( $\eta$ ) e rendimento quântico ( $q$ ).

Sistema	$\Omega_2$ ( $cm^2$ )*	$\Omega_4$ ( $cm^2$ )*	$\Omega_6$ ( $cm^2$ )*	$A_{rad}$ ( $s^{-1}$ )	$A_{nrad}$ ( $s^{-1}$ )	$\tau$ (ms)	$\eta$ (%)	$Q$ (%)
Experimental	5.01	2.26	---	235	3212	0.290	6.82	---
Sparkle/PM3	5.01	2.25	0.0250	234	3213	---	6.78	6.71

\*  $10^{-20} cm^2$ .

A taxa radiativa experimental ( $A_{rad} = 235 s^{-1}$ ), a não radiativa experimental ( $A_{nrad} = 3212 s^{-1}$ ) e o curto tempo de vida  $\tau$  de 0,290 ms podem estar associados aos decaimentos não radiativos que controlam o processo de relaxamento e surgem do acoplamento vibrônico dos osciladores OH das moléculas de água coordenadas aos cátions  $Eu^{3+}$ , Figura 29. De fato, a transferência ineficiente de energia e a alta contribuição do processo de relaxamento não radiativo podem explicar os baixos rendimentos quânticos ( $q = 6,71\%$ ). A principal contribuição de cada transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  em porcentagem para a taxa de decaimento radiativo foi  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  (66,31%). O valor de  $\Omega_2$  foi baixo, indicando que um grau reduzido de covalência estava envolvido na ligação de coordenação metal-ligante e que um

ambiente químico levemente polarizado estava envolvido no ambiente do íon lantanídeo. O parâmetro  $\Omega_4$  foi menos sensível à esfera de coordenação do que  $\Omega_2$ , no entanto, seu valor refletiu a rigidez do ambiente químico em torno do cátion  $\text{Eu}^{3+}$ . A LOF teve um valor  $\Omega_4$  baixo, indicando que está rigidez considerável é associada aos MOFs. Conforme mostrado na Tabela 5, a transferência de energia do ligante para metal pode ter ocorrido através dos estados singletos ou tripletos do ligante.



**Figura 29.** Diagrama de nível de energia para a LOF  $[\text{Eu}(\text{ptc})\cdot 3\text{H}_2\text{O}]_n$  mostrando os canais mais prováveis para os processos de transferência de energia intramolecular.<sup>137</sup>

Os valores teóricos calculados de energia singlete e tripleto pelo método INDO/S-CIS para a geometria da LOF pelo Sparkle/PM3 foram de  $34.662,00 \text{ cm}^{-1}$  e  $22.671,30 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Os valores calculados de  $A_{\text{rad}}$  e  $A_{\text{nrad}}$  são consistentes com os dados experimentais. A Tabela 5 resume a transferência de energia e as taxas de retrotransferência do estado tripleto do ligante (T1) para os níveis  $^5\text{D}_1$  e  $^5\text{D}_0$  e as taxas de transferência de energia do estado singlete (S1) para o nível  $^5\text{D}_4$ . Esses resultados indicaram claramente que a transferência de energia predominou do estado tripleto do ligante para os níveis  $^5\text{D}_1$  e  $^5\text{D}_0$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$ .

Usamos as taxas radiativa ( $A_{\text{rad}}$ ) e não radiativa ( $A_{\text{nrad}}$ ) do nível  ${}^5\text{D}_0$  e o valor de vida ( $\tau$ ) no quantum cálculos de rendimento.

**Tabela 5.** Transferência de energia intramolecular calculada e taxa de retro-transferência de energia calculada para a LOF  $[\text{Eu}(\text{ptc})\cdot 3\text{H}_2\text{O}]_n$ .

	Taxa de transferência de energia ( $\text{s}^{-1}$ )		Taxa de retro-transferência de energia ( $\text{s}^{-1}$ )	
<b>Estrutura Sparkle/PM3</b>	$\text{S}_1 \leftrightarrow {}^5\text{D}_4$	$7.99 \times 10^3$	${}^5\text{D}_4 \leftrightarrow \text{S}_1$	$1.46 \times 10^{-11}$
	$\text{T}_1 \leftrightarrow {}^5\text{D}_1$	$4.24 \times 10^9$	${}^5\text{D}_1 \leftrightarrow \text{T}_1$	$1.09 \times 10^2$
	$\text{T}_1 \leftrightarrow {}^5\text{D}_0$	$2.91 \times 10^9$	${}^5\text{D}_0 \leftrightarrow \text{T}_1$	$1.83 \times 10^{-2}$

Os modelos Sparkle AM1, PM3, PM6, RM1 e PM7 foram aplicados, e a comparação dos parâmetros teóricos e experimentais das células sugeriu que o modelo Sparkle/PM3 era adequado para prever estruturas de raios-X com alta precisão, como mostrado na Tabela 6.

**Tabela 6.** Parâmetros cristalográficos calculados para a LOF  $[\text{Eu}(\text{ptc})\cdot 3\text{H}_2\text{O}]_n$  usando os programas Sparkle/AM1, Sparkle/PM3, Sparkle PM6, Sparkle/PM7, Sparkle/RM1 e RMN1.

Estrutura	a	b	c	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	Vol.	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
Cristalográficos	12.127	7.409	13.672	90.000	96.390	90.000	1,221.10	2.253
Sparkle/AM1	11.872 2.10%	7.526 1.58%	13.905 1.70%	89.980 0.02%	98.500 2.19%	90.000 0.00%	1,228.83 0.66%	2.238 0.67%
Sparkle/PM3	12.373 2.03%	7.288 1.63%	13.923 1.84%	90.040 0.04%	94.700 1.75%	90.110 0.12%	1,251.19 2.49%	2.198 2.44%
Sparkle/PM6	11.858 2.22%	7.210 2.69%	12.940 5.35%	89.970 0.03%	98.900 2.60%	89.970 0.03%	1,092.93 10.47%	2.517 11.72%
Sparkle/PM7	12.064 0.52%	7.194 2.90%	13.734 0.45%	90.000 0.00%	93.230 3.28%	89.730 0.30%	1,190.15 2.51%	2.311 2.57%
Sparkle/RM1	11.966 1.33%	7.888 6.47%	13.520 1.11%	89.980 0.02%	93.820 2.67%	89.950 0.06%	1,273.39 4.31%	2.160 4.13%
RM1	12.202 0.62%	8.328 12.4%	14.414 5.43%	93.090 3.43%	91.160 5.43%	89.690 0.34%	1,462.28 19.78%	1.881 16.51%

# 6. Compostos de coordenação luminescentes para detecção do herbicida glifosato.

## 6.1 Introdução

O glifosato, (N- (fosfometil) glicina), denominado GLY, é o ingrediente ativo do herbicida Roundup® e de muitas outras marcas de herbicidas que controlam um amplo espectro de espécies de plantas. Este composto foi descoberto pela Monsanto no início dos anos 1970. Hoje, é o herbicida mais amplamente utilizado em volume em todo o mundo e é fabricado e vendido por várias empresas ao redor do mundo. O lançamento comercial da soja resistente a GLY em 1996 sinalizou o início de uma nova era no manejo de ervas daninhas em plantações em linha . Atualmente, a maioria da soja cultivada em todos os países é resistente ao GLY. A popularidade do GLY foi estabelecida quando a Monsanto desenvolveu plantações conhecidas por 'Roundup Ready', como milho, algodão e soja, que são resistentes ao herbicida e são amplamente cultivadas.<sup>151</sup>

A princípio, a Organização Mundial da Saúde considerou o GLY como "toxicologicamente inofensivo" para humanos, outros mamíferos, pássaros e meio ambiente porque é degradado por microrganismos do solo e pode se ligar aos colóides do solo. No entanto, novos estudos apontaram que GLY é possivelmente cancerígeno, pois possui efeito acumulativo. Esta toxicidade está provavelmente relacionada à capacidade do GLY de formar complexos metálicos.

O GLY pode ser fortemente imobilizado por minerais do solo, em particular, óxidos de Fe e Al. A sorção de GLY é significativamente influenciada pelas propriedades físico-químicas dos minerais (por exemplo, área superficial específica e carga superficial), pH e competição com o ortofosfato pelo ativo sites de sorção.<sup>152</sup>

O desenvolvimento de um material adsorvente que possa remover com eficiência os pesticidas organofosforados (OPs) tóxicos do meio ambiente é



importante, mas continua sendo um grande desafio. Até o momento, nanomateriais (por exemplo, grafeno-sílica,  $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  e assim por diante) surgiram como opções para remoção de OP. Embora esses materiais tenham mostrado boa eficiência de remoção, a maioria deles exibe baixa seletividade e capacidade de adsorção, o que limita sua aplicação posterior na remoção eficaz de pesticidas orgânicos. Além disso, os MOFs HKUST-1 e IRMOF-3 são facilmente sintetizados em grandes quantidades em comparação com Zr-MOF (um dos MOFs mais utilizados na literatura devido sua robustez e alta área superficial), fator essencial para aplicabilidade de alta escala. Mais um fato importante, foi que nos experimentos de adsorção, removemos com sucesso mais de noventa por cento de GLY em 30 minutos, com ambos os MOFs selecionados, enquanto o Zr-MOF levaria várias horas. Uma comparação das capacidades de adsorção de GLY por vários materiais porosos convencionais como polianilina /ZSM-5 (8,9 - 98,5  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ), alumínio (85,9-113,6  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ),  $\alpha\text{-FeOOH}$  (38  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ), revela a grande vantagem de nossa estratégia ao empregar ambos os MOFs como adsorventes em potencial. Para uma adsorção de OP eficiente, os MOFs devem exibir porosidade/tamanho de poro adequados e sítios de adsorção ativos específicos.  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  podem capturar fosfatos devido à sua forte capacidade de formar complexos. Portanto, a integração desses íons em MOFs produz estruturas que podem servir como ancoradores para a remoção de OP.<sup>153</sup>

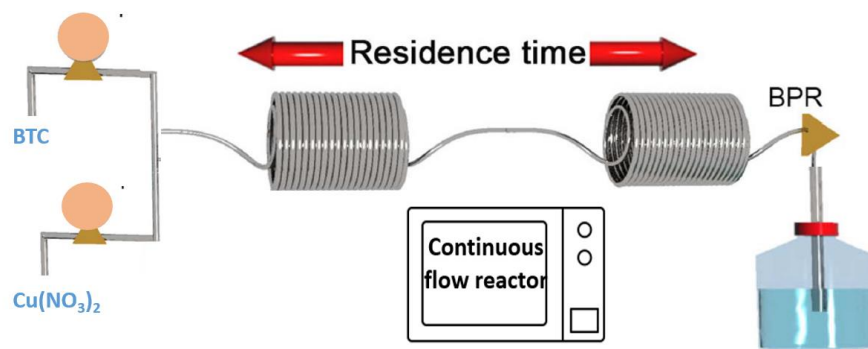
GLY é o herbicida mais usado no mundo, mas também é o mais difícil de determinar por métodos analíticos simples. Sensores e métodos que não requerem pré ou pós-derivatização, ou pré-tratamento de amostra, que são algumas das desvantagens dos métodos analíticos atuais, são altamente desejáveis. A investigação direta da presença e concentração de GLY em amostras ambientais, realizadas no local, é crucial. Por isso, métodos sensíveis, específicos, portáteis e rápidos são essenciais. A detecção de GLY usando biossensores colorimétricos e eletroquímicos já foi previamente relatada na literatura.<sup>151</sup> No entanto, esses biossensores são difíceis de preparar e manter: eles dependem de anticorpos como sondas, o que requer condições controladas para operação. Embora um trabalho relatado anteriormente na literatura mostre um sensor GLY baseado em

nanopartículas e luminescência, ele apresenta alto custo e é necessário instrumentação específica para análises por FRET (*Foster Resonance Energy Transfer*). Mais do que isso, todos os processos são inviáveis para serem utilizados no local, nas amostras ambientais. Detecção em tempo real, com baixo custo e boa sensibilidade são questões cruciais para o meio ambiente.

## 6.2 Procedimento Experimental

### 6.2.1 Síntese do MOF HKUST-1

Síntese do MOF HKUST-1: O procedimento sintético foi baseado na Referência 154. Os reagentes utilizados para síntese do MOF  $\text{Cu}_3(\text{btc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  foram  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  e ácido benzeno-tricarboxílico (btc). Etanol e água desionizada foram utilizados como solventes. Na reação,  $0.1 \text{ mol.L}^{-1}$   $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  e  $0.24 \text{ mol.L}^{-1}$  btc em etanol foram misturados sob condição de fluxo contínuo em um reator tubular aquecido. A síntese foi conduzida em dois reatores acoplados (9 mL cada ) a  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ ; a taxa de fluxo usada foi de  $1.0 \text{ mL.min}^{-1}$ , fornecendo um tempo de residência de 20 minutos. O material obtido foi lavado duas vezes com etanol e seco á vácuo por  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 8 h. Rendimento: 85%. A ilustração do procedimento está mostrada na Figura 30.



**Figura 30.** (a) Esquema, (b) Fotografia do processo de reação por fluxo contínuo para síntese do MOF HKUST-1.<sup>145</sup>

### 6.2.3 Síntese do MOF IRMOF-3 (Zn)

A síntese do MOF  $\text{Zn}_4\text{O}(\text{H}_2\text{N-BDC})_3\text{O}$  foi realizada a partir da adição de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (6 mmol) e o ligante  $\text{NH}_2\text{-BDC}$  (2 mmol) que foram dissolvidos em 50 mL de DMF à temperatura ambiente. A solução obtida foi aquecida a  $100^\circ\text{C}$  por 18 h. Os cristais obtidos foram lavados com DMF (cinco vezes), clorofórmio (cinco vezes) e depois imersos em clorofórmio durante a noite para remover o excesso de DMF do IRMOF-3.<sup>145</sup>

### 6.2.4 Procedimento geral para preparação de betadicetonas.

Em um balão volumétrico de 100 mL contendo dibenzoilmetano (DBM) (11 mg,  $5 \cdot 10^{-4}$  M) foi adicionado excesso de metanol até a total dissolução total do

precipitado (50% do volume). Posteriormente, água deionizada em pH 10 foi adicionada lentamente a solução. Uma solução translúcida foi obtida.

#### **6.2.5 Procedimento geral para preparação do Eu(EDTA)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> (A1).**

Em um balão volumétrico de 100 mL, contendo Eu<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (20 mL, 10<sup>-3</sup> M) foi adicionado solução de EDTA (20 mL, 10<sup>-3</sup> M) e completado volume com água desionizada. A mistura foi deixada sob agitação por 15 min em agitador magnético.

#### **6.2.6 Procedimento geral para preparação do Eu(EDTA)(H<sub>2</sub>O)(dbm) (A2).**

Em um balão volumétrico de 100 mL, contendo 20 mL de A1, foi adicionado 60 mL de água desionizada em pH 10 (NaOH). Posteriormente, foi adicionada lentamente solução de DBM (10 mL, 5.10<sup>-4</sup> M) e completado volume total. A mistura foi deixada sob agitação por 20 min em agitador magnético.

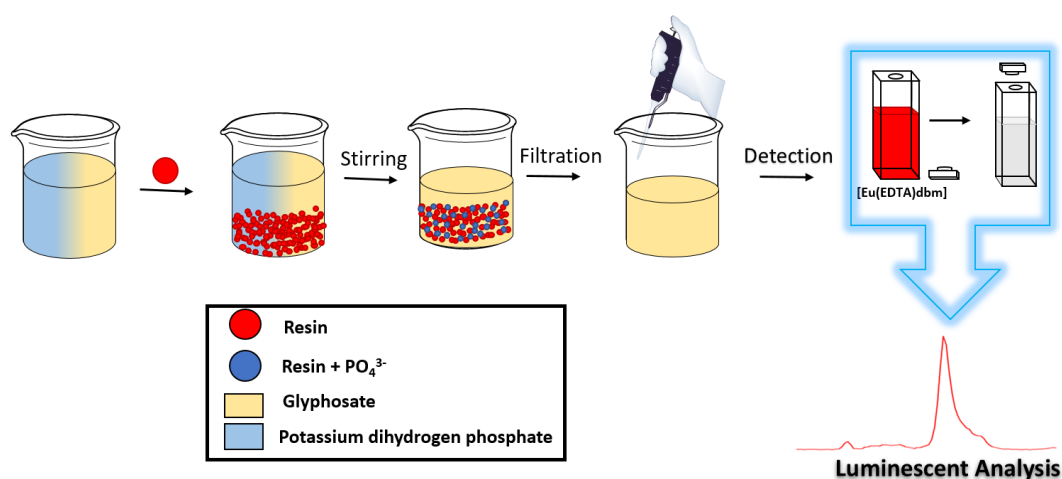
### **6.3 Resultados obtidos e Discussão**

Compostos onde o GLY está ligado a terras raras já foram relatados na literatura previamente. Eles apresentam baixa intensidade de emissão devido aos processos de relaxação de multifonons, que efetivamente extinguem a emissão do európio do nível excitado <sup>5</sup>D<sub>0</sub> (*quenching*). O modo vibracional OH de alta energia promove o relaxamento não radiativo. Por esse motivo, os espectros de emissão são quase indetectáveis à temperatura ambiente. Desta forma, detectar GLY na água usando o complexo simples Eu-GLY é praticamente impossível. A detecção só é possível se houver *quenching* de luminescência do complexo solúvel em água de Eu<sup>3+</sup> pela adição de GLY.

Os sistemas solúveis em água, como a solução do complexo Eu-EDTA, exibem emissão vermelha muito fraca após excitação com radiação UV. A ausência de grupos aromáticos cromóforos na estrutura do ligante EDTA e a

coordenação das moléculas de água aos íons  $\text{Eu}^{3+}$  desempenham um papel vital neste comportamento espectroscópico. Por outro lado, a adição de um ligante  $\beta$ -dicetonato à solução do complexo  $\text{Eu-EDTA}$  provoca uma forte luminescência vermelha. A sensibilização por luminescência neste complexo ocorre pelo mecanismo conhecido por efeito de antena. Esta transferência intramolecular de energia do ligante para o metal é fortemente dependente da posição relativa de energia do tripleto (T1) do ligante  $\beta$ -dicetonato e dos níveis de energia do íon acceptor  $\text{Ln}^{3+}$ .<sup>145</sup>

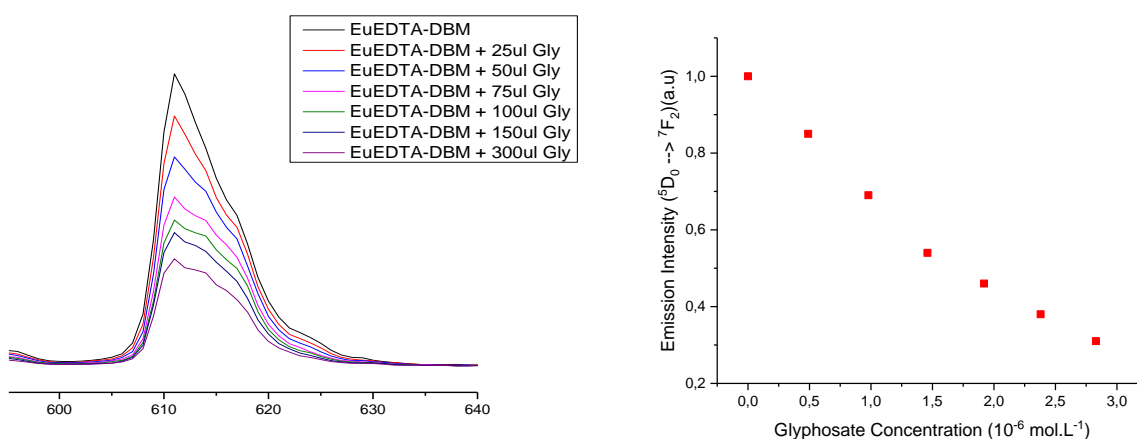
Realizamos o estudo de fotoluminescência do complexo  $[\text{Eu}(\text{EDTA})(\text{dbm})]$  em solução aquosa. Após excitação em 350 nm, a solução aquosa do complexo exibe uma emissão vermelha típica de compostos contendo  $\text{Eu}^{3+}$ . As bandas finas de emissão em 580, 590 e 615 nm podem ser atribuídas, respectivamente, às transições  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ ,  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  e  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  dos íons  $\text{Eu}^{3+}$ . Para investigar como o complexo se comporta durante a detecção de traços de GLY, realizamos titulações baseadas em luminescência com adição acumulativa da solução GLY propiciando o *quenching* da emissão do complexo  $[\text{Eu}(\text{EDTA})(\text{dbm})]$ .



**Figura 31.** Ilustração do processo usado para detectar o herbicida glifosato em meio aquoso. Detecção baseada no complexo luminescente  $[\text{Eu}(\text{EDTA})\text{dbm}]$ . O pH foi controlado em 9 durante o procedimento.<sup>145</sup>

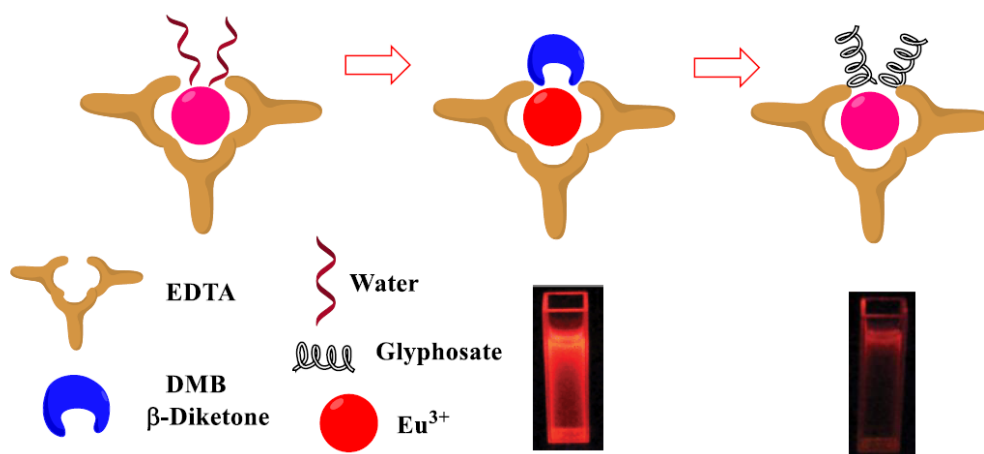
Os íons fosfatos devem ser removidos previamente para evitar interferência na análise de luminescência. Empregamos uma resina de troca iônica carregada negativamente contendo íons  $\text{OH}^-$ , conhecida como IRA-400-OH, para remover todos os ânions inorgânicos, como  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ . Esta resina de troca iônica, especificamente, não interage com GLY, Figura 31. A mudança correspondente na intensidade de luminescência após a adição de GLY, é mostrada na Figura 32. A emissão vermelha perde gradualmente sua intensidade (monitorada em 615 nm, transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ).

Para concentrações entre  $10^{-7}$  e  $10^{-5}$  mol.L $^{-1}$ , um decaimento linear é observado, e a melhor linearidade é ( $Y = 0,96 (\pm 0,03) + (-0,25 (\pm 0,01) \cdot X$ )), Figura 32(b). O limite de detecção ( $\text{LOD} = 3S / \sigma$ ) é  $3,6 \cdot 10^{-7}$  mol/L ( $< 0,1$  ppm, sendo que o USA-EPA considera o limite máximo do contaminante GLY como 0,7 ppm). Por meio da curva de calibração mostrada no gráfico da Figura 32(b), as concentrações de GLY podem ser determinadas quantitativamente na água de rios, lagos, águas potáveis, após o pré-tratamento descrito anteriormente. Se a concentração do herbicida na água for maior do que o esperado, diluições conhecidas podem ser feitas e a intensidade da luminescência permanecerá dentro da faixa linear. Quando a concentração é menor que a esperada, a concentração ideal pode ser alcançada pela evaporação da água.



**Figura 32.** a) Espectro de emissão do [Eu(EDTA)dbm],  $5 \cdot 10^{-5}$  mol/L (volume inicial 2,50 mL), em água após adição consecutiva de glifosato,  $5 \cdot 10^{-5}$  mol / L ( $\lambda_{\text{ex}} = 350$  nm); b) Diminuição da intensidade da emissão do complexo em função da concentração de GLY.<sup>145</sup>

Quando um grupo aniônico fosfato substitui uma molécula de água coordenada, a resposta fotofísica que acompanha o evento é o aumento da intensidade de luminescência, devido a remoção dos osciladores de extinção O-H. Em contraste, quando o fosfato substitui a molécula dbm, como esperado, a intensidade da luminescência diminui. O  $\beta$ -dicetonato, dbm, interage mais fortemente com o  $\text{Eu}^{3+}$  do que com as moléculas de água. O dbm se liga ao íon central, tornando o complexo luminescente devido ao efeito antena. A adição subsequente de GLY reduz a intensidade da luminescência a cada adição. Isso ocorre porque o grupo fosfato presente na molécula de glifosato remove as moléculas de dbm que estão ligadas ao  $\text{Eu}^{3+}$ . Dado que GLY não contribui para o efeito antena, a luminescência diminui, como mostrado na Figura 33.

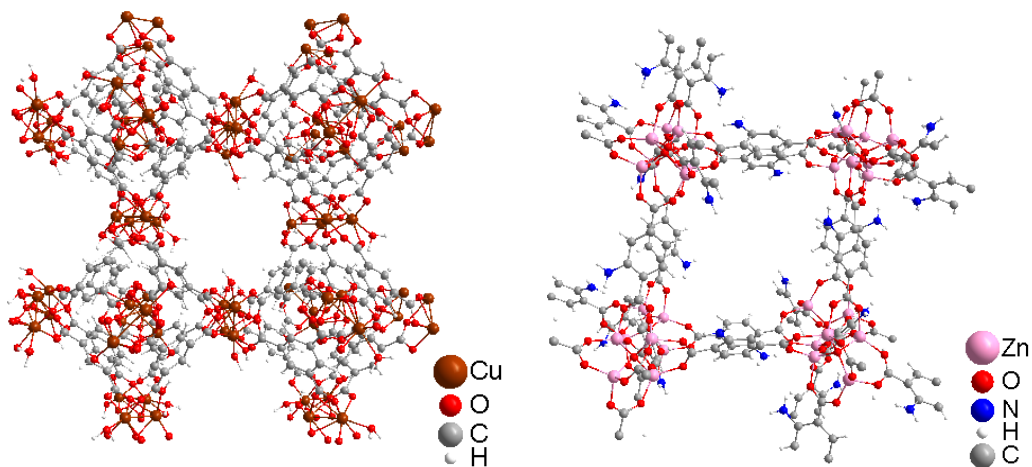


**Figura 33.** Ilustração esquemática do processo de *quenching* para detectar GLY na água com base em um complexo luminescente.<sup>145</sup>

Sintetizamos o MOF HKUST-1 altamente cristalino ( $[(\text{Cu}_3(\text{btc})_2)]_n$ ) por um método de fluxo contínuo modificado. O produto final foi confirmado pelos padrões de PXRD. O material sintetizado exibe a típica estrutura cúbica compactada de acordo com a literatura.

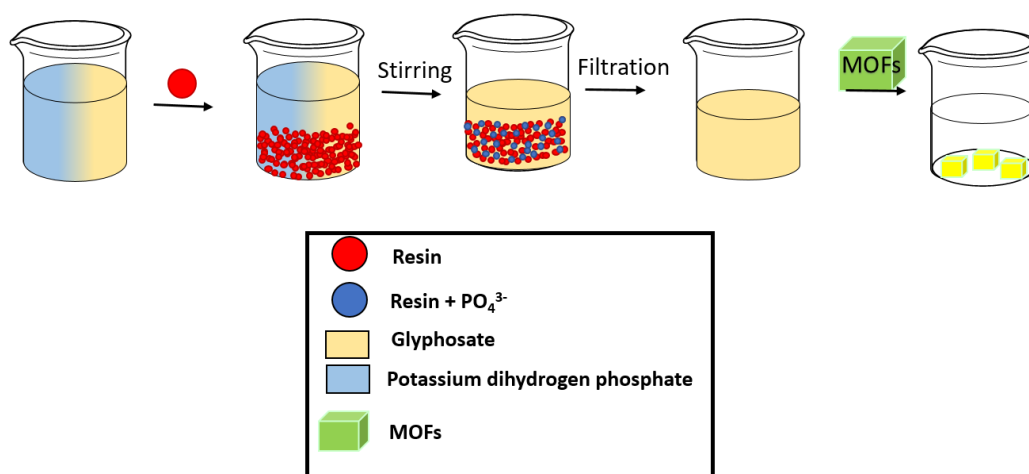
Os MOFs podem ser facilmente funcionalizados e personalizados pela seleção de diferentes ligantes. No caso específico do IRMOF-3, grupos funcionais amina aumentam a adsorção de fosfato. Com base nos pontos apresentados na

introdução deste estudo e considerando a dificuldade em encontrar materiais de adsorção de pesticidas seletivos e de baixo custo, decidimos usar os MOFs HKUST-1 e IRMOF-3, cujas estruturas estão representadas na Figura 34.



**Figura 34.** Estrutura dos MOFs (a) HKUST-1  $[(Cu_3(btc)_2)_n]$  e (b) IRMOF-3  $Zn_4O(bdc-NH_2)_3]_n$ . Átomos de oxigênio estão representados em vermelho, carbono em cinza, metais na terceira cor.<sup>145</sup>

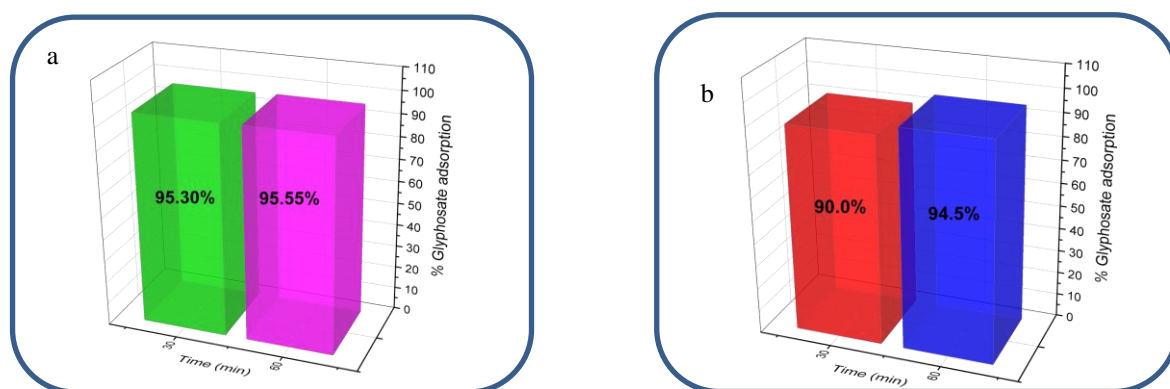
O procedimento inicial para adsorção de GLY por MOFs seguiu a mesma condição usada na detecção. A resina IRA-400-OH foi utilizada para remover pequenos íons da solução (neste caso fosfato) antes do contato com o MOF. Este pré-tratamento é importante para melhorar a atividade do MOF para adsorção de GLY, como mostrado na Figura 35.



**Figura 35.** Ilustração do processo utilizado para adsorver o herbicida GLY em água. Adsorção com os MOFs HKUST-1 e IRMOF-3.<sup>145</sup>



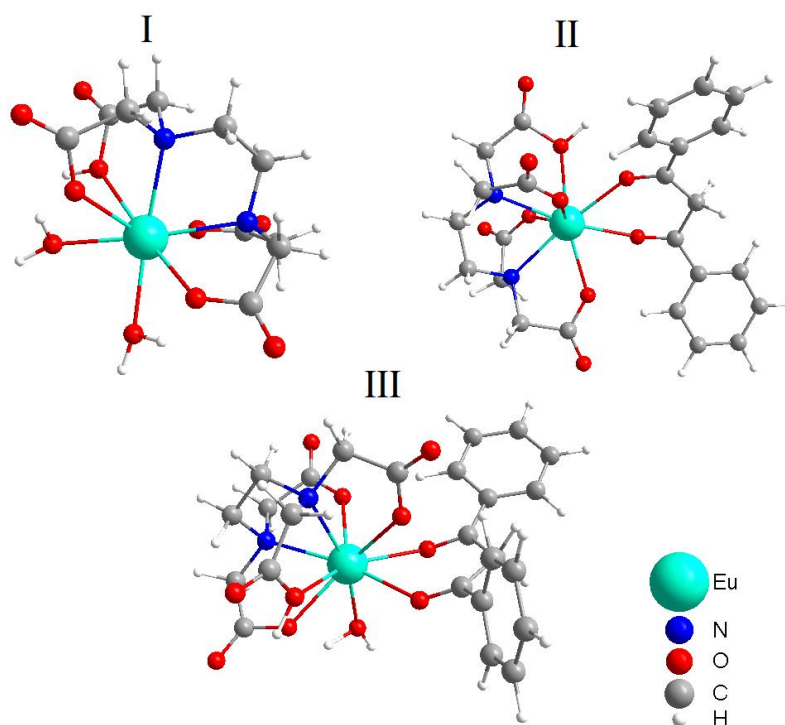
Ambos os MOFs HKUST-1 e IRMOF-3 forneceram bons resultados de adsorção, conforme indicado na Figura 36. A adsorção de GLY nos MOFs pode ser explicada pelas interações de ligação de hidrogênio  $N \cdots H \cdots O = C$  entre o GLY e ambos HKUST-1 e IRMOF-3.<sup>155</sup> A interação direta entre GLY e os centros de metal também foi considerada na literatura, como já mencionado. Realizamos experimentos tentando remover o GLY dos MOFs, tratando-os em diversos valores de pH (1 a 10). Em valores de pH extremamente baixos e altos, 1 e 10, respectivamente, os MOFs foram totalmente destruídos. Para analisar os MOFs-GLY tratados com ácidos e bases no intervalo de pH entre 3-8, realizamos experimentos de RMN. Os resultados indicaram que o GLY não era removido em nenhum destes valores de pH.



**Figure 36.** Rendimento de adsorção do GLY em água pelos MOFs (a) HKUST-1 e (b) IRMOF-3.

Analisamos o complexo inicial por métodos teóricos para identificar a estrutura mais provável com base nos dados luminescentes experimentais. Para tanto, supomos três estruturas possíveis para o sistema inicial:  $[Eu(EDTA) \cdot 2H_2O]$  - sistema I,  $[Eu(EDTA) \cdot dbm]$  - Sistema II, e  $[Eu(EDTA) \cdot dbm \cdot H_2O]$  - sistema III, conforme mostrado na Figura 37. Para elucidar a estrutura do sistema inicial, comparamos os parâmetros de intensidade experimental com os parâmetros de intensidade teóricos. Os parâmetros de intensidade ou parâmetros de Judd-Ofelt

descrevem a interação entre o lantanídeo e os átomos do ligante. O parâmetro  $\Omega_2$  está associado à transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  e indica o grau de covalência das ligações envolvendo o íon  $\text{Eu}^{3+}$ , além de fornecer informações sobre a simetria em torno do íon lantanídeo. O parâmetro  $\Omega_4$  está associado à transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$  e está relacionado aos efeitos de longo alcance e também à simetria local, refletindo a rigidez do ambiente químico em torno do íon  $\text{Eu}^{3+}$ . Todos os cálculos foram realizados no programa LUMPAC.



**Figura 37.** Possíveis estruturas para o complexo inicial, onde I representa  $[\text{Eu}(\text{EDTA}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ , II  $[\text{Eu}(\text{EDTA}) \cdot \text{dbm}]$ , e III  $[\text{Eu}(\text{EDTA}) \cdot \text{dbm} \cdot \text{H}_2\text{O}]$ .<sup>145</sup>

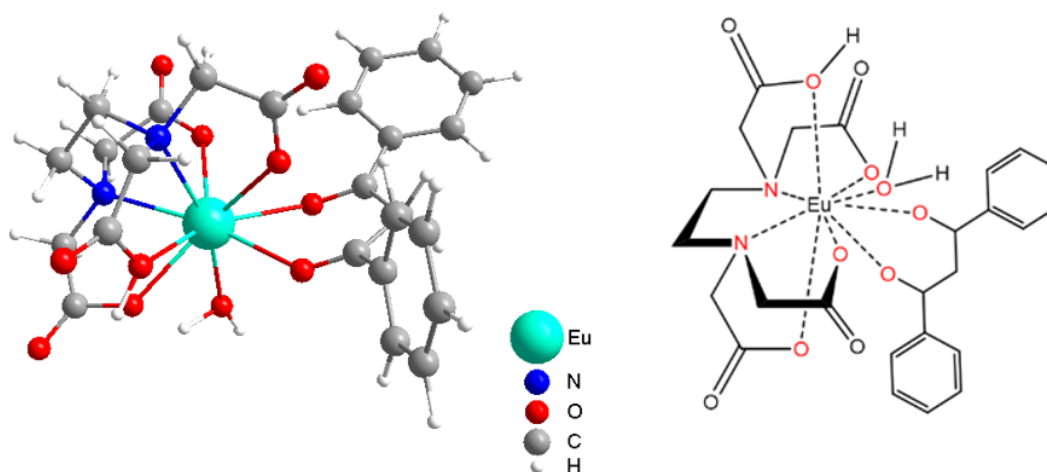
Como pode ser visto na Tabela 7, o parâmetro  $\Omega_2$  é muito bem descrito para os três sistemas. Em comparação com o valor experimental, os erros percentuais são baixos: 0,40, 0,60 e 0,07% para os sistemas I, II e III, respectivamente. O mesmo não é verdade para o parâmetro  $\Omega_4$ . Os sistemas I e II apresentam erros percentuais muito altos (30 e 43%, aproximadamente), enquanto  $\Omega_4$  descreve o sistema III muito bem. Portanto, os melhores ajustes para os parâmetros obtidos experimentalmente são os parâmetros teóricos obtidos para o sistema III. Este

sistema é representado pela estrutura que consiste no íon  $\text{Eu}^{3+}$  coordenado com EDTA,  $\text{H}_2\text{O}$  e dbm, com o número de coordenação 9, mostrado na Figura 38.

**Tabela 7.** Parâmetros experimentais e teóricos de intensidade dos sistemas iniciais, bem como seus erros percentuais.

Sistemas	$\Omega_2$ ( $\text{cm}^{-2}$ )*	$\Omega_4$ ( $\text{cm}^{-2}$ )*
Experimental	15.13	2.36
Sistema I	15.19 0.40%	1.67 29.24%
Sistema II	15.22 0.60%	1.35 42.80%
Sistema III	15.14 0.07%	2.36 0.0%

\*  $10^{-20} \text{ cm}^2$ .



**Figura 38.** Estrutura que melhor representa o sistema inicial  $[\text{Eu}(\text{EDTA})\cdot\text{dbm}\cdot\text{H}_2\text{O}]$ .

A Tabela 8 lista os valores teóricos e experimentais obtidos das taxas de emissão radiativa e não radiativa, bem como a eficiência quântica e rendimento para o sistema III. A taxa radiativa experimental ( $A_{\text{rad}} = 560 \text{ s}^{-1}$ ), a taxa não

radiativa experimental ( $A_{\text{nrad}} = 7453 \text{ s}^{-1}$ ) e o curto tempo de vida  $\tau$  de 0,12 ms podem ser associados aos canais de decaimento não radiativos que controlam o processo de relaxamento e decorrem do acoplamento vibrônico dos osciladores OH das moléculas de água coordenadas com  $\text{Eu}^{3+}$ .

O valor  $\Omega_2$  é alto, indicando um maior grau de covalência na ligação de coordenação metal-ligante e que um ambiente químico fortemente polarizado está envolvido no ambiente de íon lantanídeo. O parâmetro  $\Omega_4$  é menos sensível à esfera de coordenação do que  $\Omega_2$ . No entanto, seu valor reflete a rigidez do ambiente químico em torno do  $\text{Eu}^{3+}$ . O complexo luminescente inicial tem um valor de  $\Omega_4$  baixo, indicando uma rigidez considerável, associada ao complexo. De acordo com Legendziewicz,<sup>156</sup> para o complexo monocristalino  $\text{Eu}_2(\text{gly})_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{ClO})_4$ , os espectros de emissão são quase indetectáveis à temperatura ambiente. O complexo apresenta baixas intensidades de emissão causadas por processos de relaxação multifotônica. Com base nisso, não podemos determinar a estrutura por meio dos espectros de emissão do complexo solúvel quando GLY é adicionado. Após a adição de GLY, a intensidade da luminescência diminui. O GLY provavelmente substitui as moléculas de dbm, mas, como os espectros de Eu-GLY não são detectáveis e há um equilíbrio entre as formas de Eu-DBM e Eu-GLY, definir a estrutura final é praticamente impossível.

**Tabela 8.** Parâmetros teóricos e experimentais de intensidade  $\Omega_2$  e  $\Omega_4$ , taxas de decaimento radiativo ( $A_{\text{rad}}$ ) e não radiativo ( $A_{\text{nrad}}$ ) e eficiência quântica ( $\eta$ ) e rendimento quântico ( $q$ ) para o sistema iniciado.

Sistema	Tripleto	R <sub>L</sub>	Singleto	R <sub>L</sub>	$\Omega_2^*$	$\Omega_4^*$	$\Omega_6^*$	$A_{\text{rad}}$	$A_{\text{nrad}}$	$\tau$	$\eta$	$q$
	(cm <sup>-1</sup> )	(TRIPLETO) (Å)	(cm <sup>-1</sup> )	(SINGLETO) (Å)	(cm <sup>-2</sup> )	(cm <sup>-2</sup> )	(cm <sup>-2</sup> )	(s <sup>-1</sup> )	(s <sup>-1</sup> )	(ms)	(%)	(%)
Experimental	--	--	--	--	15.13	2.36	--	560.12	7452.70	0.1248	6.99	--
Sistema III	22385.9	5.8299	38857.5	5.7788	15.14	2.36	0.07	539.35	7473.47	0.1248	6.73	6.66

\*  $10^{-20} \text{ cm}^2$ .

Desta forma, elaboramos um método viável e fácil de adsorver um herbicida potencialmente nocivo à saúde humana, fauna e flora, utilizando o MOF HKUST-1 à base de íons de cobre, sintetizado por fluxo contínuo e o IRMOF-3 baseado em íons de zinco. Além disso, mostramos ser possível a utilização de um complexo luminescente baseado em íons  $\text{Eu}^{3+}$  e moléculas de dbm para quantificar este herbicida. O desenvolvimento de métodos econômicos que possam adsorver e quantificar o herbicida na água é um dos maiores desafios que temos no mundo hoje. Os resultados do presente estudo são muito relevantes e importantes pois oferecem uma maneira simples e eficaz de detectar e remover o GLY da água. Embora os experimentos de detecção tenham sido feitos em um espectrofluorímetro caro (Horiba-SPEX), eles podem ser feitos em um equipamento portátil de baixo custo. O método pode ser aplicado em todos os países que utilizam esse herbicida e, conseqüentemente, precisam tratar seus efluentes agrícolas.

## 7. Conclusões

Durante o doutorado, pude aprender e avançar em um tema novo, explorado pela primeira vez no nosso laboratório, as LOFs. Conseguimos sintetizar LOFs por variados métodos, como por precipitação direta, solvotérmico, micro-ondas e fluxo contínuo. Caracterizamos as LOFs e MOFs utilizando as técnicas convencionais, como Raios-X em pó, Raios-X de monocristal (colaboração com Prof. Richard Walton, U. Warwick), infravermelho, análises térmicas, luminescência e ressonância magnética nuclear. Nesta última, realizamos um avanço significativo, determinando os ligantes presentes nestes compostos paramagnéticos, utilizando uma resina de troca iônica. Com isso, MOFs e LOFs, que não se cristalizam como monocristais, podem ter seus ligantes determinados. Considerando que as sínteses destas estruturas, são comumente realizadas em temperaturas elevadas, determinar se os ligantes permaneceram intactos, é

altamente relevante. Além disso, com esta nova técnica, podemos determinar as extensões de pós modificações em MOFs, quantitativamente, de forma inédita na literatura. Por estes resultados, publicamos o artigo intitulado “*Ion-exchange resin as a new tool for characterisation of coordination compounds and MOFs by NMR spectroscopy*”, na revista *Chemical Communications*, RSC.

Com o conhecimento de sínteses de MOFs, conseguimos sintetizar uma LOF luminescente de  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $[\text{Eu}(\text{ptc})\cdot 3\text{H}_2\text{O}]_n$ . Como não obtemos monocristal, desenvolvemos em colaboração com Prof. Ricardo O. Freire (U. Federal de Sergipe), métodos teóricos para caracterização estrutural. Com base na estrutura encontrada e nos dados luminescentes experimentais e teóricos, conseguimos calcular os parâmetros de intensidade  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$ ,  $\Omega_6$ , taxas de decaimento radiativo e não radiativo,  $A_{\text{rad}}$  e  $A_{\text{nrad}}$ , respectivamente e taxa de transferência e retro transferência de energia. Com estes resultados publicamos o artigo intitulado “*Experimental and theoretical study of isorecticular lanthanoid organic framework (LOF): Structure and Luminescence*” na revista *Luminescence*, Elsevier.

Com os conhecimentos acumulados em luminescência de terras raras, desenvolvemos um sensor para o pesticida glifosato, baseado no complexo de  $\text{Eu}^{3+}$ , EDTA e dibenzoilmetano (dbm) solúvel em água. Este complexo luminescente, quando em presença de GLY, tem sua intensidade de emissão diminuída, processo conhecido por *quenching* de emissão. Isso ocorre, pois o GLY desloca o grupo dbm do complexo, responsável pela transferência de energia (efeito antena), para o íon  $\text{Eu}^{3+}$ . Com isso, conseguimos detectar GLY em água na faixa de concentração entre  $5 \cdot 10^{-7}$  e  $10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>. Ainda neste trabalho utilizamos dois MOFs, previamente conhecidos na literatura, IRMOF-3 e HKUST-1, para adsorver este pesticida da água. A síntese do MOF HKUST-1 foi realizada em fluxo contínuo, em colaboração com Prof. Kleber T. de Oliveira (UFSCar). Publicamos o trabalho intitulado “*Experimental and Theoretical Studies of Glyphosate Detection in Water by an Europium Luminescent Complex and Effective Adsorption by HKUST-1 and IRMOF-3*”, na Revista *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, ACS.

Por fim, elaboramos dois trabalhos de revisão sobre terras raras e LOFs e publicamos na Revista Química Nova, intitulados “Terras raras: Tabela periódica, descobrimento, exploração no Brasil e aplicações” e “Os Lantanídeos nas redes metalorgânicas: Uma nova classe de materiais porosos”.

## 8. Referências

1. de Sousa Filho, P. C.; Serra, O. A.; “Terras raras no brasil: histórico, produção e perspectivas *Quim. Nova* 2014, 37, 753.
2. Sastri, V. R.; Bünzli, J.-C. G.; Rao, V. R.; Rayudu, G. V. S.; Perumareddi, J. R.; *Modern Aspects of Rare Earth and their Complexes*, Elsevier: Amsterdam, 2003.
3. Saez-Puche, R.; Caro, P. (Eds.); *Rare Earths*, Editorial Complutense: Madrid, 1998.
4. Cotton, S.; *Lanthanide and Actinide Chemistry*, Wiley: Chichester, 2006.
5. Abrão, A.; *Química e Tecnologia das Terras-Raras*, CETEM/CNPq: Rio de Janeiro, 1994.
6. Castor, S. B.; Hedrik, J. B. Em *Industrial Minerals and Rocks: Commodities, Markets, and Uses*; Kogel, J. E., Trivedi, N. C., Barker, M. J., eds.; Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. (SME): Littleton, 2006, Cap. 58.
7. [https://en.wikipedia.org/wiki/Abundance\\_of\\_elements\\_in\\_Earth%27s\\_crust](https://en.wikipedia.org/wiki/Abundance_of_elements_in_Earth%27s_crust)  
Acessado em outubro de 2020
8. Hutton, A. T.; Connelly, N. G.; Hartshorn, R. M.; Damhus, T.; “Nomenclatura de Química Inorgânica” - Recomendações da IUPAC de 2005 (tradução da versão original em inglês produzida pela divisão de Nomenclatura Química e Representação de estruturas em colaboração com a Divisão de Química Inorgânica

da IUPAC. Tradutores: Faria, R. B.; Serra, O. A.; Cardoso, J.; Costa, J. A. L.; Garcia, M. H.; Henriques, R. T.; Herold, B. J.; Magalhães, M. C. F.; Marçalo, J.; Pellegrino, O.); Sociedade Portuguesa de Química: Lisboa, 2017 (ISBN 978-989-8481-59-7).

9. Serra, O. A.; Lima, J. F.; de Sousa Filho, P. C.; “A Luz e as Terras Raras.” *Rev. Virtual Quim.* 2015, 7, 242.

10. Sousa Filho, P.C.; Galaço, A.R.B.S.; Serra, O.A.; “Terras raras: tabela periódica, descobrimento, exploração no Bbrasil e aplicações.” *Quím. Nova* 2019, 42, 1208.

11. Thyssen, P.; Binnemans, K. Em *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*; Gschneider Jr., K. A., Bünzli, J.-C. G., Pecharsky, V. K., eds.; Elsevier: Amsterdam, 2011, Chap. 248.

12. Gschneidner Jr., K. A., Capellen, J., eds.; “1787-1987: Two hundred years of Rare Earths.” *Rare-earth Information Center/North-Holland: Ames/ Amsterdam*, 1987.

13. Spedding, F. H.; Voigt, A. F.; Gladrow, E. M.; Sleight N. R.; “The separation of rare earths by ion exchange: 2. Neodymium and Praseodymium.” *J. Am.Chem. Soc.* 1947, 69, 2777.

14. Spedding, F. H.; Voigt, A. F.; Gladrow, E. M.; Sleight N. R.; Powell, J. E.; Wright, J. M.; Butler, T. A.; Figard, P.; “The separation of rare earths by ion exchange: 1. Cerium and Yttrium” *J. Am. Chem. Soc.* 1947, 69, 2786.

15. Spedding, F. H.; Fulmer, E. I.; Butler, T. A.; Gladrow, E. M.; Gobush, M.; Porter, P. E.; Powell, J. E.; Wright, J. M.; “The separation of rare earths by ion exchange. III pilot plant scale separations.” *J. Am. Chem. Soc.* 1947, 69, 2812.



16. Shannon, R.D. “Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances In Halides and Chalcogenides”. *Acta. Cryst.*, 1976, A32, 751.
17. Bünzli, J.-C. G.; André, N.; Elhabiri, M.; Muller, G.; Piguet, C.; “Trivalent lanthanide ions: versatile coordination centers with unique spectroscopic and magnetic properties” *J. Alloys Compd.* 2000, 303–304, 66.
18. Cotton, S.; *Lanthanide and Actinide Chemistry*; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, 2006.
19. Bünzli, J.-C. G.; Eliseeva, S.V. In *Lanthanide Luminescence: Photophysical, Analytical and Biological Aspects*; Hänninen, P., Härmä, H., eds.; Springer, 2010; pp. 1–45.
20. Judd, B.R.; “Optical absorption intensities of rare-earth ions.” *Phys. Rev.* 1962, 127, 750.
21. Ofelt, G. S.; “Intensities of crystal spectra of rare-earth ions” *J. Chem. Phys.* 1962, 37, 511.
22. <https://iupac.org/what-we-do/periodic-table-of-elements/> Acessado em outubro de 2020.
23. Bünzli, J.-C. G.; Choppin, G. R. *Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences*. Elsevier: Amsterdam, 1989.
24. Eliseeva, S.V.; Bünzli, J.-C. G.; “Rare earths: jewels for functional materials of the future” *N. J. Chem.* 2011, 35, 1165.
25. Huang, X.; Han, S.; Huang, W.; Liu, X.; “Enhancing solar cell efficiency: the search for luminescent materials as spectral converters.” *Chem. Soc. Rev.* 2013, 42, 173.

26. Guanming, Q.; Xikum, L.; Tai, Q.; Haitao, Z.; Honghao, Y.; Ruiting, A. 281 “Application of Rare Earths in Advanced Ceramic Materials” J. Rare Earths. 2007, 25, 281.
27. Jüstel, T.; Möller, S.; Winlker, H.; Adam, W. Em Ullmanns’s Encyclopedia of Industrial Chemistry, John Wiley & Sons: Weinheim, 2012.
28. Höpfe, H. A.; Henning A. “Recent Developments in the Field of Inorganic Phosphors.” Angew. Chem., Int. Ed. 2009, 48, 3572.
29. <https://www.thetruthaboutcars.com/2009/07/editorial-the-truth-about-rare-earths-and-hybrids/> Acessado em outubro de 2020.
30. Tanaka, T.; Kuzuhara, M.; Watada, M.; Oshitani, M.; “Magnetic properties of a Tb<sub>5</sub>Sn<sub>3</sub> single crystal.” J. Alloys Compd. 2006, 323, 408.
31. Nieto, A.; Guelly, K.; Kleit, A.; “Addressing criticality for rare earth elements in petroleum refining: The key supply factors approach.” Resour. Policy 2013, 38, 496.
32. de Sousa Filho, P. C.; Gomes, L. F.; de Oliveira, K. T.; Neri, C. R.; Serra, O. A.; “Amphiphilic cerium(III) beta-diketonate as a catalyst for reducing diesel/biodiesel soot emissions” Appl. Catal., A 2009, 360, 210.
33. Nascimento, L. F.; Martins, R. F.; Silva, R. F.; de Sousa Filho, P. C.; Serra, O. A.; “Ru-doped ceria-zirconia mixed oxides catalyze soot combustion.” React. Kinet. Mech. Catal. 2014, 111, 149.
34. Nascimento, L. F.; de Sousa Filho, P. C.; Lima, J. F.; Serra, O. A.; “Kinetic Parameters of Soot Oxidation Catalyzed by Nanosized ZnO-CeO<sub>2</sub> Solids.” J. Braz. Chem. Soc. 2015, 26, 1315.
35. <https://roskill.com/market-report/rare-earths/>, acessado em outubro de 2020.

36. Balaram, V. "Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact." *Geosci. Front.* 2019, *10*, 1285.
37. Binnemans, K.; Jones, P. T.; Blanpain, B.; van Gerven, T.; Yang, Y.; Walton, A.; Buchert, M.; Recycling of rare earths: a critical review *J. Clean. Prod.* 2013, *51*, 1.
38. Tan, Q.; Li, J.; Zeng, X.; " Rare Earth Elements Recovery from Waste Fluorescent Lamps: A Review." *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 2015, *45*, 749.
39. Lemos, S. C. S.; Ferrari, J. L.; Gomes, E. O.; Andres, J.; Gracia, L.; Sorribes, I.; Lima, R. C.; "Rare Earth Elements Recovery from Waste Fluorescent Lamps: A Review." *Inorg. Chem.* 2019, *58*, 11738.
40. Ullah, S.; Ferreira-Neto, E. P.; Hazra, C.; Parveen, R.; Rojas-Mantilla, H. D.; Calegario, M. L.; Serge-Correales, Y. E.; Rodrigues-Filho, U. P.; Ribeiro, S. J. L.; "Broad spectrum photocatalytic system based on BiVO<sub>4</sub> and NaYbF<sub>4</sub>:Tm<sup>3+</sup> upconversion particles for environmental remediation under UV-vis-NIR illumination *Appl. Catal., B* 2019, *243*, 121.
41. Carlos, L.D.; Ferreira, R.A.S.; Bermudez, V.Z.; Ribeiro, S.J.L. "Lanthanide-Containing Light-Emitting Organic–Inorganic Hybrids: A Bet on the Future". *Adv. Mat.* 2009, *21*, 509.
42. Gurgel, G. M.; Lovisa, L. X.; Pereira, L. M.; Motta, F. V.; Li, M. S.; Longo, E., Paskocimas, C. A., Bomio, M. R. D.; "Photoluminescence properties of (Eu, Tb, Tm) co-doped PbMoO<sub>4</sub> obtained by sonochemical synthesis." *J. Alloys Compd.* 2017, *700*, 130.
43. Bim, L. F. B.; Stucchi, E. B., Cebim, M. A.; "A new overview on rare earth diphenylphosphinates: Europium characteristic luminescence of low dimensional nanostructured materials *J. Lumin.* 2018, *203*, 105.

44. van Loy, S.; Binnemans, K.; van Gerven, T.; “Mechanochemical-Assisted Leaching of Lamp Phosphors: A Green Engineering Approach for Rare-Earth Recovery.” *Engineering* 2018, *4*, 398.
45. Deichmann, V. A. F.; Novo, J.B.M.; Cirpan, A.; Karasz, F. E.; Akcelrud, L.; “Photo- and electroluminescent behavior of  $\text{Eu}^{3+}$  ions in blends with poly(vinyl-carbazole)”. *J. Braz. Chem. Soc.* 2007, *18*, 330.
46. Chaudan, E.; Kim, J.; Tusseau-Nenez, S.; Goldner, P.; Malta, O. L.; Peretti, J.; Gacoin, T.; “Polarized Luminescence of Anisotropic  $\text{LaPO}_4\text{:Eu}$  Nanocrystal Polymorphs.” *J. Am. Chem. Soc.* 2018, *140*, 9512.
47. Grzyb, T.; Szczeszak, A.; Shyichuk, A.; Moura, Jr., R. T.; Carneiro Neto, A. N.; Andrzejewska, N.; Malta, O. L.; Lis, S.; “Comparative studies of structure, spectroscopic properties and intensity parameters of tetragonal rare earth vanadate nanophosphors doped with  $\text{Eu(III)}$ .” *J. Alloys Compd.* 2018, *741*, 459.
48. Machado, I. P.; Pedroso, C. C. S.; de Carvalho, J. M.; Teixeira, V. C.; Rodrigues, L. C. V.; Brito, H. F.; “A new path to design near-infrared persistent luminescence materials using  $\text{Yb}^{3+}$ -doped rare earth oxysulfides.” *Scripta Mater.* 2019, *164*, 57.
49. de Carvalho, J. M.; Pedroso, C. C. S.; Machado, I. P.; Hölsä, J.; Rodrigues, L. C. V.; Głuchowski, P.; Lastusaari, M.; Brito, H. F.; “Persistent luminescence warm-light LEDs based on Ti-doped  $\text{RE}_2\text{O}_2\text{S}$  materials prepared by rapid and energy-saving microwave-assisted synthesis.” *J. Mater. Chem. C* 2018, *6*, 8897.
50. Bispo, Jr., A. G.; Lima, S. A. M.; Lanfredi, S.; Praxedes, F. R.; Pires, A.M.; “Tunable blue-green emission and energy transfer properties in  $\text{Ba}_2\text{SiO}_4\text{:Tb}^{3+}$  obtained from sol-gel method.” *J. Lumin.* 2019, *214*, 116604.
51. Pinatti, I. M.; Pereira, P. F. S.; de Assis, M.; Longo, E.; Rosa, I. L. V.; “Rare earth doped silver tungstate for photoluminescent applications.” *J. Alloys Compd.* 2019, *771*, 433.

52. Pereira, P. F. S.; Santos, C. C.; Gouveia, A. F.; Ferrer, M. M.; Pinatti, I. M.; Botelho, G.; Sambrano, J. R.; Rosa, I. L. V.; Andrés, J.; Longo, E.; “ $\alpha$ -Ag<sub>2-2x</sub>Zn<sub>x</sub>WO<sub>4</sub> (0 ≤ x ≤ 0.25) Solid Solutions: Structure, Morphology, and Optical Properties.” *Inorg. Chem.* 2017, *56*, 7360.
53. Silva Filho, C. I.; Oliveira, A. L.; Pereira, S. C. F.; de Sá, G. F.; ; Alves Jr., S.; “Bright thermal (blackbody) emission of visible light from LnO<sub>2</sub> (Ln = Pr, Tb), photoinduced by a NIR 980 nm Laser” *Dalton Trans.* 2019, *48*, 2574.
54. Soares, J. C.; Siqueira, K. P. F.; de Sousa Filho, P. C.; Moreira, R. L.; Dias, A.; “Thermal, vibrational and optical properties of PrLuO<sub>3</sub> interlanthanides from hydrothermally-derived precursors.” *Dalton Trans.* 2017, *46*, 825.
55. Moura, A. L.; Maia, L. J. Q.; Jerez, V.; Gomes, A. S. L.; de Araújo, C.B.; “Random laser in Nd:YBO<sub>3</sub> nanocrystalline powders presenting luminescence concentration quenching.” *J. Lumin.* 2019, *214*, 116543.
56. Oliveira, M. C.; Pontes Ribeiro, R.; Gracia, L.; de Lazaro, S. R.; de Assis, M.; Oliva, M.; Rosa, I. L. V.; Gurgel, M. F. C.; Longo, E.; Andrés, J.; “Experimental and theoretical study of the energetic, morphological, and photoluminescence properties of CaZrO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>.” *CrystEngComm* 2018, *20*, 5519.
57. Joaquim, F. L. S.; Rocha, L. A.; Nascimento Jr., C. S.; Esbenschade, J.; Schiavon, M. A.; Ferrari, J. L.; “In situ temperature effect on spectral downshifting emission on Er<sup>3+</sup> doped-Sr<sub>2</sub>CeO<sub>4</sub> photoluminescent materials.” *J. Alloys Compd.* 2019, *774*, 694.
58. Pereira, P. F. S.; de Moura, A. P.; Nogueira, I. C.; Lima, M. V. S.; Longo, E.; de Sousa Filho, P. C.; Serra, O. A.; Nassar, E. J.; Rosa, I. L. V.; “Study of the annealing temperature effect on the structural and luminescent properties of SrWO<sub>4</sub>:Eu phosphors prepared by a non-hydrolytic sol-gel process.” *J. Alloys Compd.* 2012, *526*, 11.

59. Ferrari, J. L.; Pires, A. M.; Davolos, M. R.; “The effect of  $\text{Eu}^{3+}$  concentration on the  $\text{Y}_2\text{O}_3$  host lattice obtained from citrate precursors.” *Mater. Chem. Phys.* 2009, *113*, 587.
60. Correales, Y. E. S.; Hazra, C.; Ullah, S.; Lima, L. R.; Ribeiro, S. J. L.; “Precisely tailored shell thickness and  $\text{Ln}^{3+}$  content to produce multicolor emission from  $\text{Nd}^{3+}$ -sensitized  $\text{Gd}^{3+}$  based core/shell/shell UCNPs through bi-directional energy transfer.” *Nanoscale Adv.* 2019, *1*, 1936.
61. Monteiro, J. H. S. K.; Dutra, J. D. L.; Freire, R. O.; Formiga, A. L. B.; Mazali, I. O.; de Bettencourt-Dias, A.; Sigoli, F. A.; “Estimating the Individual Spectroscopic Properties of Three Unique Eu-III Sites in a Coordination Polymer.” *Inorg. Chem.* 2018, *57*, 15421.
62. Assunção, I. P.; Carneiro Neto, A. N.; Moura, Jr.; R. T.; Pedroso, C. C.S.; Silva, I. G. N.; Felinto, M. C. F. C.; Teotonio, E. E. S.; Malta, O. L.; Brito, H. F.; “Red-Emitting Magnetic Nanocomposites Assembled from Ag-Decorated  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  and  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ : Impact of Iron-Oxide/Silver Nanoparticles on  $\text{Eu}^{3+}$  Emission” *ChemPhysChem* 2019, *20*, 1931.
63. Cunha, C. S.; Köppen, M.; Terraschke, H.; Friedrichs, G.; Malta, O. L.; Stock, N.; Brito, H. F.; “Red-Emitting Magnetic Nanocomposites Assembled from Ag-Decorated  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  and  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ : Impact of Iron-Oxide/Silver Nanoparticles on  $\text{Eu}^{3+}$  Emission” *J. Mater. Chem. C* 2018, *6*, 12668.
64. Pires, G. P.; Costa, I. F.; Brito, H. F.; Faustino, W. M.; Teotonio, E. E. S.; “Luminescent and magnetic materials with a high content of  $\text{Eu}^{3+}$ -EDTA complexes.” *Dalton Trans.* 2016, *45*, 10960.
65. Rare Earths Coordination Chemistry, Fundamentals and Applications, Editor Chunhui Huang, Singapore, ISBN 978-0-470-82485-6.
66. de Oliveira, T. C.; Santos, H. P.; Lahoud, M. G.; Franco, D. F.; Freire, R. O.; Dutra, J. D. L.; Cuin, A.; de Lima, J. F.; Marques, L. F.; “Elucidating the energy

transfer process in mononuclear and binuclear lanthanide complexes of the anti-inflammatory drug ibuprofen: From synthesis to high luminescence emission.” *J. Lumin.* 2017, *181*, 196.

67. Adati, R. D.; Monteiro, J. H. S. K.; Cardoso, L. P.; de Oliveira, D. H.; Jafelicci, Jr., M.; Davolos, M. R.; “The Influence of Different Ammonium Cations on the Optical Properties of Tetrakis Gd<sup>III</sup> and Eu<sup>III</sup> Complexes.” *J. Braz. Chem. Soc.* 2019, *30*, 1707.

68. Scott, M. C.; de Souza, G. D.; Ciuffi, K. J.; de Faria, E. H.; Rocha, L. A.; Nassar, E. J.; “Luminescent mesoporous films containing europium III complex.” *Micropor. Mesopor.* *Mat.* 2019, *277*, 179.

69. Mutti, A. M. G.; Santos, J. A. O.; Cavalcante, D. G. S. M.; Gomes, A. S.; Job, A. E.; Pires, A. M.; Lima, S. A. M.; “Decorated silica particles with terbium complexes as luminescent biomarker for cell imaging.” *Opt. Mater.* 2019, *90*, 57.

70. Rajesh, D.; de Camargo, A. S. S.; “Nd<sup>3+</sup> doped new oxyfluoro tellurite glasses and glass ceramics containing NaYF<sub>4</sub> nano crystals-1. *J. Lumin.* 2019, *207*, 469.

71. Khan, L. U.; da Silva, G. H.; de Medeiros, A. M. Z.; Khan, Z. U.; Gidlund, M.; Brito, H. F.; Moscoso-Londoño, O.; Muraca, D.; Knobel, M.; Pérez, C. A.; Martinez, D. S. T.; “Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> Nanoparticles Concurrently Coated with Chitosan and GdOF:Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> Luminophore for Bioimaging: Toxicity Evaluation in the Zebrafish Model. *ACS Appl. Nano Mater.* 2019, *2*, 3414.

72. Dutra, J. D. L.; Bispo, T. D.; Freire, R. O.; Lanthanide organic frameworks geometry prediction accuracies of quantum chemical calculations,” *J. Comput. Chem.* 2014, *34*, 772.

73. Rodrigues, N. M.; Daniel, C. R. A.; Rodrigues, E. S. M.; da Costa, Jr.; N. B.; Gimenez, I. F.; Freire, R. O.; “Lanthanide organic frameworks geometry prediction accuracies of quantum chemical calculations.” *J. Mol. Struct.* 2019, *1184*, 310.

74. He, L.; Ji, W., Yin, Y., Sun, W.; “Study on alkali mechanical activation for recovering rare earth from waste fluorescent lamps.” *J. Rare Earths* 2018, *16*, 108.
75. Hidayah, N. N.; Abidin, A. Z.; “The evolution of mineral processing in extraction of rare earth elements using liquid-liquid extraction: A review.” *Miner. Eng.* 2018, *121*, 146.
76. Blasse, G.; Grabmaier, B. C.; *Luminescent Materials*, Springer-Verlag: Berlin, 1994.
77. Robin, A. Y.; Fromm, K. M.; “Coordination polymer networks with O- and N-donors: What they are, why and how they are made.” *Coord. Chem. Rev.* 2006, *250*, 2127.
78. Rowsell, J. L. C.; Yaghi, O. M.; “Metal–organic frameworks: a new class of porous materials”. *Microporous Mesoporous Mater.* 2004, *73*, 3.
79. Tomic, E.; “Thermal stability of coordination polymers”. *J. Appl. Polym. Sci.* 1965, *9*, 3745.
80. Galaço, A.R.B.S.; Lima, J.F.; Serra, O.A. “Os lantanídeos nas redes metalorgânicas: uma nova classe de materiais porosos”. *Quim. Nova*, 2018, *41*, 678.
81. Cook, T. R.; Zheng, Y.-R.; Stang, P. J.; “Metal–Organic Frameworks and Self-Assembled Supramolecular Coordination Complexes: Comparing and Contrasting the Design, Synthesis, and Functionality of Metal–Organic Materials”. *Chem. Rev.* 2013, *113*, 734.
82. Bünzli, J.-C. G.; “Lanthanide coordination chemistry: from old concepts to coordination polymers”. *J. Coord. Chem.* 2014, *67*, 3706.



83. Rocha, J.; Carlos, L. D.; Paz, F. a A.; Ananias, D.; “Luminescent multifunctional lanthanides-based metal–organic frameworks”. *Chem. Soc. Rev.* 2011, *40*, 926.
84. Allendorf, M. D.; Stavila, V.; “Crystal engineering, structure–function relationships, and the future of metal–organic frameworks”. *CrystEngComm* 2015, *17*, 229.
85. Howarth, A. J.; Liu, Y.; Li, P.; Li, Z.; Wang, T. C.; Hupp, J. T.; Farha, O. K.; “Chemical, thermal and mechanical stabilities of metal–organic frameworks.” *Nat. Rev. Mater.* 2016, 15018.
86. Choi, H. J.; Dincă, M.; Dailly, A.; Long, J. R.; “Hydrogen storage in water-stable metal–organic frameworks incorporating 1,3- and 1,4-benzenedipyrazolate.” *Energy Environ. Sci.* 2010, *3*, 117.
87. Galvão, A.R.B.S.; de Oliveira, K.T.; Donatoni, M.C.; Walton, R.I.; Serra, O.A.; “Ion-exchange resin as a new tool for characterisation of coordination compounds and MOFs by NMR spectroscopy” *Chem. Comm.* 2019, *55*, 8106.
88. Cui, Y.; Xu, H.; Yue, Y.; Guo, Z.; Yu, J.; Chen, Z.; Gao, J.; Yang, Y.; Qian, G.; Chen, B. “A Luminescent Mixed-Lanthanide Metal–Organic Framework Thermometer” *J. Am. Chem. Soc.* 2012, *134*, 3979.
89. Chen, B.; Wang, L.; Zapata, F.; Qian, G.; Lobkovsky, E.B. “A Luminescent Microporous Metal–Organic Framework for the Recognition and Sensing of Anions”. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, *130*, 6718.
90. Singha, D.K.; Majee, P.; Mondal, S.K.; Mahata, P. “Detection of pesticide using the large stokes shift of luminescence of a mixed lanthanide co-doped metal–organic framework”. *Polyhedron*, 2019, *158*, 277.

91. Wanderley, K. A.; Alves Júnior, S.; Paiva-Santos, C. de O. “Síntese hidrotermal assistida por micro-ondas como metodologia sintética eficiente para obtenção da rede metalorgânica  $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$ .” *Quim. Nova*, 2011, 34, 434.
92. Batten, M. P.; Rubio-Martinez, M.; Hadley, T.; Carey, K. C.; Polyzos, K. S. L. A.; Hill, M. R. “Continuous flow production of metal-organic frameworks.” *Curr. Opin. Chem. Eng.* 2015, 8, 55.
93. Li, J.-R.; Kuppler, R. J.; Zhou, H.-C. “Selective gas adsorption and separation in metal–organic frameworks.” *Chem. Soc. Rev.* 2009, 38, 1477.
94. Suescun, L.; Wang, J.; Faccio, R.; Peinado, G.; Torres, J.; Kremer, C.; Burrow, R. A. “The structure of cubic MOF  $[Ca(H_2O)_6]\{CaGd(oxydiacetate)_3\}_2 \cdot 4H_2O$ . A comparison between structural models obtained from Rietveld refinement of conventional and synchrotron X-ray powder diffraction data and standard refinement of single-crystal X-ray diffraction data.” *Powder Diffr.* 2012, 27, 232.
95. Bae, Y.-S.; Dubbeldam, D.; Nelson, A.; Walton, K. S.; Hupp, J. T.; Snurr, R. Q. “Strategies for Characterization of Large-Pore Metal-Organic Frameworks by Combined Experimental and Computational Methods.” *Chem. Mater.* 2009, 21, 4768.
96. Howarth, A. J.; Liu, Y.; Li, P.; Li, Z.; Wang, T. C.; Hupp, J. T.; Farha, O. K. “Chemical, thermal and mechanical stabilities of metal–organic frameworks.” *Nat. Rev. Mater.* 2016, 15018.
97. Breeze, M. I.; Chamberlain, T. W.; Clarkson, G. J.; de Camargo, R. P.; Wu, Y.; de Lima, J. F.; Millange, F.; Serra, O. A.; O’Hare, D.; Walton, R. I.; Horcajada, P.; Hill, T.; Wilkin, G.; Pedersen, U.; Foster, A.; Maio, N. De; Basham, M.; Yuan, F. J.; Wanelik, K. “Structural variety in ytterbium dicarboxylate frameworks and in situ study diffraction of their solvothermal crystallization.” *CrystEngComm* 2017, 19, 2424.

98. Gong, Y. T.; Li, B. H.; Pei, T.; Lin, C. H.; Lee, S. "Raman investigation on carbonization process of metal–organic frameworks." *J. Raman Spectrosc.* 2016, *47*, 1271.
99. Siberio-Pérez, D. Y.; Wong-Foy, A. G.; Yaghi, O. M.; Matzger, A. "Raman spectroscopic investigation of CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub> adsorption in metal-organic frameworks." *Chem. Mat.* 2007, *19*, 3681
100. Reisfeld, R."Fluorescence and Nonradiative Relaxations of Rare Earths in Amorphous Media and on High Surface Area Supports: A Review". *Electrochem. Soc.*1984, *131*.
101. Dutra, J. D. L.; Lima, N. B. D.; Freire, R. O.; Simas, A. M. "Europium Luminescence: Electronic Densities and Superdelocalizabilities for a Unique Adjustment of Theoretical Intensity Parameters." *Sci. Rep.* 2015, *5*, 13695.
102. Furukawa, H.; Cordova, K. E.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. "The chemistry and applications of metal-organic frameworks." *Science*, 2013, *541*, 1230444.
103. Ni, Z. and Masel, R.I. "Rapid Production of Metal–Organic Frameworks via Microwave-Assisted Solvothermal Synthesis." *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, *128*, 12394.
104. Cook, T. R.; Zheng, Y. R.; Stang, P.J. "Metal–Organic Frameworks and Self-Assembled Supramolecular Coordination Complexes: Comparing and Contrasting the Design, Synthesis, and Functionality of Metal–Organic Materials." *Chem. Rev.*, 2016, *113*, 734.
105. Stock, N. and Biswas, P. "Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites." *Chem. Rev.*, 2012, *112*, 933.
106. Hu, Z.; Deibert, B. J.; Li, J. "Luminescent metal–organic frameworks for chemical sensing and explosive detection." *Chem. Soc. Rev.*, 2014, *43*, 5815.

- 107 Takashima, Y.; Martínez, V. M.; Furukawa, S.; Kondo, M.; Shimomura, S.; Uehara, H.; Nakahama, M.; Sugimoto K.; Kitagawa, S. “Molecular decoding using luminescence from anentangled porous framework.” *Nat. Commun.* 2011, 2, 168.
- 108 Seo, J. S.; Whang, D.; Lee, H.; Jun, S.; Oh, J.; Jeon, Y.; Kim, K. “A homochiral metal–organic porous material for enantioselective separation and catalysis.” *Nature*, 2000, 404, 982.
109. Min, Z.; Singh-Wilmot, M. A.; Cahill, C. L.; Andrews, M.; Taylor, R. “Isorecticular Lanthanide Metal-Organic Frameworks: Syntheses, Structures and Photoluminescence of a Family of 3D Phenylcarboxylates”. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2012, 4419.
110. Huang, G.; Yang, P.; Wang, N.; Wu, J. Z.; Yu, Y. “First lanthanide coordination polymers with N,N-dimethylformamide hydrolysis induced formate ligands.” *Inorg. Chim. Acta*, 2012, 384, 333.
111. Yang, Y. Y.; Zai, S. B.; Wong, W. T.; Ng, S. W. “Poly[dimethylammonium aquadi- $\mu$ -oxalatouropate(III) trihydrate].” *Acta Crystallogr., Sect. E, Crystallogr. Comm.* 2005, 61, 1912
112. Min, Z.; Singh-Wilmot, M. A.; Cahill, C. L.; Andrews, M.; Taylor, R. “Isorecticular Lanthanide Metal-Organic Frameworks: Syntheses, Structures and Photoluminescence of a Family of 3D Phenylcarboxylates.” *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2012, 4419.
113. Huang, G.; Yang, P.; Wang, N.; Wu, J. Z.; Yu, Y. “First lanthanide coordination polymers with N,N-dimethylformamide hydrolysis induced formate ligands”. *Inorg. Chim. Acta*, 2012, 384, 333.
114. Bae, Y.S.; Yazaydin, A.O.; Snurr, R.Q. “Evaluation of the BET Method for Determining Surface Areas of MOFs and Zeolites that Contain Ultra-Micropores”. *Langmuir*, 2010, 26, 5475.

115. Wilbraham, L.; Coudert, F.X.; Ciofini, I. “Modelling photophysical properties of metal–organic frameworks: a density functional theory based approach”. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, *18*, 25176.
116. Harvey, E. N. “History of Luminescence”. The American Philosophical Society: Philadelphia, 1957, *44*, 692.
117. Valeur, B. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*; Wiley-VCH, ISBNs: 3-527-60024-8, 2001.
118. Kido, J.; Okamoto, Y. “Organo Lanthanide Metal Complexes for Electroluminescent Materials”. *Chem. Reviews.*, 2002, *102*, 2357.
119. Evans, R. C.; Douglas, P.; Winscom, C. J. “Coordination complexes exhibiting room-temperature phosphorescence: Evaluation of their suitability as triplet emitters in organic light emitting diodes”. *Coord. Chem. Reviews.*, 2006, *250*, 2093.
120. Cotton, F. A.; Huang, P. “Further observations on the non-rigorous relationship between triboluminescence and crystal centricity.” *Inorganica Chimica Acta.*, 2003, *346*, 223.
121. de Sá, G.; Malta, O.; de Mello Donegá, C.; Simas, A.; Longo, R.; Santa Cruz, P.; da Silva, E. “Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes.” *Coord. Chem. Reviews.*, 2000, *196*, 165.
122. Teixeira, K.C.; Moreira, G.F.; Quirino, W.G.; Legnani, C.; Silva, R.A.; Cremona, M.; Brito H.F.; Achete, C.A. “Rare-earth based OLEDs”. *J. Thermal Anal. and Calorim.* 2011, *106*, 587.
123. Reyes, R.; Cremona, M.; Teotonio, E. E. S.; Brito, H. F.; Malta, O. L. “Voltage color tunable OLED with (Sm,Eu)- $\beta$ -diketonate complex blend.” *Chem. Phys. Lett.*, 2004, *396*, 54.

124. Reyes, R.; Cremona, M.; Teotonio, E. E. S.; Brito, H. F.; Malta, O. L. "Electrophosphorescence emission in organic light-emitting diodes based on (Sm+Eu) complexes." *Thin Solid Films.*, 2004, *469-470*, 59.
125. Reyes, R.; Hering, E.; Cremona, M.; da Silva, C. F.; Brito, H. .; Achete, C. "Growth and characterization of OLED with samarium complex as emitting and electron transporting layer." *Thin Solid Films.*, 2002, *420-421*, 23.
126. Gameiro, C.; da Silva, E.; Alves, S.; de Sá, G.; Santa-Cruz, P. "Lanthanide complexes dispersed in enamel: a promising new material for photonic devices." *J. of Alloys and Compounds.*, 2001, *323-324*, 820.
127. Quirino, W. G.; Legnani, C.; dos Santos, R. M. B.; Teixeira, K. C.; Cremona, M.; Guedes, M. A.; Brito, H. F. "Electroluminescent devices based on rare-earth tetrakis  $\beta$ -diketonate complexes." *Thin Solid Films.*, 2008, *517*, 1096.
128. Quirino, W. G.; Legnani, C.; Cremona, M.; Lima, P. P.; Junior, S. A.; Malta, O. L. "White OLED using  $\beta$ -diketones rare earth binuclear complex as emitting layer." *Thin Solid Films.*, 2006, *494*, 23.
129. Yu, J.; Zhou, L.; Zhang, H.; Zheng, Y.; Li, H.; Deng, R.; Peng, Z.; Li, Z. "Efficient electroluminescence from new lanthanide ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ) complexes." *Inorg. Chem.*, 2005, *44*, 1611.
130. Sanchez, C.; Julián, B.; Belleville, P.; Popall, M. "Applications of hybrid organic–inorganic nanocomposites." *J. Mat. Chem.*, 2005, *15*, 3559.
131. Nicole, L.; Boissière, C.; Grosso, D.; Quach, A.; Sanchez, C. "Mesostructured hybrid organic–inorganic thin films." *J. Mat. Chem.* 2005, *15*, 3598.
132. Brun, N.; Julián-Lopez, B.; Hesemann, P.; Laurent, G.; Deleuze, H.; Sanchez, C.; Achard, M.-F.; Backov, R. " $\text{Eu}^{3+}$ @Organo-Si(HIPE) Macro-Mesocellular Hybrid Foams Generation: Syntheses, Characterizations, and Photonic Properties." *Chem. Mat.* 2008, *20*, 7117.

133. Hierso, J.; Sel, O.; Ringuede, A.; Laberty-Robert, C.; Bianchi, L.; Grosso, D.; Sanchez, C. "Design, Synthesis, Structural and Textural Characterization, and Electrical Properties of Mesoporous Thin Films Made of Rare Earth Oxide Binaries." *Chem. Mat.*, 2009, *21*, 2184.
134. Balaram, V. "Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact". *Geoscience Front.*, 2019, *10*, 1285.
135. Balzani, V.; Ballardini, R.; Bolletta, F.; Gandolfi, M. T.; Juris, A.; Maestri, M.; Manfrin, M. F.; Moggi, L.; Sabbatini, N. "From a molecular to a supramolecular photochemistry." *Coord. Chem. Rev.*, 1993, *125*, 75
136. Weissman, S. I. "Intramolecular Energy Transfer The Fluorescence of Complexes of Europium." *J. Chem. Phys.*, 1942, *10*, 214.
137. Galaco, A.R.B.S.; Freire, R.O.; Jesus, L.T.; Serra O.A.; "Experimental and theoretical study of isorecticular lanthanoid organic framework (LOF): Structure and luminescence" *J. Luminesc.* 2020, *223*, 117179.
138. Ci, Y.-X.; Yang, X.-D.; Chang, W.-B. "Fluorescence labelling with europium chelate of  $\beta$ -diketones and application in time-resolved fluoroimmunoassays (TR-FIA)." *J. Immun. Met.*, 1995, *179*, 233.
139. Yu, J.; Deng, R.; Sun, L.; Li, Z.; Zhang, H. "Photophysical properties of a series of high luminescent europium complexes with fluorinated ligands". *J. Luminesc.*, 2011, *131*, 328.
140. Godlewska, P.; Macalik, L.; Hanuza, J. "Emission spectra of the sol-gel glass doped with europium(III) complexes of picolinic acid N-oxide—A new UV-light sensor." *J. Alloys. Comp.*, 2008, *451*, 236.

141. De Sousa Filho, P.C.; Lima, J.F.; Serra, O.A. "From lighting to photoprotection: fundamentals and applications of rare earth materials." *J. Braz. Chem. Soc.*, 2015, 26, 2471.
142. Stock, N.; Biswas, S. "Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites." *Chem. Rev.* 2012, 112, 933.
143. Wang, Z.; Cohen, S.M. "Postsynthetic modification of metal-organic frameworks." *Chem. Soc. Rev.* 2009, 38, 1315.
144. Bedia, J.; Muelas-Ramos, V.; Peñas-Garzón, M.; Gómez-Avilés, A.; Rodríguez, J.J.; Belver, C. "A Review on the Synthesis and Characterization of Metal Organic Frameworks for Photocatalytic Water Purification." *Catalysts*, 2019, 52, 1.
145. Galaco, A.R.B.S.; Jesus, L.T.; Freire, R.O.; de Oliveira Jr, M.; Serra, O.A. "Experimental and Theoretical Studies of Glyphosate Detection in Water by an Europium Luminescent Complex and Effective Adsorption by HKUST-1 and IRMOF-3". *J. Agric. Food Chem.* 2020, 68, 9664.
146. Jiang, Y.; Wu, X.S.; Li, X.; Song, J.H.; Zou, Y.Q. "Supramolecular networks constructed from mono- and bi-nuclear lanthanide complexes with 1,2-phenylenedioxydiacetic acid." *J. Coord. Chem.*, 2010, 63, 36.
147. Wang, Z. and Cohen, S.M. *Angew. Chem.* "Tandem Modification of Metal-Organic Frameworks by a Postsynthetic Approach." *Chem.*, 2008, 47, 4699.
148. Das, M.C.; Ghosh, S.K.; Sañudo, E.C.; Bharadwaj, P.K. "Coordination polymers with pyridine-2,4,6-tricarboxylic acid and alkaline-earth/lanthanide/transition metals: Synthesis and X-ray structures." *Dalton Transac.* 2009, 1644



149. Goura, J.; Chandrasekhar, V. "Molecular Metal Phosphonates". *Chem. Rev.* 2015, 115, 6854.
150. Rodrigues, N.M.; Daniel, C.R.A.; Rodrigues, E.S.M.; Junior, N. B.C.; Gimenez, I.F.; Freire, R.O. "Lanthanide organic frameworks geometry prediction accuracies of quantum chemical calculations." *J. Mol. Struct.* 2019, 1184, 310
151. Valle, A. L.; Mello, F. C. C.; Alves-Balvedi, R. P.; Rodrigues, L.P.; Goulart, L. R. "Glyphosate detection: Methods, needs and challenges." *Environ. Chem. Lett.* 2019, 17, 317.
152. Wahiduzzaman, M.; Wang, S.; Sikora, B. J.; Serre, C.; Maurin, G. "Computational structure determination of novel metal-organic frameworks." *Chem. Commun.* 2018, 54, 10815.
153. Zhu, X.; Li, B.; Yang, J.; Li, Y.; Zhao, W.; Shi, J.; Gu, J. "Effective Adsorption and Enhanced Removal of Organophosphorus Pesticides from Aqueous Solution by Zr-Based MOFs of UiO-67." *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2015, 7, 223.
154. McKinstry, C.; Cussen, E. J.; Fletcher, A. J.; Patwardhan, S. V.; Sefcik, J. "Scalable continuous production of high quality HKUST-1 via conventional and microwave heating." *Chem. Eng. J.* 2017, 326, 570.
155. Ma, X.; Zhang, Y.; Gao, Y.; Li, X.; Wang, C.; Yuan, H.; Yu, A.; Zhang, S.; Cui, Y. "Revelation of the chiral recognition of alanine and leucine in an L-phenylalanine-based metal-organic framework." *Chem. Commun.* 2020, 56, 1034.
156. Legendziewicz, J.; Gawryszewska, P.; Gałdecka, E.; Gałdecki, Z. "Comparative spectroscopic and magnetic studies of two types of Ln and Ln:Cu trichloroacetates." *J. Alloys Compd.* 1998, 275, 356.

# Apêndice

## 1. Formação

Ano	Título ou Atividade	Instituição
2010-2015	Graduação	Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo
2016-2020 (em conclusão)	Doutorado	Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo

## 2. Participação em eventos internacionais

1. 4th BRICs Young Scientist Forum. *Glyphosate's herbicide adsorption and detection: A simple and effective idea!* 2019. Rio de Janeiro, Brazil. Oral presentation
2. 6th International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials. *Theoretical Study of isorecticular lanthanoid organic frameworks (LOFs): Geometry and Luminescence*. 2019. Sitges, Spain.
3. Nanoporous Materials and Their Applications, Gordon Research Conference (GRC). *Ion exchange as a new tool to obtain NMR data for MOFs and post-synthetic modifications*. 2019. Andover, USA.
4. Nanoporous Materials and Their Applications, Gordon Research Symposium (GRS). *Ion exchange as a new tool to obtain NMR data for MOFs and post-synthetic modifications*. 2019. Andover, USA. Oral presentation
5. Rare Earth Materials - REMAT. *Ion exchange as a new tool to obtain NMR data for paramagnetic coordination compounds and LOFs (Lanthanoid Organic Frameworks)*. 2018. Wroclaw, Poland. Oral presentation

6. 2<sup>nd</sup> European Conference on Metal-Organic Frameworks & Porous Polymers. *NMR data for paramagnetic MOFs e LOFs*. 2017. Delft, Netherlands.
7. International Conference of Coordination Compounds and Applications. *Synthesis of MOFs and LOFs by solvothermal method: Structure and Luminescence*. 2017. Paris, France.
8. International Conference of Luminescence - ICL. *Highly thermal stable luminescent Europium compound*. 2017. João Pessoa, Brazil.
9. 4<sup>th</sup> International Conference on Rare Earth Materials (REMAT). *Hydrothermal synthesis of CePO<sub>4</sub> with PAA for UV light absorption*. 2015. Wroclaw, Poland.

### 3. Trabalhos completos publicados em periódicos

http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170219

Quim. Nova, Vol. 41, No. 6, 678-690, 2018

Revisão

#### OS LANTANÍDEOS NAS REDES METALORGÂNICAS: UMA NOVA CLASSE DE MATERIAIS POROSOS

Ayla R. B. S. Galaço<sup>a</sup>, Juliana F. Lima<sup>b</sup> e Osvaldo A. Serra<sup>a,c,\*</sup>

<sup>a</sup>Departamento de Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Av. Bandeirantes, 3900, 14040-901 Ribeirão Preto – SP, Brasil

<sup>b</sup>Departamento de Química Geral e Inorgânica, Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rua São Francisco Xavier, 524, 20550-900 Rio de Janeiro – RJ, Brasil

<sup>c</sup>Centro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC, Av. dos Estados, 5001, 09210-580 Santo André – SP, Brasil

Recebido em 01/02/2018; aceito em 21/02/2018; publicado na web em 21/03/2018

LANTHANIDS IN THE METAL-ORGANIC FRAMEWORKS: A NEW CLASS OF POROUS MATERIALS. Lanthanoid organic frameworks (LOFs) stand out as an important class of functional materials. The possibility to employ a great range of metals and ligands lead to the formation of varied and highly porous structures, with diverse applications. The presence of lanthanoid ions favours the improvement of the optical, magnetic and redox properties of MOFs. This review aims to demonstrate the state of the art of LOFs, emphasizing the chemical properties of trivalent lanthanoid ions and the carboxylic based-ligands used in their construction, as well as the main characterization methods and outstanding applications as gas storage, permanent magnets, catalysis, luminescence, drug delivery and so on.

Keywords: rare earths; MOFs; LOFs; lanthanoids; multifunctional materials.

#### INTRODUÇÃO

##### Introdução às redes metalorgânicas (MOFs)

Os polímeros de coordenação, conhecidos hoje como MOFs (do termo em inglês *metal-organic frameworks*), são sistemas formados por unidades primárias de construção, as quais são constituídas por íons metálicos e os ligantes orgânicos polidentados que interagem por meio de ligações de coordenação.<sup>1,2</sup> A descoberta dos primeiros compostos denominados à época como “polímeros de coordenação” foi atribuída a Tomic, que em 1965 publicou o primeiro trabalho sobre este novo tipo de material.<sup>3</sup> Os compostos sintetizados eram constituídos por ácidos carboxílicos aromáticos e íons metálicos, tais como zinco, ferro e níquel, os quais apresentavam como principal característica elevada estabilidade térmica. No mesmo ano, Biondi e seus colaboradores relataram o composto triclanometanato de cobre(II), tendo-o classificado como material polimérico cristalino.<sup>4</sup>

A pesquisa sobre polímeros de coordenação começou a aumentar consideravelmente a partir do início dos anos 90. Até meados dessa década a investigação e desenvolvimento eram centrados principalmente em dois tipos de materiais porosos, as zeólitas (sólidos porosos inorgânicos) e os carvões ativados. Estes novos materiais porosos, as MOFs, termo inicialmente cunhado por Yaghi<sup>5</sup> em 1995, têm atraído atenção tanto no campo da pesquisa acadêmica quanto no tecnológico devido suas aplicações em armazenamento de gases, separação, ímãs permanentes, luminescência, catálise heterogênea, sensores químicos, *drug-delivery*, imagem biomédica, entre outros.<sup>6-9</sup>

Os materiais porosos possuem grande área superficial que os tornam capazes de adsorverem pequenas moléculas ou íons em seu interior. Eles apresentam como os clássicos materiais porosos (ex. carbono ativado, sílica-gel, zeólitas e sílicas mesoporosas), características relevantes como tamanho uniforme do poro e grande área superficial interna.

O volume de trabalhos publicados em revistas científicas nacionais e internacionais na área que envolve o desenvolvimento de novas redes

metalorgânicas, polímeros de coordenação ou MOFs têm sofrido um crescimento exponencial, como apresentado na Figura 1. Isso se deve à versatilidade dos materiais sintetizados a partir da vasta gama de metais e ligantes disponíveis. As MOFs fazem parte de uma das classes de materiais recentes da química supramolecular e a grande motivação dos grupos de investigação deste tema é o desenvolvimento de novas estruturas que possuam características específicas que lhes permitam, por sua vez, ter uma ampla gama de aplicabilidade.

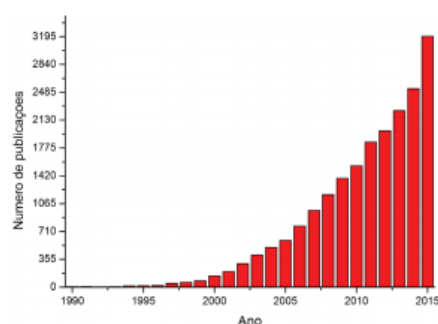
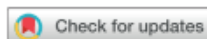


Figura 1. Número de publicações científicas com o termo “metal-organic frameworks” presentes em “tópicos” até 2015. Construído a partir da ISI Web of Science

A síntese das MOFs acontece por um processo de automontagem,<sup>10</sup> que pode ser pensado como um “jogo de construção”, evidenciado na Figura 2. A maior dificuldade consiste na escolha dos espaçadores, que devem ser produtos facilmente sintetizados e que possuam afinidade química com o metal escolhido. A síntese deve ser realizada em condições suaves para manter a funcionalidade e conformação dos ligantes orgânicos, mas em condições reativas o bastante para promover as ligações metal-ligante e ligante-ligante.

\*e-mail: osaserra@usp.br



Cite this: *Chem. Commun.*, 2019, 55, 8106

Received 14th May 2019,  
Accepted 17th June 2019

DOI: 10.1039/c9cc03721g

rsc.li/chemcomm

## Ion-exchange resin as a new tool for characterisation of coordination compounds and MOFs by NMR spectroscopy†

Ayla Roberta Borges da Silva Galaço,<sup>a</sup> Kleber Thiago de Oliveira,<sup>b</sup> Maria Carolina Donatoni,<sup>b</sup> Richard I. Walton<sup>c</sup> and Osvaldo Antonio Serra<sup>a,d</sup>

<sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectroscopy is used to investigate the organic constituents of metal complexes, MOFs and coordination compounds synthesised under solvothermal and precipitation conditions. The elucidation of the ligands in paramagnetic compounds bearing Cu<sup>2+</sup> (d<sup>9</sup>), Gd<sup>3+</sup> (f<sup>7</sup>), Eu<sup>3+</sup> (f<sup>6</sup>), Fe<sup>3+</sup> (d<sup>5</sup>), ions after treatment with a cationic ion-exchange resin is possible. We prove the efficiency of two post-synthesis linker modifications on diamagnetic IRMOF-3 Zn<sup>2+</sup> (d<sup>10</sup>) with ethyl isocyanate and benzyl bromide.

The compositional analysis of coordination compounds, which now includes the large class of coordination polymers and metal-organic frameworks, can be challenging in the absence of single crystal data. Many compounds bearing transition metal and lanthanoid cations have relevant applications in chemistry and apart from being present in biological systems, these ions can also combine with thousands of organic ligands, to result in compounds that deserve intense scientific study.<sup>1–3</sup> The paramagnetic effect limits investigation by nuclear magnetic resonance (NMR) and limits the use of this very elucidative technique to shed light on chemical structures.<sup>4</sup> The usual strategy to analyse complexes containing paramagnetic ions is to add a strong acid or base to the complex, to cleave the M–L bonds and to release the ion and the ligands.<sup>5</sup> However, this protocol can partially or completely destroy the organic ligand, to culminate in very difficult and unreliable analysis. A second situation where analysis of ligand chemistry is challenging is when metal-organic frameworks (MOFs) have been subjected to post-synthesis modification: here, a proportion of the ligand is chemically modified, and often long-range order and crystallinity is lost. Furthermore, reactive

functionality is introduced that may be destroyed on acid or base treatment. MOFs represent a large class of porous compounds and they offer enormous structural diversity and several possibilities to create materials with specific properties;<sup>6–12</sup> hence accurate chemical analysis is needed for characterisation. Because the syntheses are carried out at high temperatures, for various days, some ligands may decompose, to generate new unexpected structures.<sup>13–15</sup>

In this communication, we demonstrate that <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectroscopy can be employed to characterise complexes and metal organic frameworks of paramagnetic ions without the need to use conventional strong acid or base during chemical processing. We determine the ligands present in the previously reported samples of MOFs and coordination complexes containing paramagnetic Cu<sup>2+</sup> (d<sup>9</sup>), Eu<sup>3+</sup> (f<sup>6</sup>) and Gd<sup>3+</sup> (f<sup>7</sup>), Fig. 1. We also report a study using a diamagnetic Zn<sup>2+</sup> (d<sup>10</sup>) MOF, to which two different post-synthesis modifications are performed. Here, we propose a soft procedure based on a cationic ion exchange resin to determine the organic constituents of coordination compounds and MOFs, Fig. 2. The metal ions bind to the resin sulfonate groups (–SO<sub>3</sub>H) through electrostatic interactions, to release hydrogen ions to the medium. Resins displaying negative groups, such as –SO<sub>3</sub><sup>–</sup>, are classified as strongly acid cationic.<sup>16,17</sup> They were first used to purify water and to separate ions, and they played an important role during the Manhattan Project, which dealt with uranium purification.<sup>18</sup> In recent years, synthetic polymeric ion exchangers have been applied as efficient adsorbents in industrial wastewater treatment because they are easy to remove and to regenerate for repeated use. Our group has employed the Dowex 50WX12 ion exchange resin to dissolve and to analyse rare earth trimetaphosphates.<sup>19</sup>

In this study, we used a strongly acid cationic ion exchange resin to analyse the organic constituents of paramagnetic compounds (Fig. 2). To this end, the solid samples of complexes or MOFs were mixed with the ion-exchange resin, to result in protonation of the anionic ligand (L) and release in its acid form (HL) with trapping of the cations by the resin. This was carried out in either D<sub>2</sub>O or deuterated DMF or DMSO, depending on the

<sup>a</sup> Chemistry Department, University of São Paulo, FFCLRP, Ribeirão Preto, Av. Bandeirantes, 3900, 14040-901, Ribeirão Preto, SP, Brazil. E-mail: osaserra@usp.br

<sup>b</sup> Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 13565-905, Brazil

<sup>c</sup> Department of Chemistry, University of Warwick, Coventry CV4 7AL, UK

<sup>d</sup> Universidade Federal do ABC, CCNH, Av. dos Estados, 5001, 09210-580, Santo André, SP, Brazil

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c9cc03721g



## Experimental and theoretical study of isorecticular lanthanoid organic framework (LOF): Structure and luminescence

Ayla Roberta Borges da Silva Galaço<sup>a</sup>, Ricardo Oliveira Freire<sup>b,\*</sup>, Larissa Tavares Jesus<sup>b</sup>, Osvaldo Antonio Serra<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> University of São Paulo, FFCLRP, Chemistry Department, 14040-901, Ribeirão Preto, SP, Brazil

<sup>b</sup> Federal University of Sergipe, POPLC Computational Chemistry Laboratory, Chemistry Department, 49100-000, Aracaju, SE, Brazil

### ABSTRACT

The three-dimensional coordination polymer [Eu(ptc)3H<sub>2</sub>O]<sub>n</sub> has been synthesized under hydrothermal conditions and characterized by powder X-ray, infrared, and thermogravimetric analyses. The compound crystallizes with cell parameters  $a = 12.127$ ,  $b = 7.409$ , and  $c = 13.672$  and cell volume = 1220.77 Å. This article presents an experimental and theoretical study to elucidate the structure of IR-LOFs by means of the Sparkle/PM3 quantum chemical model. For lanthanides, the Sparkle/PM3 model can predict the geometries of lanthanide complexes in cases when the central Ln<sup>3+</sup> is directly coordinated to other atoms, like oxygen and nitrogen. Overall, the theoretical results obtained herein agree well with the experimental data. For the first time, the intensity parameters ( $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$ , and  $\Omega_6$ ) of the LOF [Eu(ptc)3H<sub>2</sub>O]<sub>n</sub> have been calculated by using the Sparkle/PM3 structure and employed to determine the energy transfer ( $W_{ET}$ ) and the back-transfer ( $W_{BT}$ ) rates. The intensity parameters have been used to predict the radiative decay rate.

### 1. Introduction

In the field of solid-state chemistry, the so-called metal organic frameworks (MOFs), and lanthanoid organic frameworks (LOFs) in particular, have been studied with a view to applications in strategic areas such as sensors, gas storage, and catalysis [1–3]. Pyridine tricarboxylate (ptc) is an interesting ligand that bears carboxyl groups and a nitrogen atom that can coordinate to metal cations. In addition, its flexible organic chains lead to different conformations [4,5].

LOFs have been extensively investigated in recent years because they can be applied as luminescence-based sensors [6–13]. The reactions of lanthanide ions with pyridine tricarboxylate are very sensitive to changes in the synthesis conditions, and the resulting complexes exhibit considerable structural diversity. Ghosh et al. synthesized coordination complexes between praseodymium and neodymium ions and ptc by hydrothermal method at 180 °C for two days, to obtain the coordination networks [Pr(ptc)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O]<sub>n</sub> and [Nd(ptc)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O]<sub>n</sub> [14]. Wang et al. obtained a similar compound, [Eu(ptc)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O]<sub>n</sub>, as a single crystal and determined the experimental crystallographic parameters [15].

According to the fact that no single crystals were obtained, computational models have been employed to determine structure and photophysical properties [16,17]. For lanthanide complexes, our group has

shown that the Sparkle model can calculate the ground state geometries of these systems with high accuracy [18,19]. The solid-phase calculation method implemented in the MOPAC2016 [20] package considers that the system wavefunction exhibits perfect periodicity [21]. This is formalized in the Born-von Kármán periodic conditions [22]. The Ewald sum [23] is employed to solve the Madelung integral (electrostatic contribution) analytically and also to perform additional corrections to the Neglect of Diatomic Differential Overlap (NDDO) method, which allows periodic systems to be treated. Although this procedure has been proposed for the PM6 model [24], tests have indicated that the use of similar models such as the AM1 [25], PM3 [26,27], PM7 [28], RM1 [29] models is also feasible and maintains the accuracy level [30]. This procedure has been used in association with semiempirical quantum chemical models to study MOFs containing trivalent lanthanoid ions. Although interesting and accurate results have been achieved as compared to experimental data, further investigation must be conducted to validate this approach, mainly by applying different semiempirical quantum chemical models (Sparkle and RM1).

In this report, we describe the synthesis and the structural characterization of a new isorecticular 3D [Eu(ptc)3H<sub>2</sub>O]<sub>n</sub> LOF in the solid state. Spectroscopic properties including the  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$ , and  $\Omega_6$  intensity parameters, the energy transfer ( $W_{ET}$ ) and back-transfer ( $W_{BT}$ ) rates, the radiative ( $A_{rad}$ ) and nonradiative ( $A_{nr}$ ) decay rates, the quantum

\* Corresponding author.

\*\* Corresponding author.

E-mail addresses: [rffreire@ufs.br](mailto:rffreire@ufs.br) (R.O. Freire), [osaserra@usp.br](mailto:osaserra@usp.br) (O.A. Serra).

<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117179>

Received 14 November 2019; Received in revised form 28 February 2020; Accepted 1 March 2020

Available online 12 March 2020

0022-2313/© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

## TERRAS RARAS: TABELA PERIÓDICA, DESCOBERTO, EXPLORAÇÃO NO BRASIL E APLICAÇÕES

Paulo C. de Sousa Filho<sup>a,\*</sup>, Ayla R. B.S. Galaço<sup>b</sup> e Osvaldo A. Serra<sup>a,\*</sup><sup>a</sup>Departamento de Química Inorgânica, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 13083-970 Campinas – SP, Brasil<sup>b</sup>Departamento de Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, 14040-901 Ribeirão Preto – SP, Brasil

Recebido em 07/08/2019; aceito em 03/10/2019; publicado na web em 13/11/2019

RARE EARTHS: PERIODIC TABLE, DISCOVERY, EXPLORATION IN BRAZIL AND APPLICATIONS. In the ~150 years comprised between the discovery of yttrium (1794) and promethium (1947), the rare earth metals were an incomplete chapter and a stone in the shoe of the periodic classification of the chemical elements. This group of 17 elements with remarkable chemical similarity raised confusion on many brilliant scientists, including Mendeleev, and led to the consolidation of many theories in Chemistry, from atomic spectroscopy to quantum theory. Nowadays we know that the special properties of these elements arise from filling 4f orbitals, which results in unique spectroscopic, magnetic and catalytic behavior. Such properties make rare earths essential elements in optical devices, lasers, telecommunications and magnetic materials for sustainable energy. The importance of rare earths far exceeds the science and technology domains, reaching the same level of other strategic materials for energy and defense. Hence, this work presents a brief discussion about the historical path of the rare earth elements in the Periodic Table and about the exploration of these resources in Brazil, detailing some of the extractive activities since the 19<sup>th</sup> century and some perspectives for future activities concerning this group of elements in Brazil.

Keywords: rare earths; lanthanoids; Periodic Table.

## INTRODUÇÃO

As terras raras (TR) figuram no cenário acadêmico há mais de dois séculos e, durante esse período, evoluíram do *status* de curiosidades de laboratório ao de armas de embargo entre as potências econômicas da atualidade. Dessa forma, a importância das TR transcende os domínios científico e tecnológico e atinge patamares idênticos aos de outros materiais estratégicos aos campos de energia e defesa, sendo, portanto, um assunto intimamente relacionado à soberania de uma nação.<sup>1-7</sup>

Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), as Terras Raras compreendem um grupo de 17 elementos químicos, correspondendo a escândio (Sc), ítrio (Y) e os 15 elementos lantanídeos (La-Lu).<sup>8,9</sup> A alteração recente da nomenclatura IUPAC, em inglês, de “lanthanides” e “actinides” para, respectivamente, “lanthanoids” e “actinoids”, motivada pela possível confusão com os nomes de ânions que terminam em “ide” não se justifica em Português.<sup>10</sup>

A característica mais marcante das TR é o fato de que esse grupo de elementos apresenta propriedades químicas essencialmente idênticas, sendo que se observam apenas diferenças muito sutis na reatividade seus íons trivalentes (TR<sup>3+</sup>) devido aos seus diferentes raios iônicos.<sup>1,4,5</sup> Como consequência dessa similaridade, constata-se que as TR ocorrem na natureza invariavelmente associadas umas às outras, de modo que seus minerais normalmente consistem em misturas de “TR leves” (também chamadas de *terras céricas*, La-Eu) ou de “TR pesadas” (conhecidas como *terras ítricas*, Gd-Lu e Y).<sup>7,9</sup> Além disso, da alta similaridade entre propriedades químicas também decorre o problema histórico envolvendo a separação e identificação desses elementos. Esse processo compreendeu os esforços de pesquisadores de ao menos seis países, com mais de cem anúncios de descobertas, que na verdade eram misturas não completamente separadas. Durante mais de 150 anos (período compreendido entre do

ítrio em 1794 e a constatação do promécio em 1947, última das TR a ser efetivamente identificada), as TR foram um capítulo incompleto na classificação periódica dos elementos químicos.<sup>3,11</sup> Mencione-se, ainda, que uma grande fração da tecnologia de separação de TR que se atingiu ao longo do século XX é diretamente devida ao Projeto Manhattan, em que se realizava a separação desses elementos sobre resinas de troca de íons com o intuito de se obterem modelos para a separação de actínídeos, potenciais combustíveis nucleares.<sup>1,2,12-15</sup> Atualmente, a separação desses elementos se processa explorando-se as pequenas diferenças de afinidade frente a agentes complexantes, sobretudo através de técnicas de extração por solvente, em decorrência da alteração do tamanho dos íons ao longo da série.<sup>2,16</sup>

Apesar da alta similaridade química entre si, as TR apresentam propriedades que as tornam únicas com respeito aos demais elementos, o que é consequência de configurações eletrônicas muito particulares. Especificamente, os lantanídeos possuem configurações envolvendo elétrons 4f, que se encontram no interior dos átomos e, como consequência, são pouco afetados pelo ambiente químico em que os íons se encontram.<sup>1,17</sup> Dessa forma, as TR conservam em seus compostos no estado condensado as propriedades observadas em átomos livres, fato que não é observado em nenhum outro grupo de elementos. Assim, além de terem constituído um grande desafio às teorias quânticas que se desenvolveram ao longo do século XX, as configurações eletrônicas 4f associadas aos lantanídeos lhes conferem propriedades únicas com relação à absorção e emissão de luz, bem como ao comportamento magnético.<sup>18</sup> Tais propriedades estão no cerne de suas mais finas aplicações (Figura 1), como a composição de ímãs permanentes de alta eficiência (aplicados em geradores eólicos, discos rígidos, autofalantes, dinamos *etc.*)<sup>19,20</sup> e de materiais luminescentes (aplicados em lâmpadas fluorescentes compactas, lâmpadas de LEDs, displays, marcadores, lasers *etc.*)<sup>21-23</sup> Além disso, as propriedades das TR permitem aplicações na composição de baterias para veículos híbridos,<sup>24,25</sup> catalisadores para o *crackamento* do petróleo,<sup>25,26</sup> catalisadores para a redução de emissões automotivas,<sup>27,28</sup> vidros especiais, polimento fino de superfícies, cerâmicas de alta resistência, entre outras.<sup>1-3,30,31</sup> Pode-se mencionar,

\*e-mail: pcsfilho@unicamp.br; osaserra@usp.br

## Experimental and Theoretical Studies of Glyphosate Detection in Water by an Europium Luminescent Complex and Effective Adsorption by HKUST-1 and IRMOF-3

Ayla R. B. S. Galaço, Larissa T. Jesus, Ricardo O. Freire, Marcos de Oliveira, Jr., and Osvaldo A. Serra\*

Cite This: *J. Agric. Food Chem.* 2020, 68, 9664–9672

Read Online

ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendations

Supporting Information

**ABSTRACT:** Designing an effective and simple detection method to quantify glyphosate (GLY) herbicide is desirable. Current chromatography–mass spectrometry and electrochemical methods can be used for this purpose, but these methods are difficult to be made portable and need high-cost equipment. Here, we evaluate a luminescent  $\beta$ -diketonate–Eu–ethylenediaminetetraacetic acid complex for GLY quantification in aqueous media on the basis of the luminescent quenching process. This complex successfully measured GLY at concentrations ranging from  $5 \times 10^{-7}$  to  $10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>. Theoretical methods (LUMPAC) are also performed to identify the complex most probable structure in solution. We also demonstrate that the metal–organic frameworks HKUST-1 and IRMOF-3, easily synthesized, effectively adsorb GLY in water in about 30 min of contact.

**KEYWORDS:** glyphosate, detection, adsorption, luminescence, rare earths, MOFs

### 1. INTRODUCTION

Glyphosate, [*N*-(phosphonomethyl)glycine], designated GLY, is the herbicidal active ingredient in Roundup and many other herbicide brands that control a broad spectrum of plant species.<sup>1</sup> This compound was discovered by Monsanto in the early 1970s. Today, it is the most widely employed herbicide by volume worldwide and is manufactured and sold by various companies around the globe.<sup>2</sup> The commercial launch of GLY-resistant soybeans in 1996 signaled the beginning of a new era in weed management in row crops. Currently, most soybeans grown in all countries are GLY-resistant. GLY popularity was established when Monsanto developed “Roundup Ready” crops, such as corn, cotton, and soybean, which are resistant to the herbicide and are extensively grown.<sup>3</sup>

Herbicides are classified as inorganic, which comprise arsenical and chlorinated compounds, and organic, which are most commonly used in modern agriculture. Examples of organic herbicides include GLY (derived from glycine amino acids) and atrazine (derived from the triazine group). Table 1 shows the herbicides that are most frequently applied in the world. At first, the World Health Organization considered GLY as “toxicologically harmless” to humans, other mammals, birds, and the environment because it is degraded by soil

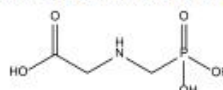
microorganisms and can bind to soil colloids.<sup>4,5</sup> However, new studies have pointed out that GLY is possibly carcinogenic because it can accumulate in water resources. This toxicity is probably related to the ability of GLY to form metal complexes.<sup>6</sup>

GLY can be strongly immobilized by soil minerals, in particular, Fe and Al oxides.<sup>6</sup> GLY sorption is significantly influenced by the physicochemical properties of minerals (e.g., specific surface area and surface charge), pH, and competition with orthophosphate for active sorption sites.<sup>9</sup>

GLY contains three polar functional groups: carboxyl, amino, and phosphonate; its phosphonate group provides the main linkage between GLY and the mineral surface (Scheme 1).

Developing a smart adsorbent that can efficiently remove toxic organophosphorus pesticides (OPs) from the environment is important but remains a great challenge. To date, nanomaterials (e.g., graphene silica, MnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, etc.) have emerged as adsorbents for OP removal. Although these

**Scheme 1.** Structure Representation of the GLY Herbicide



Received: June 5, 2020

Revised: July 26, 2020

Accepted: August 10, 2020

Published: August 10, 2020





#### 4. Honrarias

3ª colocação no Prêmio BRICS Young Innovator Scientist, Novembro de 2019, Rio de Janeiro, com a apresentação do Projeto: **Glyphosate's herbicide adsorption and detection: A simple and effective idea!**

