

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**Maria Eduarda Toledo Lima**

**Síntese, caracterização e estudo fotofísico de compostos de coordenação contendo os íons európio, térbio e samário e o ligante ácido 4,4-sulfonildibenzóico**

Juiz de Fora

2024

**Maria Eduarda Toledo Lima**

**Síntese, caracterização e estudo fotofísico de compostos de coordenação contendo os íons európio, térbio e samário e o ligante ácido 4,4-sulfonildibenzóico**

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

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Charlane Cimini Corrêa

Coorientador: Prof. Dr. Lippy Faria Marques

Juiz de Fora

2024

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

Lima, Maria Eduarda Toledo.

Síntese, Caracterização e Estudo Fotofísico de Compostos de Coordenação Contendo os Íons Európio, Térbio e Samário e o Ligante Ácido 4,4-Sulfonildibenzóico / Maria Eduarda Toledo Lima. -- 2024.

90 f.

Orientador: Charlane Cimini Corrêa

Coorientador: Lippy Faria Marques

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química, 2024.

1. Lantanídeos. 2. Compostos de Coordenação. 3. Luminescência. I. Corrêa, Charlane Cimini, orient. II. Marques, Lippy Faria, coorient. III. Título.

**Maria Eduarda Toledo Lima**

**Síntese, Caracterização e Estudo Fotofísico de Compostos de Coordenação Contendo os Íons Európio, Térbio e Samário e o Ligante Ácido 4,4-Sulfonildibenzóico**

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

Aprovada em 22 de fevereiro de 2024.

**BANCA EXAMINADORA**

**Prof. Dr. Charlane Cimlmi Corrêa** - Orientadora  
Universidade Federal de Juiz de Fora

**Prof. Dr. Lippy Faria Marques** - Coorientador  
Universidade do Estado do Rio de Janeiro

**Prof. Dr. Thiago Teixeira Tasso**  
Universidade Federal de Minas Gerais

**Prof. Dr. Welber Gianini Quirino**  
Universidade Federal de Juiz de Fora

Juiz de Fora, 10/01/2024.



Documento assinado eletronicamente por **Charlane Cimini Correa, Professor(a)**, em 22/02/2024, às 15:51, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **Welber Gianini Quirino, Coordenador(a)**, em 22/02/2024, às 15:53, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **Lippy Faria Marques, Usuário Externo**, em 22/02/2024, às 15:53, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **Thiago Teixeira Tasso, Usuário Externo**, em 22/02/2024, às 15:53, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---



A autenticidade deste documento pode ser conferida no Portal do SEI-Ufjf ([www2.ufjf.br/SEI](http://www2.ufjf.br/SEI)) através do ícone Conferência de Documentos, informando o código verificador **1659524** e o código CRC **0652440E**.

---

Dedico este trabalho aos meus pais  
Joseane e José Antônio e ao meu irmão  
Gustavo.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, por ter me iluminado e abençoado durante todo o processo, por ter me dado a oportunidade de poder viver momentos incríveis durante toda a minha passagem pelo mestrado.

Gostaria de agradecer os meus pais, Joseane e José Antônio e ao meu irmão, Gustavo, por todo apoio e incentivo durante toda a minha vida, por estarem ao meu lado e acreditar nos meus sonhos, não me deixando desistir nunca e me mostrando que eu sou capaz, vocês são meu espelho e inspiração.

Gostaria de agradecer a minha orientadora Charlane por todo apoio, ensinamento e aprendizado, pelas longas horas de discussões sobre o projeto e pela paciência, sem você eu não teria conseguido. Muito obrigada, ao Lippy, por ter me mostrado uma linha de pesquisa incrível e por me despertar um grande interesse nos lantanídeos.

Gostaria de agradecer aos meus amigos do GPQMAP. Ao Leonã por todo aprendizado, ensinamento e pela melhor disciplina de Cristalografia. A Flavinha por toda paciência e calma em meus dias mais intensos e desgastantes e por todas as nossas conversas. Ao Rafael pelo amor e carinho e por ser como um pai para mim em Juiz de Fora. Ao Hudson por ter me ajudado nas medidas de Raman. Ao Matheus, por todo seu carinho e pela sua paixão aos lantanídeos e ao Pedro e Lisa por toda ajuda e conversa no laboratório. Com vocês os meus dias foram mais leves e meu mestrado foi mais feliz, estarão para sempre em meu coração.

E eu não poderia deixar de agradecer a minha amiga e companheira Talita, ela esteve ao meu lado antes mesmo do ingresso ao mestrado, quando ainda estudávamos para a prova, esteve comigo durante as disciplinas, durante meus melhores e piores dias. Amiga, obrigada pela trajetória, sem sua companhia eu não sei se conseguiria, obrigada pelos intensivos de estudo em sua casa, pela paciência, parceria, esfihas de todo mês e por me mostrar que quem tem um amigo no trabalho tem tudo.

A Eduarda, que sem ela eu não teria compreendido muitos assuntos, por ter paciência comigo e por me ajudar nos meus momentos de maior insegurança, com palavras de conforto e incentivo. Aos amigos do NUPEQ por todas as conversas e apoio.

Aos meus amigos, Fernanda, Mariana, Marco, Rafaela, Naiane, Raquel, Paola e a todos os outros que estiveram ao meu lado, me mostrando que sou capaz e que podemos alcançar todos os nossos objetivos.

Gostaria de agradecer ao Bruno, meu namorado, por estar sempre ao meu lado, por me ouvir por horas, pelos passeios para descansar nos fins de semana e por todo amor.

O meu muito obrigada, a UFJF, aos professores do Departamento de Química por todo ensinamento durante a minha graduação e o mestrado. E as instituições de fomento, FAPEMIG, CAPES e CNPq por todo financiamento para que eu pudesse concluir essa etapa.



## RESUMO

A abundância e grande aplicabilidade dos lantanídeos aumenta o interesse e a busca por novos compostos de coordenação contendo estes íons. Diante disso, o objetivo do trabalho foi sintetizar compostos de coordenação envolvendo íons lantanídeos para posterior estudo de suas propriedades fotoluminescentes. Foram obtidos oito compostos utilizando o ligante 4,4-sulfonildibenzóico, sendo sete compostos policristalinos que puderam ter suas estruturas propostas a partir das caracterizações realizadas, sendo elas: espectroscopia vibracional na região do infravermelho e espectroscopia Raman, análise elementar (C, H, N) e curvas TG e então pôde-se inferir que os compostos de  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Sm}^{3+}$  são isoestruturais. O outro composto cristalizou-se na forma de um monocristal cuja estrutura foi elucidada pela técnica da difração de raios X por monocristal. A estrutura contém dois centros metálicos de  $\text{Eu}^{3+}$  cristalograficamente independentes, que se coordenam de modo bidentado em ponte a quatro moléculas do ligante 4,4-sulfonildibenzóico. Mesmo utilizando os mesmos metais e ligante, obteve-se compostos distintos a partir de modificações nas metodologias sintéticas. A espectroscopia de fotoluminescência para os compostos policristalinos foi realizada, e os espectros de excitação, emissão e tempo de vida foram obtidos, e a partir de suas análises, pode-se verificar novamente que se obteve uma excelente proposta estrutural para os compostos, e ter informações como taxa de decaimento radiativo e não radiativo, eficiência quântica e obter os diagramas de cromaticidade, que indicaram uma pureza de emissão para os compostos de  $\text{Eu}^{3+}$ .

Palavras-chave: lantanídeos; compostos de coordenação; luminescência.

## ABSTRACT

The abundance and wide applicability of lanthanides increases interest and the search for new coordination compounds containing these ions. Therefore, the objective of the work was to synthesize coordination compounds involving lanthanide ions for subsequent study of their photoluminescent properties. Eight compounds were obtained using the 4,4-sulfonyldibenzoic ligand, of which seven were polycrystalline compounds whose structures could be proposed based on characterizations performed. These characterizations included vibrational spectroscopy in the infrared region and Raman spectroscopy, elemental analysis (C, H, N) and thermal analysis (TG) and then it can be inferred that the  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Sm}^{3+}$  compounds are isostructural. The other compound crystallized in the form of a single crystal, whose structure was elucidated by the single crystal X-ray diffraction. The structure contains two crystallographically independent  $\text{Eu}^{3+}$  metal centres, which coordinate in a bidentate bridging manner to four of the 4,4-sulfonyldibenzoic acid ligand. Despite using the same metals and ligand, different compounds were obtained by modifying the synthetic methodology. Photoluminescence spectroscopy of the polycrystalline compounds was carried out, and excitation, emission and lifetime spectra were obtained. From their analysis, it was confirmed that an excellent structural proposal for the compounds was achieved. Information such as radiative and non-radiative decay, quantum efficiency, and chromaticity diagrams were obtained, indicating a purity of emission for the  $\text{Eu}^{3+}$  compounds.

Keywords: lanthanides; coordination compounds; luminescence.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

|   |    |
|---|----|
| Figura 1 - Linha do tempo da descoberta dos lantanídeos.....  | 18 |
| Figura 2 - Tabela periódica com destaque dos Terras Raras. ....   | 19 |
| Figura 3 - Distribuição de densidade de carga radial para o $\text{Pr}^{3+}$ . ....   | 21 |
| Figura 4 - Magnitude da repulsão intereletrônica, acoplamento spin-órbita e campo ligante da configuração $4f^8$ de um íon $\text{Ln}^{3+}$ .....                         | 21 |
| Figura 5 - Diagrama de Jablonski. ....  | 23 |
| Figura 6 - Transferência de energia ligante-metal. ....   | 24 |
| Figura 7 - Transições radiativas do $\text{Eu}^{3+}$ e não radiativas das ligações O-H e O-D. ....  | 25 |
| Figura 8 - Diagrama de Dieke. ....  | 29 |
| Figura 9 - Automontagem de uma rede metalorgânica tridimensional, com processo de lavagem.....  | 32 |
| Figura 10 - Modos de coordenação dos ligantes carboxilatos. ....  | 34 |
| Figura 11 - Arranjo estrutural do ligante ácido 4,4- sulfonildibenzóico. ....   | 34 |
| Figura 12 - Ambiente de coordenação evidenciando o modo de coordenação do ligante. ....   | 43 |
| Figura 13 - a) Esfera de coordenação dos centros metálicos; b) Poliedro de coordenação do centro metálico de Eu1; c) Poliedro de coordenação do centro metálico Eu2. .... | 44 |
| Figura 14 - Expansão da rede polimérica ao longo do plano ac, evidenciando a sua simplificação.....   | 47 |
| Figura 15 - Estruturas supramoleculares tridimensionais a) ao longo do eixo b; b) ao longo do eixo c. ....  | 49 |
| Figura 16 - Representação das ligações de hidrogênio que formam cadeias.....  | 50 |
| Figura 17 - Espectros na região do infravermelho do EuSDB, SmSDB TbSDB, $\text{Na}_2(\text{sdb})$ e $\text{H}_2(\text{sdb})$ . ....                                       | 52 |
| Figura 18 - Espectros Raman dos compostos EuSDB, SmSDB, TbSDB e do ácido $\text{H}_2(\text{sdb})$ .....   | 54 |
| Figura 19 - Difratogramas dos compostos EuSDB, SmSDB, TbSDB e do ácido $\text{H}_2(\text{sdb})$ . ....  | 54 |
| Figura 20 - Curvas termogravimétricas para os compostos EuSDB, SmSDB e TbSDB. ....  | 56 |
| Figura 21 - Estruturas propostas para os compostos obtidos. a) EuSDB, b) SmSDB e c) TbSDB.....  | 57 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 22 - Espectros na região do infravermelho dos compostos EuSDB2, SmSDB2 TbSDB2, do sal Na <sub>2</sub> (sdb) e do ácido H <sub>2</sub> (sdb). .....             | 58 |
| Figura 23 - Espectros de infravermelho ampliado na região de aproximadamente 1400 cm <sup>-1</sup> para os compostos EuSDB2 e SmSDB2. ....                            | 59 |
| Figura 24 - Espectros Raman dos compostos EuSDB2, SmSDB2, TbSDB2 e do ácido H <sub>2</sub> (sdb). ....  | 60 |
| Figura 25 - Difractogramas dos compostos EuSDB2, SmSDB2, TbSDB2 e H <sub>2</sub> (sdb). ..  | 61 |
| Figura 26 - Análise termogravimétrica dos compostos EuSDB2, SmSDB2 e TbSDB2. ....   | 62 |
| Figura 27 - Estruturas propostas para os compostos: a) EuSDB2, b) SmSDB2 e c) TbSDB2. ....  | 63 |
| Figura 28 - Espectros na região do infravermelho para os compostos GdSDB, Na <sub>2</sub> (sdb) e H <sub>2</sub> (sdb). ....  | 64 |
| Figura 29 - Espectros Raman dos compostos GdSDB e H <sub>2</sub> (sdb). ....  | 66 |
| Figura 30 - Difractogramas dos compostos GdSDB e H <sub>2</sub> (sdb). ....   | 66 |
| Figura 31 - Curva termogravimétrica do composto GdSDB. ....   | 67 |
| Figura 32 - Estrutura proposta do composto GdSDB. ....  | 68 |
| Figura 33 - Espectro de excitação para: a) o composto EuSDB, b) o composto EuSDB2. ....   | 69 |
| Figura 34 - Espectro de excitação para: a) o composto TbSDB e b) o composto TbSDB2. ....  | 71 |
| Figura 35 - Espectro de excitação para: a) o composto SmSDB e b) o composto SmSDB2. ....  | 72 |
| Figura 36 - Espectro de emissão para: a) o composto EuSDB e b) o composto EuSDB2. ....  | 74 |
| Figura 37 - Deconvolução da banda de transição <sup>5</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>0</sub> : a) para o composto EuSDB e b) para o composto EuSDB2. .... | 76 |
| Figura 38 - Espectro de emissão: a) do composto TbSDB e b) do composto TbSDB2. ....   | 78 |
| Figura 39 - Espectro de emissão: a) do composto SmSDB e b) do composto SmSDB2 em 290 nm e c) do composto SmSDB2 em 401 nm. ....                                       | 79 |
| Figura 40 - Curva de decaimento para os compostos: a) EuSDB, b) EuSDB2, c) TbSDB, d) TbSDB2, e) SmSDB e f) SmSDB2. ....   | 82 |

Figura 41 - Diagrama de cromaticidade dos compostos: a) EuSDB, b) EuSDB2, c) TbSDB, d) TbSDB2, e) SmSDB e f) SmSDB2..... 85

## LISTA DE TABELAS

|   |    |
|---|----|
| Tabela 1 - Configuração eletrônica dos lantanídeos.....   | 19 |
| Tabela 2 - Nomenclatura para os termos, a partir do valor de S. ....  | 26 |
| Tabela 3 - Valores de L e letras correspondentes. ....  | 26 |
| Tabela 4 - Dados cristalográficos do composto Eu-sdb. ....  | 43 |
| Tabela 5 - Distâncias de ligação para o composto Eu-sdb. ....   | 45 |
| Tabela 6 - Ângulos de ligação para o íon Eu1 no composto Eu-sdb. ....   | 46 |
| Tabela 7 - Ângulos de ligação para o íon Eu2 no composto Eu-sdb. ....   | 47 |
| Tabela 8 - Ligações de hidrogênio convencionais e não convencionais. ....   | 48 |
| Tabela 9 - Análise elementar dos compostos de EuSDB, TbSDB e SmSDB. ....  | 56 |
| Tabela 10 - Análise elementar dos compostos EuSDB2, SmSDB2 e TbSDB2. ....   | 63 |
| Tabela 11 - Análise elementar do composto GdSDB. ....   | 67 |
| Tabela 12 - Números de componentes Stark para os compostos de Eu <sup>3+</sup> .....  | 75 |
| Tabela 13 - Valores do tempo de vida para todos os compostos LnSDB e LnSDB2<br>obtidos. ....  | 84 |
| Tabela 14 - Parâmetros de intensidades experimentais, eficiência quântica, tempo de<br>vida, taxas de decaimento radiativo e não radiativo e R <sub>Eu</sub> para os compostos EuSDB e EuSDB2.<br>..... | 84 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$A_{\text{rad}}$  - Taxa de decaimento radiativo

$A_{\text{nrad}}$  - Taxa de decaimento não radiativo

$A_{\text{Total}}$  - Taxa de decaimento radiativo total

$\eta$  - Eficiência Quântica

$\tau$  - Tempo de vida

$\omega$  - frequência angular da transição

$\hbar$  - constante de Planck reduzida

$c$  - velocidade da luz

$\chi$  - termo de correção de Lorentz

$\Omega_{\lambda}$  - parâmetro de intensidade experimental

**CCDC** - Centro de Dados Cristalográficos de Cambridge

**DMF** - Dimetilformamida

**DRX** - Difração de raios X

**TG** – Curva TG

**DTG** - Derivada da curva TG

**H<sub>2</sub>(sdb)** - Ácido 4,4-sulfonildibenzóico

**IV** - Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

**Ln** - Lantanídeos

**LOFs** - Redes Lantanídeas Orgânicas (do inglês *lanthanide-organic framework*)

**MOF** - Redes Metalorgânicas (do inglês *metal-organic framework*)

**S<sub>0</sub>** - Estado singleto fundamental

**S<sub>1</sub>** - Estado singleto excitado

**T<sub>1</sub>** - Estado tripleto excitado

**v** - Estiramento

## SUMÁRIO

|       |   |    |
|-------|---|----|
| 1     | INTRODUÇÃO.....   | 18 |
| 1.1   | Microestados eletrônicos e os termos espectroscópicos.....  | 25 |
| 1.2   | Parâmetros de intensidade experimental para os compostos de $\text{Eu}^{3+}$ .....  | 30 |
| 1.3   | Compostos de coordenação.....   | 32 |
| 1.4   | Ligantes Carboxilatos.....  | 33 |
| 2     | OBJETIVOS.....  | 36 |
| 3     | METODOLOGIA.....  | 37 |
| 3.1   | Reagentes.....  | 37 |
| 3.2   | Síntese do composto Eu-sdb.....   | 37 |
| 3.3   | Síntese dos compostos de $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ com $\text{H}_2(\text{sdb})$ .....  | 37 |
| 3.4   | Síntese dos compostos de $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ com $\text{H}_2(\text{sdb})$ alterando tempo, temperatura e solvente..... | 38 |
| 3.5   | Síntese do composto de $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ com $\text{H}_2(\text{sdb})$ .....   | 38 |
| 3.6   | Caracterização dos Compostos.....   | 39 |
| 3.6.1 | Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....  | 39 |
| 3.6.2 | Espectroscopia de espalhamento Raman.....   | 39 |
| 3.6.3 | Difração de raios X por monocristal.....  | 39 |
| 3.6.4 | Difração de raios X por policristais.....   | 40 |
| 3.6.5 | Análise Termogravimétrica (curvas TG).....  | 40 |
| 3.6.6 | Análise Elementar.....  | 40 |
| 3.6.7 | Espectroscopia de fotoluminescência.....  | 40 |
| 4     | RESULTADOS E DISCUSSÕES.....  | 42 |
| 4.1   | Descrição cristalográfica do composto de Eu-sdb.....  | 42 |
| 4.2   | Caracterização dos compostos de $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ com $\text{H}_2(\text{sdb})$ – LnSDB.....                          | 51 |
| 4.2.1 | Caracterização por espectroscopia vibracional na região do infravermelho.....   | 51 |
| 4.2.2 | Caracterização por Espectroscopia Raman.....  | 53 |

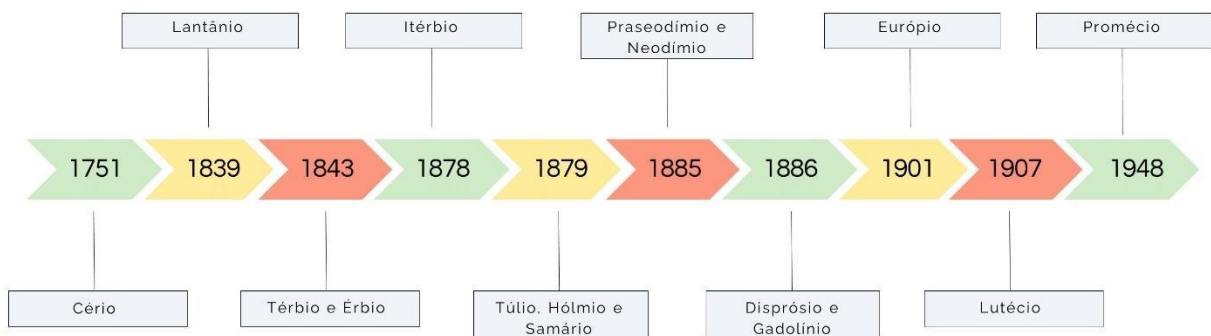


|        |   |    |
|--------|---|----|
| 4.2.3  | Caracterização por difração de raios X por policristais.....  | 54 |
| 4.2.4  | Caracterização por análise termogravimétrica (TG).....  | 55 |
| 4.2.5  | Caracterização por análise elementar (CHN) .....  | 56 |
| 4.3    | Caracterização dos compostos de $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ com $\text{H}_2(\text{sdb})$ alterando tempo, temperatura e solvente – LnSDB2..... | 57 |
| 4.3.1  | Caracterização por espectroscopia vibracional na região do Infravermelho .....  | 58 |
| 4.3.2  | Caracterização por Espectroscopia Raman.....  | 60 |
| 4.3.3  | Caracterização por difração de raio X por policristais .....  | 61 |
| 4.3.4  | Caracterização por análise termogravimétrica (TG).....  | 61 |
| 4.3.5  | Caracterização por análise elementar (CHN) .....  | 62 |
| 4.4    | Caracterização dos compostos de $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ com $\text{H}_2(\text{sdb})$ alterando a síntese – GdSDB<br>64                                |    |
| 4.4.1  | Caracterização por espectroscopia vibracional na região do Infravermelho .....  | 64 |
| 4.4.2  | Caracterização por Espectroscopia Raman.....  | 65 |
| 4.4.3  | Caracterização por difração de raios X por policristais.....  | 66 |
| 4.4.4  | Caracterização por análise termogravimétrica (TG).....  | 67 |
| 4.4.5  | Caracterização por análise elementar (CHN) .....  | 67 |
| 4.5    | Espectroscopia de fotoluminescência.....  | 68 |
| 4.5.1. | Espectros de excitação dos compostos de $\text{Eu}^{3+}$ , $\text{Tb}^{3+}$ e $\text{Sm}^{3+}$ .....  | 68 |
| 4.5.2. | Espectros de emissão dos compostos de $\text{Eu}^{3+}$ , $\text{Tb}^{3+}$ e $\text{Sm}^{3+}$ .....  | 73 |
| 4.5.3. | Perfil de decaimento da luminescência para os compostos de $\text{Eu}^{3+}$ , $\text{Tb}^{3+}$ e $\text{Sm}^{3+}$ .....   | 81 |
| 4.5.4. | Parâmetros de intensidade, taxas de emissão radiativa e eficiência quântica para os compostos de $\text{Eu}^{3+}$ .....   | 84 |
| 4.5.5. | Diagramas de cromaticidade (CIE) .....  | 85 |
| 5      | CONCLUSÃO.....  | 88 |
|        | REFERÊNCIA .....  | 89 |

# 1 INTRODUÇÃO

O primeiro registro histórico de um mineral que posteriormente seria classificado como lantanídeo surgiu em 1751, com a descoberta de uma “pedra pesada de Bastnas” pelo sueco Axel Frederik Cronstedt, que posteriormente foi chamado de cerita (TOMA *et al.*, 2014). Em contrapartida, em 1787 o também sueco Carl Axel Arrhenius, descobriu a iterbita, mineral nomeado posteriormente como gadolinita, que para alguns cientistas era o início da química dos Terras Raras (TOMA *et al.*, 2014). Foi a partir de então que novos minerais começaram a ser descobertos e os lantanídeos começaram a ser isolados como mostra a Figura 1.

**Figura 1.** Linha do tempo da descoberta dos lantanídeos.



**Fonte:** Adaptado de (TOMA *et al.*, 2014).

Os lantanídeos são compostos por 15 elementos da tabela periódica, sendo eles La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, e Lu e são popularmente conhecidos como “terras raras”, juntamente com os elementos Y e Sc, assim como mostra a Figura 2. Esse nome surgiu, porque inicialmente esses elementos foram isolados na forma de seus óxidos que se assemelhavam aos materiais conhecidos como terras (CALDERÓN; PALACIO, 2020). Porém, essa definição não é apropriada, pois designa elementos de natureza metálica e não propriamente seus óxidos, assim como “raras” também não, uma vez que os lantanídeos são mais abundantes que muitos elementos da tabela periódica como cobalto, níquel, prata, chumbo, bismuto e outros (GALAÇO; LIMA; SERRA, 2018). Além disso, devido às suas similaridades químicas, tem-se dificuldades na separação dos lantanídeos para a obtenção dos elementos individuais, sendo necessário o uso de diversas técnicas de separação, sendo a extração por solventes a mais utilizada (LI, XIAO ZHEN *et al.*, 2018; TOMA *et al.*, 2014).

**Figura 2.** Tabela periódica com destaque dos Terras Raras.

|    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |  |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|--|
| H  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | He |  |
| Li | Be |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | B  | C  | N  | O  | F  | Ne |  |
| Na | Mg |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | Al | Si | P  | S  | Cl | Ar |  |
| K  | Ca | Sc | Ti | V  | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr |  |
| Rb | Sr | Y  | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I  | Xe |  |
| Cs | Ba |    | Hf | Ta | W  | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn |  |
| Fr | Ra |    | Rf | Db | Sg | Bh | Hs | Mt | Ds | Rg | Cn | Nh | Fl | Mc | Lv | Ts | Og |  |
|    |    | ↓  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |  |
|    |    | 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 |    |  |

**Fonte:** Elaborado pela própria autora (2024).

A configuração eletrônica dos íons lanatânios quando se tem o átomo neutro é  $[\text{Xe}]4f^n 6s^2$  ou  $[\text{Xe}]4f^{n-1} 5d^1 6s^2$  sendo que seus números atômicos variam de 57 a 71, como mostra a Tabela 1. O estado de oxidação mais estável é 3+, que dá origem à configuração eletrônica  $[\text{Xe}]4f^n$ , onde n pode variar de 0 a 14. Com isso, os subníveis 4f dos lanatânios estão incompletas, e então diferentes arranjos de elétrons 4f podem gerar diferentes níveis de energia (BINNEMANS, 2009). Porém, também podem ser encontrados no estado de oxidação 2+, para os elementos  $\text{Nd}^{2+}$ ,  $\text{Sm}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Tm}^{2+}$  e  $\text{Yb}^{2+}$  e no estado de oxidação 4+, para  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Pr}^{4+}$ ,  $\text{Tb}^{4+}$  e  $\text{Dy}^{4+}$ , apresentando as configurações eletrônicas mostrados na Tabela 1 (EVANS, 1985; VOGLER; KUNKELY, 2006).

**Tabela 1.** Configuração eletrônica dos lanatânios.

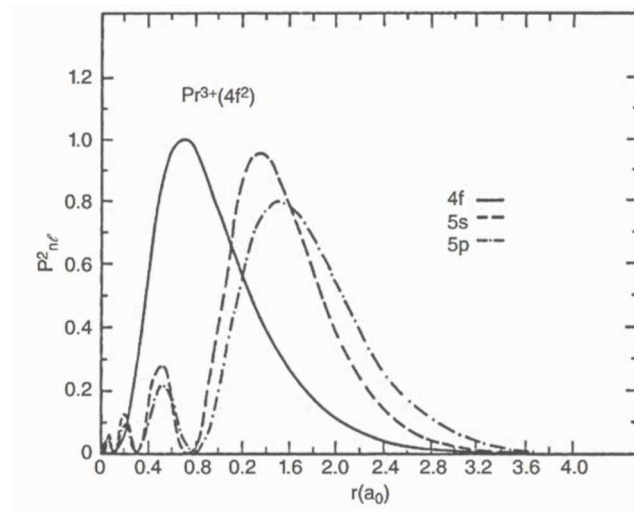
| Elemento           | Símbolo | Configuração eletrônica | $\text{Ln}^{2+}$  | $\text{Ln}^{3+}$  | $\text{Ln}^{4+}$  |
|--------------------|---------|-------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| <b>Lantânio</b>    | La      | $[\text{Xe}]5d^1 6s^2$  |                   | $[\text{Xe}]$     |                   |
| <b>Céριο</b>       | Ce      | $[\text{Xe}]4f^2 6s^2$  |                   | $[\text{Xe}]4f^1$ | $[\text{Xe}]$     |
| <b>Praseodímio</b> | Pr      | $[\text{Xe}]4f^3 6s^2$  |                   | $[\text{Xe}]4f^2$ | $[\text{Xe}]4f^1$ |
| <b>Neodímio</b>    | Nd      | $[\text{Xe}]4f^4 6s^2$  | $[\text{Xe}]4f^4$ | $[\text{Xe}]4f^3$ |                   |
| <b>Promécio</b>    | Pm      | $[\text{Xe}]4f^5 6s^2$  |                   | $[\text{Xe}]4f^4$ |                   |

|                  |    |                                |                      |                                     |
|------------------|----|--------------------------------|----------------------|-------------------------------------|
| <b>Samário</b>   | Sm | $[\text{Xe}]4f^6 6s^2$         | $[\text{Xe}]4f^6$    | $[\text{Xe}]4f^5$                   |
| <b>Európio</b>   | Eu | $[\text{Xe}]4f^7 6s^2$         | $[\text{Xe}]4f^7$    | $[\text{Xe}]4f^6$                   |
| <b>Gadolínio</b> | Gd | $[\text{Xe}]4f^7 5d^1 6s^2$    |                      | $[\text{Xe}]4f^7$                   |
| <b>Térbio</b>    | Tb | $[\text{Xe}]4f^9 6s^2$         |                      | $[\text{Xe}]4f^8$ $[\text{Xe}]4f^7$ |
| <b>Disprósio</b> | Dy | $[\text{Xe}]4f^{10} 6s^2$      |                      | $[\text{Xe}]4f^9$ $[\text{Xe}]4f^8$ |
| <b>Hólmio</b>    | Ho | $[\text{Xe}]4f^{11} 6s^2$      |                      | $[\text{Xe}]4f^{10}$                |
| <b>Érbio</b>     | Er | $[\text{Xe}]4f^{12} 6s^2$      |                      | $[\text{Xe}]4f^{11}$                |
| <b>Túlio</b>     | Tm | $[\text{Xe}]4f^{13} 6s^2$      | $[\text{Xe}]4f^{13}$ | $[\text{Xe}]4f^{12}$                |
| <b>Itérbio</b>   | Yb | $[\text{Xe}]4f^{14} 6s^2$      | $[\text{Xe}]4f^{14}$ | $[\text{Xe}]4f^{13}$                |
| <b>Lutécio</b>   | Lu | $[\text{Xe}]4f^{14} 5d^1 6s^2$ |                      | $[\text{Xe}]4f^{14}$                |

**Fonte:** Elaborado pela própria autora (2024).

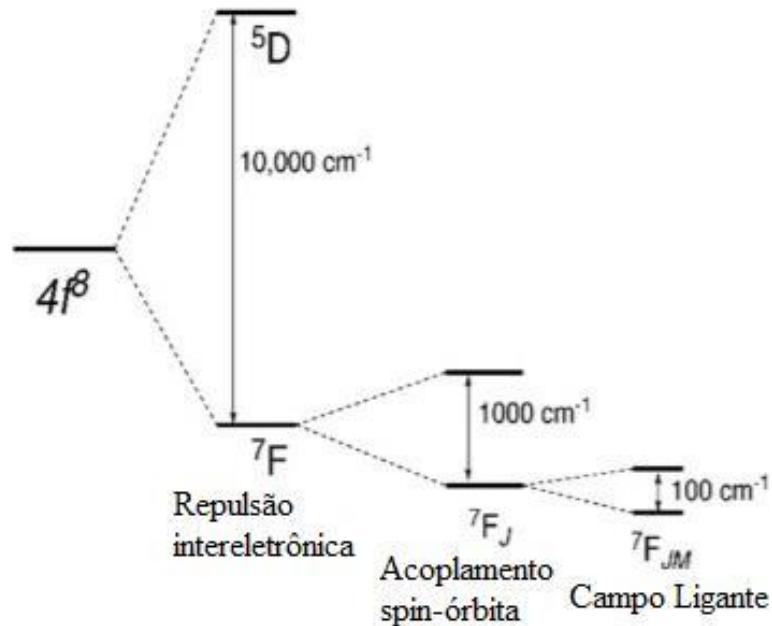
Os lantanídeos, quando se apresentam no estado trivalente, apresentam elétrons no orbital  $4f$ , que são protegidos do ambiente de coordenação pelos orbitais  $5s$  e  $5p$  preenchidos, que são mais espacialmente estendidos, como pode ser visto na Figura 3 que apresenta a distribuição de densidade de carga radial para o  $\text{Pr}^{3+}$  (DE BETTENCOURT-DIAS, 2014). Como resultado da blindagem e do alto número atômico, a repulsão intereletrônica tem magnitude de aproximadamente  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ , enquanto o acoplamento spin-órbita e o campo ligante têm magnitudes aproximadas de  $10^3$  e  $10^2 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Assim, a divisão dos níveis de energia dos íons  $\text{Ln}^{3+}$  é determinada pela repulsão intereletrônica, como mostra a Figura 4 (MONTEIRO, 2020).

**Figura 3.** Distribuição de densidade de carga radial para o  $\text{Pr}^{3+}$ .



Fonte: Adaptado de (DE BETTENCOURT-DIAS, 2014).

**Figura 4.** Magnitude da repulsão intereletrônica, acoplamento spin-órbita e campo ligante da configuração  $4f^8$  de um íon  $\text{Ln}^{3+}$ .



Fonte: Adaptado de (MONTEIRO, 2020).

A maioria dos lantanídeos, com exceção do  $\text{La}^{3+}$  e  $\text{Lu}^{3+}$  possuem emissão em quase todo o espectro, sendo esses espectros característicos de cada íon metálico (MINGOS, 2015). Alguns luminescem na região do visível como  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$  emitindo na região do vermelho, verde, laranja e azul, respectivamente. Outros emitem na região do infravermelho próximo

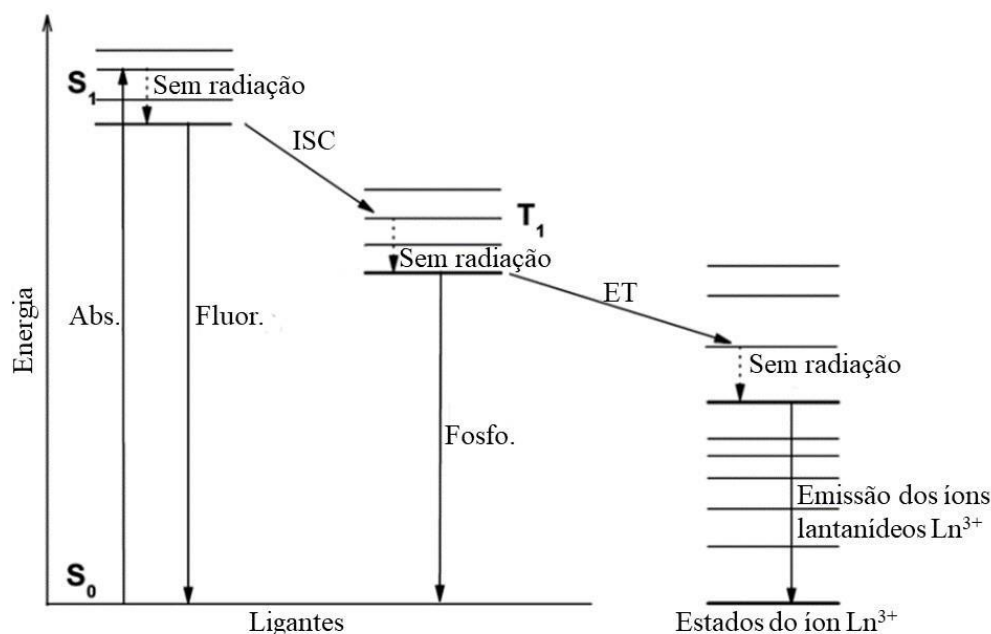
como o  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ . Alguns podem emitir tanto na região do visível quanto na região do infravermelho próximo. O  $\text{Gd}^{3+}$  emite na região do ultravioleta, porém sua luminescência só pode ser observada na ausência de ligantes orgânicos com níveis singletos e tripletos baixos, e o  $\text{Ce}^{3+}$  emite em uma faixa de 370-410 nm devido a transição permitida  $5d-4f$  (BINNEMANS, 2009).

As transições  $f-f$  são de baixa intensidade, uma vez que, elas são proibidas pela Regra de Laporte ( $\Delta l = \pm 1$ ), não ocorrendo mudança de paridade e com isso a sua eficiência de absorção é fraca (YOUNIS *et al.*, 2021). Para aumentar essa intensidade e a absorção dos íons lantanídeos, geralmente se utiliza de ligantes orgânicos para a construção de complexos discretos e polímeros de coordenação, já que os ligantes sensibilizam a emissão de  $\text{Ln}^{3+}$  através do efeito antena. A presença do ligante causa um desdobramento do campo ligante, fazendo com que, as transições proibidas por paridade se tornem parcialmente permitidas pela mistura de orbitais  $4f$  e  $5d$  (MINGOS, 2015).

Com isso Crosby e Whan em 1961 e 1962 (CROSBY; WHAN; FREEMAN, 1962), estudaram alguns mecanismos para a transferência de energia dos ligantes orgânicos para os íons lantanídeos  $\text{Ln}^{3+}$  (WHAN; CROSBY, 1962), que é utilizado até hoje e está apresentado na Figura 5, o processo envolve quatro etapas principais, sendo elas:

- 1- Etapa de excitação na presença de luz ultravioleta;
- 2- Energia do estado excitado singlete  $S_1$  é transferida para o estado excitado tripleto  $T_1$ , via cruzamento inter sistema não radiativo;
- 3- Transferência de energia intramolecular de  $T_1$  para íons  $\text{Ln}^{3+}$  concomitantes com a população dos estados  $4f$  excitados;
- 4- Os íons  $\text{Ln}^{3+}$  podem ter uma transição radiativo para um estado de menor energia resultando em emissão na linha característica (CROSBY; WHAN; ALIRE, 1961).

**Figura 5.** Diagrama de Jablonski.



**Fonte:** Adaptada de (FENG; ZHANG, 2013). **Legenda:** S<sub>0</sub> = Singleto fundamental, S<sub>1</sub> = Singleto excitado, T<sub>1</sub> = Tripleto excitado, Abs. = Absorção, Fluor. = Fluorescência, Fosfo. = Fosforecência, ISC = Cruzamento Inter sistema, ET = Transferência de energia.

As posições relativas dos estados singleto e tripleto são importantes, pois podem influenciar na eficiência do cruzamento inter sistemas, bem como a transferência de energia e na retro transferência (DE BETTENCOURT-DIAS, 2014). Em um trabalho realizado por Latva e colaboradores eles mostraram como a posição do estado tripleto mais alta em relação ao estado emissor do íon Ln<sup>3+</sup> é importante para a eficiência da transferência de energia. Realizando um estudo com mais de 41 ligantes, notou-se que para o íon Eu<sup>3+</sup> uma boa transferência de energia acontece na faixa de ( $\Delta E = T_1 - {}^5D_J = 2500-4000 \text{ cm}^{-1}$ ), com eficiência de emissão entre 15 a 38 %. Para o Tb<sup>3+</sup> observou-se uma faixa de  $2000-4300 \text{ cm}^{-1}$ , com uma eficiência de emissão entre 21-58 %, além disso, se  $\Delta E \leq 1850 \text{ cm}^{-1}$ , pode-se observar a retro transferência (LATVA *et al.*, 1997).

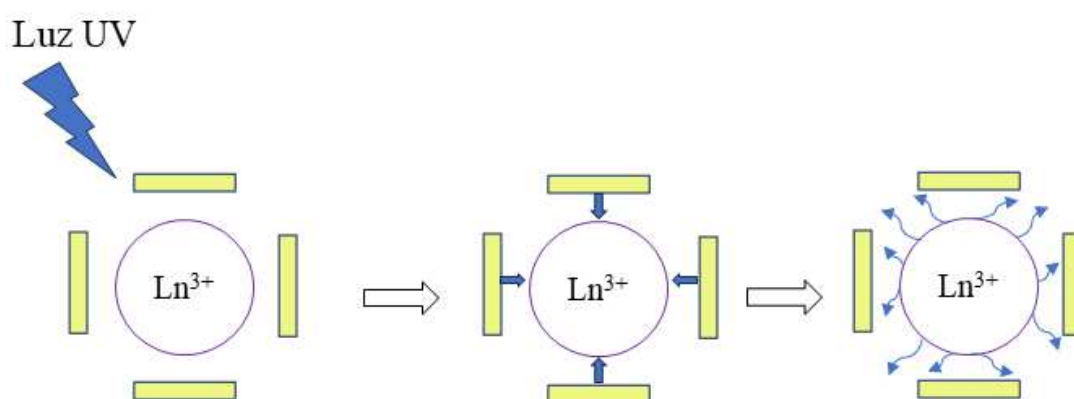
Diversos trabalhos na literatura descrevem a transferência de energia ligante-metal, utilizando uma gama de ligantes, assim como Oliveira e colaboradores, que descrevem a transferência do ligante ibuprofeno para Ln<sup>3+</sup> (DE OLIVEIRA *et al.*, 2017). Arrué e colaboradores, realizaram um estudo comparativo da transferência de energia para seis derivados de  $\beta$ -dicetonas, verificando uma menor eficiência quando tem-se a presença de um grupo -azo no ligante (ARRUÉ *et al.*, 2021). Jeon e colaboradores, obtiveram complexos com o ligante quirál (S,S/R,R) N, N'-bis(3,5-dinitrosalicilideno)-1,2-ciclohexanodiamina e

observaram uma baixa eficiência na transferência de energia para os compostos de  $Tb^{3+}$  (JEON *et al.*, 2023).

O processo de transferência de energia, pode ser elucidado em três partes, como já dito, (Figura 6), sendo elas:

- 1- Ocorre a excitação do ligante com luz UV;
- 2- Ocorre a transferência intramolecular do ligante para o estado excitado do íon  $Ln^{3+}$ ;
- 3- O íon  $Ln^{3+}$  emite luz após o decaimento radiativo do estado excitado, para um estado de menor energia, que resulta na luminescência.

**Figura 6.** Transferência de energia ligante-metal.

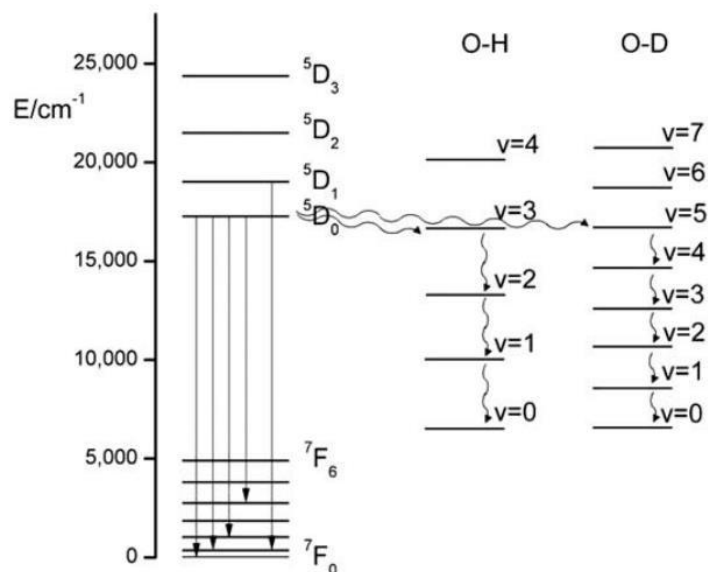


**Fonte:** Elaborado pela própria autora (2024). **Legenda:** Bastões amarelos representam os ligantes.

Contudo, a eficiência da transferência de energia, depende de alguns fatores, sendo eles: a natureza do ligante, o solvente, a temperatura, a localização do estado tripleto  $T_1$  em relação ao nível emissor do íon  $Ln^{3+}$ , a presença de moléculas de água na primeira esfera de coordenação e grupos específicos, como por exemplo,  $-CH$  e  $-NH$ , que diminuem a eficiência da emissão devido as suas vibrações de alta energia, promovendo um *quenching* da luminescência. (HASEGAWA *et al.*, 2022), como mostra a Figura 7. Então, para se obter compostos de coordenação com bons valores de eficiência quântica, deve-se utilizar determinados ligantes e solventes, a fim de evitar a presença de moléculas de água, grupos  $-CH$ ,  $-NH$  e outros, e escolher as melhores metodologias sintéticas para a obtenção dos mesmos (BÜNZLI *et al.*, 2010; DE BETTENCOURT-DIAS, 2014).



**Figura 7.** Transições radiativas do  $\text{Eu}^{3+}$  e não radiativas das ligações O-H e O-D.



**Fonte:** Adaptada de (DE BETTENCOURT-DIAS, 2014).

### 1.1 Microestados eletrônicos e os termos espectroscópicos

É comum descrever as configurações dos átomos ou íons semelhantes ao hidrogênio, ou seja, com apenas um elétron, em termos dos números quânticos  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$ ,  $s$  e  $m_s$ . Para átomos e íons polieletrônicos, energia de troca e emparelhamento levam a diferentes configurações ou microestados com diferentes energias, que são descritas por novos números quânticos: momento angular orbital total ( $L$ ), obtido a partir do somatório do número quântico  $m_l$ , com sua projeção ao longo do eixo  $z$ , geralmente indicado como a multiplicidade de orbital ( $2L+1$ ), momento angular orbital magnético total ( $M_L$ ) e momento angular do spin total ( $S$ ), obtido a partir do somatório do número quântico  $m_s$ , geralmente indicado como a multiplicidade de spin ( $2S+1$ ), com projeção ao longo do eixo  $z$  e spin magnético total ( $M_S$ ). Para os elementos pesados, como os lantanídeos, o acoplamento do spin e dos momentos angulares é visto, e tem-se o número quântico acoplamento spin-órbita ou número quântico de Russell-Saunders ( $J$ ). Para descrever microestados individuais, se tem a seguinte fórmula  $^{2S+1}L_J$ , onde para cada valor de  $S$ , tem-se um valor de multiplicidade, que pode receber a nomenclatura apresentada na Tabela 2 (DE BETTENCOURT-DIAS, 2014).

**Tabela 2.** Nomenclatura para os termos, a partir do valor de S.

| S   | 2S+1 | Nomenclatura |
|-----|------|--------------|
| 0   | 1    | Singleto     |
| ½   | 2    | Dupleto      |
| 1   | 3    | Tripleto     |
| 3/2 | 4    | Quarteto     |
| 2   | 5    | Quinteto     |

**Fonte:** Elaborado pela própria autora (2024).

Para o momento angular total (L), tem-se a atribuição de uma letra, para cada valor permitido, fazendo uma correlação ao número quântico azimutal, em que, para cada número, um termo é atribuído (*s, p, d, f, g, ...*), os valores de L e os termos correspondentes estão apresentadas na Tabela 3.

**Tabela 3.** Valores de L e letras correspondentes.

| L     | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 |
|-------|---|---|---|---|---|
| Termo | s | p | d | f | g |

**Fonte:** Elaborado pela própria autora (2024).

Já os valores do número quântico de Russell-Saunders (*J*), tem-se que eles podem assumir os valores de (L+S), (L+S) -1, ..., (L-S).

Os termos podem ser obtidos determinando os microestados ou a partir de combinações permitidas de todos os elétrons descritos por números quânticos, do átomo ou íon em questão. Como múltiplas combinações de elétrons são permitidas, muitos microestados estão presentes e segue-se a Regra de Hund para a determinação do estado fundamental. O estado fundamental terá a maior multiplicidade de spin e a maior multiplicidade orbital, correspondendo a um maior valor de L. Caso, S e L sejam iguais para dois estados, o estado fundamental corresponderá ao maior valor de J, se a camada de elétrons estiver mais que a metade preenchida, ou um multiplete invertido, é o menor valor de J, se o orbital for menos que meio preenchido, é um multiplete regular (DE BETTENCOURT-DIAS, 2014; DIGHE; SAUDAGAR, 2016; SEN *et*

al., 1991). De uma forma prática, é possível calcular o número de microestados a partir da Equação 1.

$$\frac{n!}{x!(n-x!)} \quad \text{Equação 1}$$

Onde,  $n$  é  $2(2l+1)$  ou o dobro de número de orbitais e  $x$  é o número total de elétrons.

Como exemplo, para a configuração eletrônica  $f^4$ , tem-se que  $n$  é 14 e  $x$  é 4, então, substituindo na equação, tem-se:

$$\frac{14!}{4!(14! - 4!)} = 1001 \text{ microestados.}$$

Para os íons lantanídeos utilizados no trabalho, tem-se os seguintes termos espectroscópicos:

1. Íon  $\text{Sm}^{3+}$

Tem-se configuração eletrônica  $4f^5$ ;

Seguindo a Regra de Hund, tem-se a distribuição dos elétrons nos orbitais  $f$ :

|    |    |    |   |    |    |    |
|----|----|----|---|----|----|----|
| ↑  | ↑  | ↑  | ↑ | ↑  |    |    |
| +3 | +2 | +1 | 0 | -1 | -2 | -3 |

$L = \sum m_l = +3 + 2 + 1 + 0 - 1 = 5$ , referente ao termo  $h$

$$S = 5 \times \frac{1}{2} = \frac{5}{2}$$

$(2S+1) = 6$ , sexteto

Possíveis termos  $J$ :  $\frac{15}{2}, \frac{13}{2}, \frac{11}{2}, \frac{9}{2}, \frac{7}{2}, \frac{5}{2}$

Possíveis termos espectroscópicos:  ${}^6\text{H}_{15/2}, {}^6\text{H}_{13/2}, {}^6\text{H}_{11/2}, {}^6\text{H}_{9/2}, {}^6\text{H}_{7/2}, {}^6\text{H}_{5/2}$

$$\frac{22!}{5!(22! - 5!)} = 26334 \text{ microestados.}$$

2. Íon  $\text{Eu}^{3+}$

Tem-se configuração eletrônica  $4f^6$ ;

Seguindo a Regra de Hund, tem-se a distribuição dos elétrons nos orbitais  $f$

|    |    |    |   |    |    |    |
|----|----|----|---|----|----|----|
| ↑  | ↑  | ↑  | ↑ | ↑  | ↑  |    |
| +3 | +2 | +1 | 0 | -1 | -2 | -3 |

$L = \sum m_l = +3 + 2 + 1 + 0 - 1 - 2 = 3$ , referente ao termo  $f$

$$S = 6 \times \frac{1}{2} = 3$$

$(2S+1) = 7$ , septeto

Possíveis termos  $J$ : 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0

Possíveis termos espectroscópicos:  ${}^7F_6, {}^7F_5, {}^7F_4, {}^7F_3, {}^7F_2, {}^7F_1, {}^7F_0$

$$\frac{14!}{6! (14! - 6!)} = 3003 \text{ microestados}$$

### 3. Íon $Gd^{3+}$

Tem-se configuração eletrônica  $4f^7$ ;

Seguindo a Regra de Hund, tem-se a distribuição dos elétrons nos orbitais  $f$

|    |    |    |   |    |    |    |
|----|----|----|---|----|----|----|
| ↑  | ↑  | ↑  | ↑ | ↑  | ↑  | ↑  |
| +3 | +2 | +1 | 0 | -1 | -2 | -3 |

$L = \sum m_l = +3 + 2 + 1 + 0 - 1 - 2 - 3 = 0$ , referente aos termos

$$S = 7 \times \frac{1}{2} = \frac{7}{2}$$

$(2S+1) = 8$ , octeto

Possíveis termos  $J$ :  $\frac{7}{2}$

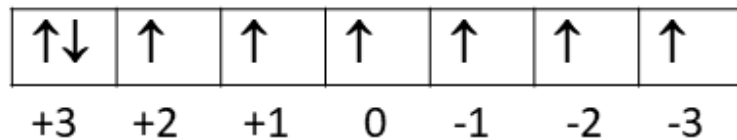
Possíveis termos espectroscópicos:  ${}^8S_{7/2}$

$$\frac{2!}{7! (2! - 7!)} = 3342 \text{ microestados}$$

### 4. Íon $Tb^{3+}$

Tem-se configuração eletrônica  $4f^8$ ;

Seguindo a Regra de Hund, tem-se a distribuição dos elétrons nos orbitais  $f$



$L = \sum m_l = +3 + 3 + 2 + 1 + 0 - 1 - 2 - 3 = 3$ , referente ao termo  $f$

$$S = 6 \times \frac{1}{2} = 3$$

$(2S+1) = 7$ , septeto

Possíveis termos  $J$ : 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0

Possíveis termos espectroscópicos:  ${}^7F_6, {}^7F_5, {}^7F_4, {}^7F_3, {}^7F_2, {}^7F_1, {}^7F_0$

$$\frac{14!}{8! (14! - 8!)} \quad 3003 \text{ microestados}$$

Os termos espectroscópicos em ordem de energia, seguem as três regras enunciadas por Hund, fazendo com que se tenha uma disposição correta de energia para os termos, sem que seja necessário fazer qualquer tipo de cálculo, com as seguintes regras:

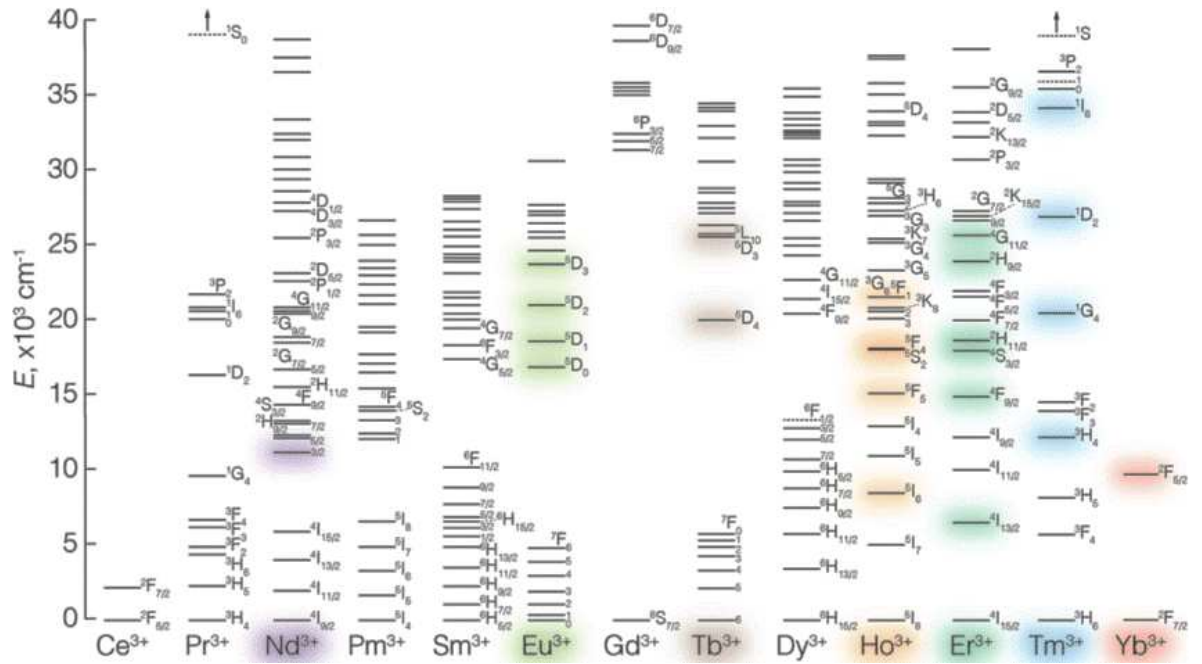
1ª regra: Quanto mais alto  $S$  e, portanto, mais alto  $(2S + 1)$ , menor será a energia. (Esta regra é geralmente conhecida como a "regra de multiplicidade máxima").

2ª regra: Para uma dada configuração, se dois ou mais termos tiverem o mesmo  $S$ , o que possuir maior  $L$ , terá a menor energia.

3ª regra: Para um determinado termo, para valores de  $L$  e de  $S$ , o nível com o menor valor de  $J$  é o mais estável se a subcamada estiver com menos da metade preenchida e o nível com o mais elevado valor de  $J$  é o mais estável se a subcamada estiver com mais da metade preenchida (NATARAJAN SUBRAMANIAN E SEVERINO FRANCISCO DE OLIVEIRA, 1997).

Na Figura 8, tem-se um diagrama de Dieke, apresentando alguns dos estados fundamentais e excitados para os íons  $Ln^{3+}$ , com os termos espectroscópicos de cada um deles.

**Figura 8.** Diagrama de Dieke.



Fonte: Adaptado de (SKRIPKA, 2020).

## 1.2 Parâmetros de intensidade experimental para os compostos de $\text{Eu}^{3+}$

Os parâmetros de Judd-Ofelt ou parâmetros de intensidades experimentais das transições  $4f-4f$ , denominado como  $\Omega_\lambda$  ( $\lambda = 2, 4$  e  $6$ ), podem ser determinados a partir da intensidade das transições  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$  ( $J = 2, 4$  e  $6$ ) do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , onde os mecanismos de dipolo elétrico e acoplamento dinâmico ocorrem de forma simultânea (NEHRA *et al.*, 2022; SONG; SONG; ZHANG, 2015). A partir dos espectros de emissão dos compostos com  $\text{Eu}^{3+}$ , é possível obter as intensidades de transição, que são dadas pela Equação 2.

$$I_{0 \rightarrow j} = \hbar \omega_{0 \rightarrow j} A_{0 \rightarrow j} N_0 = S_{0 \rightarrow j} \quad \text{Equação 2}$$

Onde,  $\hbar \omega_{0 \rightarrow j}$  é a energia de transição,  $A_{0 \rightarrow j}$  é o coeficiente de emissão de Einstein e  $N_0$  é a população de nível emissor  ${}^5\text{D}_0$  e  $S_{0 \rightarrow j}$  são as áreas de emissão que correspondem as transições  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ . As transições  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  obtidas nos espectros de referência podem ser usadas para determinar os valores de  $A_{0 \rightarrow j}$  (BAO *et al.*, 2021). Então, os valores de  $A_{0 \rightarrow j}$  para as transições de dipolo elétrico induzido ( ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{2,4,6}$ ), podem ser determinados pela Equação 3.

$$A_{0 \rightarrow j(\text{exp})} = \left( \frac{\sigma_{0 \oplus 1}}{S_{0 \oplus 1}} \right) \left( \frac{S_{0 \oplus j}}{\sigma_{0 \oplus j}} \right) A_{0 \rightarrow 1} \quad \text{Equação 3}$$

Onde,  $\sigma_{0 \oplus j}$  é a média das frequências de emissão das transições.

Utilizando então o coeficiente de emissão espontânea de Einstein a partir da equação 4 (NEHRA *et al.*, 2022), tem-se os valores das transições permitidas para o íon  $\text{Eu}^{3+}$ .

$$A_{0 \rightarrow j} = \frac{4e^2 \varpi^3}{3\hbar c^3} \chi \frac{1}{(2j+1)} \sum_{\lambda} \Omega_{\lambda} \langle aJ || U^{(l)} || \alpha'J' \rangle^2 \quad \text{Equação 4}$$

Onde  $e$  é a carga do elétron ( $4,8063 \times 10^{-10} \text{ g.cm}^3.\text{s}^{-2}$ ),  $\varpi$  é a frequência angular da transição,  $\hbar$  é a constante de Planck reduzida ( $1,05 \times 10^{-27} \text{ erg.s}^{-1}$ )  $c$  é a velocidade da luz ( $2,9979 \times 10^{10} \text{ cm.s}^{-1}$ ),  $\chi$  é o termo de correção de Lorentz para o campo local ( $\chi = \frac{n(n^2+2)^2}{9} n$ ) e  $\Omega_{\lambda}$  é o parâmetro de intensidade experimental.

Com isso, o valor das matrizes reduzidas para as transições é, 0,0032 para a transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ , 0,0023 para  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$  e 0,0002 para  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_6$ .

A taxa total das contribuições radiativas  $A_{rad}$  é calculada pelo somatório das contribuições de  $A_{0 \rightarrow j}$ , Equação 5 (MONTEIRO, 2020).

$$A_{rad} = \sum J = 2,4,6 A_{0 \rightarrow j} \quad \text{Equação 5}$$

Já a taxa de decaimento total ( $A_{Total}$ ), pode ser calculado pelo somatório das taxas de decaimento radiativo ( $A_{rad}$ ) e não radiativo ( $A_{nrad}$ ), Equação 6, e pode ser calculado também a partir do tempo de vida experimental ( $\tau$ ), Equação 7.

$$A_{Total} = A_{rad} + A_{nrad} \quad \text{Equação 6}$$

$$\frac{1}{\tau} = A_{rad} + A_{nrad} \quad \text{Equação 7}$$

A partir das taxas de decaimento radiativo e não radiativo, pode-se calcular a eficiência quântica ( $\eta$ ) do nível emissor  ${}^5\text{D}_0$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , Equação 8 (MONTEIRO, 2020).

$$h = \frac{A_{rad}}{A_{rad} + A_{nrad}} \quad \text{Equação 8}$$

Quando realiza-se a caracterização dos complexos de  $\text{Ln}^{3+}$ , tem-se a quantificação da eficiência quântica de emissão do composto, que pode ser obtida experimentalmente, com a transferência de energia do ligante ou da excitação direta do íon  $\text{Ln}^{3+}$  (MONTEIRO, 2020).

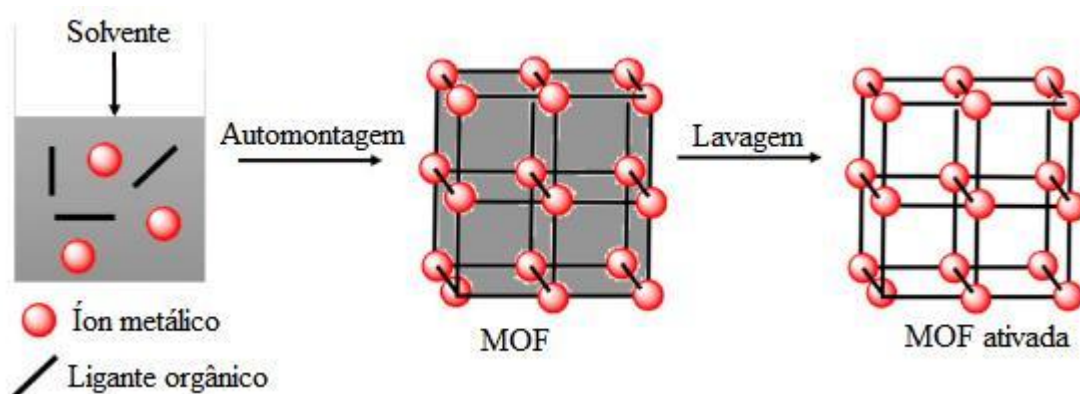
### 1.3 Compostos de coordenação

Devido à abundância dos lantanídeos na terra, o seu estudo em luminescência e suas aplicações vem crescendo de forma acelerada, sendo aplicado principalmente em catálise (HUANG *et al.*, 2021), adsorção e armazenamento de gases (NASRUDDIN *et al.*, 2020), transporte de drogas (BAO, 2020), sensores (LIU, WEI *et al.*, 2019) e outros. Com isso, o estudo de polímeros de coordenação é de grande importância, incluindo aqueles que se utilizam lantanídeos.

Os polímeros de coordenação de acordo com a IUPAC são definidos como “compostos de coordenação com entidades de coordenação repetidas que se estendem em uma, duas ou três dimensões” (CHADWICK; SHERWOOD, 2013), ou seja, são sólidos cristalinos formados a partir das interações entre ligantes orgânicos e íons metálicos (DOBRAWA; WÜRTHNER, 2005), apresentando estruturas topológicas diversificadas (LIU, HAO *et al.*, 2021).

As redes metalorgânicas (MOFs) são uma subclasse dos polímeros de coordenação e de acordo com a IUPAC são definidas como “uma rede de coordenação com ligantes orgânicos contendo vazios potenciais” (CHADWICK; SHERWOOD, 2013), onde os poros podem se apresentar com variadas estruturas, como gaiolas e canais e esses podem ter diversos tamanhos com características únicas dependendo do íon metálico e dos ligantes orgânicos utilizados para a obtenção da MOF (HU, YINGLI *et al.*, 2018). Um esquema geral da automontagem e da lavagem de uma MOF está apresentado na Figura 9.

**Figura 9.** Automontagem de uma rede metalorgânica tridimensional, com processo de lavagem.



**Fonte:** Adaptada de (SHARABATI; SABOUNI; HUSSEINI, 2022).



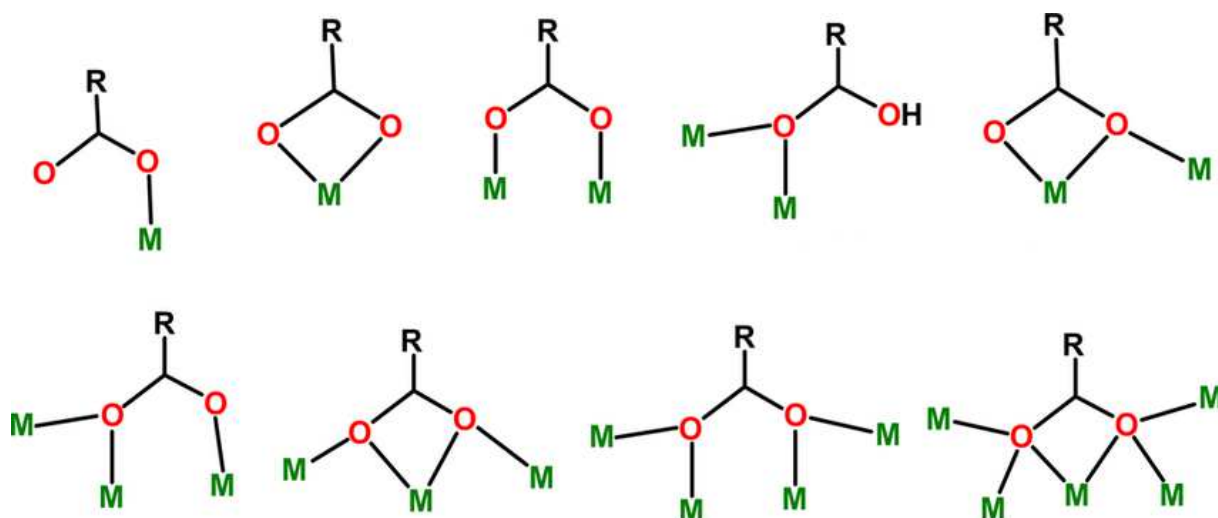
Quando se tem como íon metálico um lantanídeo, temos então as LnMOFs ou LOFs, que tem chamado a atenção de pesquisadores, devido a sua grande aplicabilidade em diversas áreas da química, medicina, física e outras (YANG *et al.*, 2020). Além de serem atrativas devidos às suas potenciais aplicações, as LnMOFs ainda podem apresentar propriedades luminescentes únicas como grandes deslocamentos de Stokes, longos tempos de vida que são resultantes das transições *f-f* (ZHANG, FENGXIAO *et al.*, 2019), emissão aumentada em relação ao íon  $\text{Ln}^{3+}$  livre e rendimentos quânticos de emissão elevados (LI, HAORAN *et al.*, 2020).

#### 1.4 Ligantes Carboxilatos

Os ligantes possuem um papel importante na construção de compostos de coordenação. Uma classe importante de ligantes são os carboxilatos que são doadores de oxigênio (O) uma das maiores características dos ligantes carboxilatos é a variedade de modos de coordenação que seus grupos carboxilatos podem se coordenar aos metais (Figura 10) (XU *et al.*, 2014). Ao aumentar o número de átomos doadores dos ligantes e o número de anéis quelantes geralmente tem-se uma maior estabilidade dos compostos. A capacidade dos grupos carboxilatos em formar modos de coordenação quelato e em ponte mostra que eles não funcionam como grupos de ligação linear tornando as redes de coordenação mais complexas (HU, MAO LIN; MORSALI; ABOUTORABI, 2011).

Bai e colaboradores, obtiveram uma sequência de compostos de coordenação com um ligante derivado de terpiridil com um grupo carboxilato substituído com diferentes modos de coordenação, sendo eles bidentado quelato e monodentado (BAI *et al.*, 2020). Yu e colaboradores obtiveram dois compostos de coordenação envolvendo o ligante 4,4',4''-(benzeno-1,3,5-triiltris(oxi))trifáltico e o íons  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$  que se coordenaram em ponte (XIAOLIN YU, 2022). Torres e Kremer, analisaram e compararam a coordenação de diversos compostos utilizando o ligante oxodiacetato com os substituintes -O, -S e -NH (TORRES; KREMER, 2023). Em outro trabalho da literatura Shi e colaboradores sintetizaram três polímeros de coordenação com o ligante 3,3-dimetilciclopropano-1,2-dicarboxilato e obtiveram estruturas com diferentes modos de coordenação (SHI *et al.*, 2018).

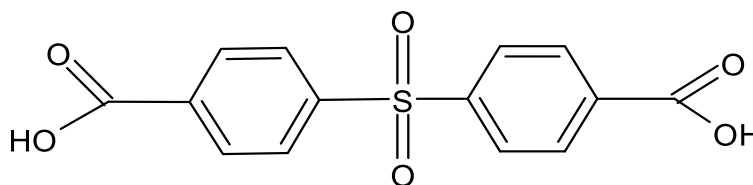
**Figura 10.** Modos de coordenação dos ligantes carboxilatos.



**Fonte:** Adaptada de (GOURA; CHANDRASEKHAR, 2015).

O ácido 4,4,-sulfonildibenzóico ( $H_2sdb$ ), Figura 11, é um ligante orgânico na forma de V, que pode ser empregado na construção de polímeros de coordenação e MOFs (CHEN, YU HONG, 2021), podendo formar polímeros de coordenação 1D ou redes de coordenação 2D (SUN *et al.*, 2021; ZHANG, XIAO YU *et al.*, 2021), com canais de grade quadrada e grandes janelas, além de novas estruturas porosas e emaranhados (CHEN, YU HONG, 2021). Quando combinado com outros ligantes, tem-se a formação de redes 2D ou 3D interligadas (ABDOLALIAN *et al.*, 2018; BALENDRA *et al.*, 2019).

**Figura 11.** Arranjo estrutural do ligante ácido 4,4- sulfonildibenzóico.



**Fonte:** Elaborado pela própria autora (2023).

Na literatura existem poucas estruturas com o ligante ácido 4,4-sulfonildibenzóico, aproximadamente 28 (vinte e oito) estruturas, sendo 8 (oito) com os íons Eu, Sm, Tb e Gd. Essas estruturas apresentam número de coordenação 8 e 9, e os grupos carboxilatos se encontram coordenados aos metais pelos modos bidentado em ponte, bidentado quelato quelato

ou monodentado, formando polímeros de coordenação (DA SILVA VIANA *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2018).

## 2 OBJETIVOS

Sintetizar e caracterizar polímeros de coordenação a partir do ácido 4,4-sulfonildibenzóico e os íons lantanídeos ( $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Gd}^{3+}$ ) focando principalmente no estudo fotofísico destes compostos. Os objetivos específicos estão listados abaixo:

- Sintetizar os polímeros de coordenação a partir do ácido 4,4-sulfonildibenzóico e os íons lantanídeos ( $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Gd}^{3+}$ );
- Caracterizar e determinar as estruturas pelas técnicas: espectroscopia vibracional no infravermelho (IV), espectroscopia Raman, difração de raios X por monocristal e/ou policristais, análise elementar (CHN) e análise termogravimétrica (TG);
- Obtenção dos seus espectros de excitação, emissão e medidas dos tempos de vida de decaimento dos estados emissores para  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Sm}^{3+}$ ;
- Determinação do nível de energia do estado tripleto do sistema ligante, através da aquisição dos espectros de fosforescência resolvidos no tempo para os polímeros de  $\text{Gd}^{3+}$ .

### 3 METODOLOGIA

Nos subtópicos seguintes, tem-se os reagentes utilizados para a obtenção dos compostos sintetizados no trabalho e as metodologias sintéticas.

#### 3.1 Reagentes

Foram usados nos experimentos os seguintes reagentes: ácido 4,4- sulfonildibenzóico (Sigma-Aldrich – 98 %), sal trissódico do ácido naftaleno-1,3,6-trissulfônico (Sigma-Aldrich), sal dissódico do ácido 2,6-naftalenodissulfônico (Sigma-Aldrich – 97 %), sal dissódico do ácido 3-hidroxinaftaleno 2,7-dissulfônico (Sigma-Aldrich – 95 %), nitrato de európio(III) pentahidratado (Sigma-Aldrich – 99,9 %), nitrato de samário(III) hexahidratado (Sigma-Aldrich – 99,9%), nitrato de térbio(III) pentahidratado (Sigma-Aldrich – 99,9 %), cloreto de gadolínio(III) hexahidratado (Sigma-Aldrich – 99,9 %), álcool etílico (Dinâmica – 95 %), N,N – dimetilformamida (DMF) (NEOM – 99,8 %) e água deionizada.

#### 3.2 Síntese do composto Eu-sdb

Inicialmente pesou-se 0,1 mmol de  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e solubilizou em 1 mL de etanol, posteriormente pesou-se 0,1 mmol do ligante  $\text{H}_2(\text{sdb})$  e solubilizou em 1 mL de DMF, em uma proporção 1:1 metal: ligante. Posteriormente, preparou-se uma solução com 1,5 mL de DMF e 0,5 mL de etanol, e em um tubo de ensaio, adicionou lentamente a solução contendo o íon  $\text{Eu}^{3+}$ , posteriormente a solução contendo a mistura de solvente e por último a solução contendo o ligante. A síntese foi deixada a temperatura ambiente e após 1 mês, pequenos cristais foram obtidos.

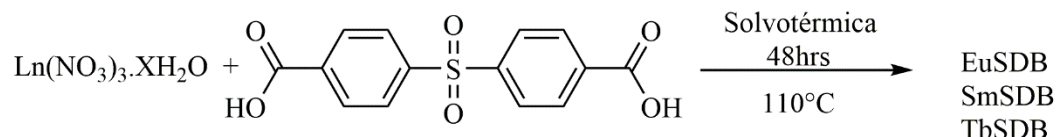
#### 3.3 Síntese dos compostos de $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ com $\text{H}_2(\text{sdb})$

Utilizou-se o mesmo método de síntese para os compostos de  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$ , como mostrado no Esquema 1.

Inicialmente pesou-se 0,3 mmol de  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$  e solubilizou em 15 mL de água destilada; posteriormente pesou-se 0,3 mmol do ligante  $\text{H}_2(\text{sdb})$  e solubilizou em 15 mL de DMF, em uma proporção 1:1 metal: ligante e água : DMF. Em seguida, em um copo de teflon, misturou-se as soluções e o copo foi acoplado em uma autoclave e levado à estufa em uma

temperatura de 110 °C por 48 horas. Em seguida, houve a formação de um pó branco que foi filtrado e lavado com DMF e colocado para secar à temperatura ambiente.

**Esquema 1-** Síntese dos compostos de  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$  com  $\text{H}_2(\text{sdb})$ . Onde  $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$ .



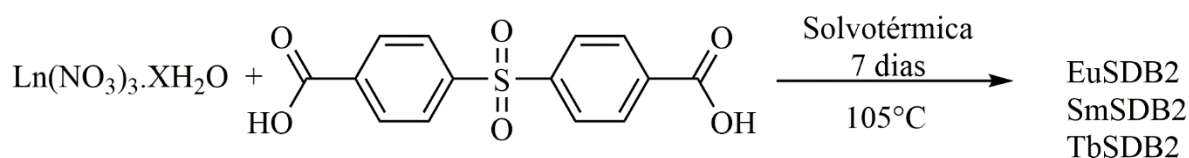
**Fonte:** Elaborado pela própria autora (2023).

### 3.4 Síntese dos compostos de $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ com $\text{H}_2(\text{sdb})$ alterando tempo, temperatura e solvente

Utilizou-se o mesmo método de síntese para os compostos de  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$ , como mostrado no Esquema 2.

Inicialmente pesou-se 0,5 mmol de  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  e solubilizou em 5 mL de etanol, posteriormente pesou-se 0,5 mmol do ligante  $\text{H}_2(\text{sdb})$  e solubilizou em 5 mL de DMF, em uma proporção 1:1 metal: ligante e água : DMF. Em seguida, em um copo de teflon, misturou-se as soluções e o copo foi acoplado em uma autoclave e levada à estufa em uma temperatura de 105 °C por 7 dias. Em seguida, houve a formação de um pó branco que foi filtrado e lavado com DMF e etanol e colocado para secar à temperatura ambiente.

**Esquema 2-** Síntese dos compostos de  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$ , com  $\text{H}_2(\text{sdb})$ . Onde  $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$ .



**Fonte:** Elaborado pela própria autora (2023).

### 3.5 Síntese do composto de $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ com $\text{H}_2(\text{sdb})$

O composto de  $GdCl_3 \cdot 6H_2O$  foi sintetizado utilizando a mesma rota sintética do item 3.1.3, porém utilizou-se cloreto de gadolínio (III) hexahidratado, e o pó branco obtido foi lavado e filtrado com DMF e colocado para secar à temperatura ambiente.

### 3.6 Caracterização dos Compostos

Os compostos foram caracterizados por diversas técnicas, que serão apresentadas nos tópicos a seguir.

#### 3.6.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Na análise de espectroscopia vibracional na região do infravermelho, os espectros foram obtidos através do espectrômetro Bruker ALPHA, com região compreendida entre 4000 a 400  $cm^{-1}$ , número médio de 128 varreduras e resolução espectral de 4  $cm^{-1}$ , utilizando acessório de reflectância total atenuada (ATR), na universidade Federal de Juiz de Fora, UFJF.

#### 3.6.2 Espectroscopia de espalhamento Raman

Na análise de espectroscopia Raman, os espectros foram obtidos no espectrômetro Bruker RFS 100, com laser  $Nd^{3+}/YAG$  operando com uma linha de excitação de 1064 nm na região do infravermelho próximo, com potência variável para cada amostra, para a faixa de 100 a 3500  $cm^{-1}$ , utilizando o detector CCD refrigerado por  $N_2$  líquido, e no espectrômetro Raman SENTERRA- Bruker, com excitações em 785 e, 633 nm, nas variadas faixas espectrais utilizando o detector CCD, na universidade Federal de Juiz de Fora, UFJF.

#### 3.6.3 Difração de raios X por monocristal

A medida de difração de raios X por monocristal foi realizada utilizando o difratômetro Supernova Agilent, com detector de área CCD ATLAS S2, contendo duas microfones de radiação X (Cu e Mo) e sistema de medidas à baixa temperatura utilizando  $N_2$  líquido, na universidade Federal de Juiz de Fora, UFJF.

### 3.6.4 Difração de raios X por policristais

As medidas de difração de raios X por policristais foram realizadas utilizando um difratômetro Bruker D8 Advance DaVinci com geometria Bragg-Bretano, tubo de cobre ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ), filtro de Ni e detector linear LynxEye, 40 kV de potência e 40 mA de corrente, na universidade Federal de Juiz de Fora, UFJF.

### 3.6.5 Análise Termogravimétrica (curvas TG)

Para a obtenção das curvas termogravimétricas, foi utilizado um calorímetro TGA Q50 termogravimétrica TA e software modelo TA-60 WS, que foi operado na faixa de temperatura entre 50 a 800 °C, empregando uma taxa de aquecimento de 20 °C.min<sup>-1</sup>, sob atmosfera oxidante ou de nitrogênio (N<sub>2</sub>), com fluxo de 100 mL min<sup>-1</sup>, utilizando cadinho de platina. Estas análises foram realizadas na Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

### 3.6.6 Análise Elementar

As análises elementares do percentual dos átomos de carbono, hidrogênio e nitrogênio (% C, % H e % N) foram realizadas utilizando o equipamento Perkin Elmer modelo 2400, na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, USP.

### 3.6.7 Espectroscopia de fotoluminescência

A espectroscopia de fotoluminescência foi realizada utilizando um espectrofluorímetro Jobin Yvon modelo Fluorolog F1322, com uma fotomultiplicadora Hamamatsu R928, lâmpada de xenônio (450 W) como fonte e excitação e monocromadores duplos TRIAX 320, para excitação e emissão. As medidas de decaimento de emissão foram obtidas utilizando os mesmos monocromadores, lâmpada de xenônio pulsada (5mJ/pulso de 3 $\mu$ s). As medidas foram realizadas no Departamento de Química Geral e Inorgânica da Universidade Estadual Paulista



Júlio de Mesquita Filho, UNESP- Araraquara, em colaboração com o professor Doutor Douglas Faza Franco.

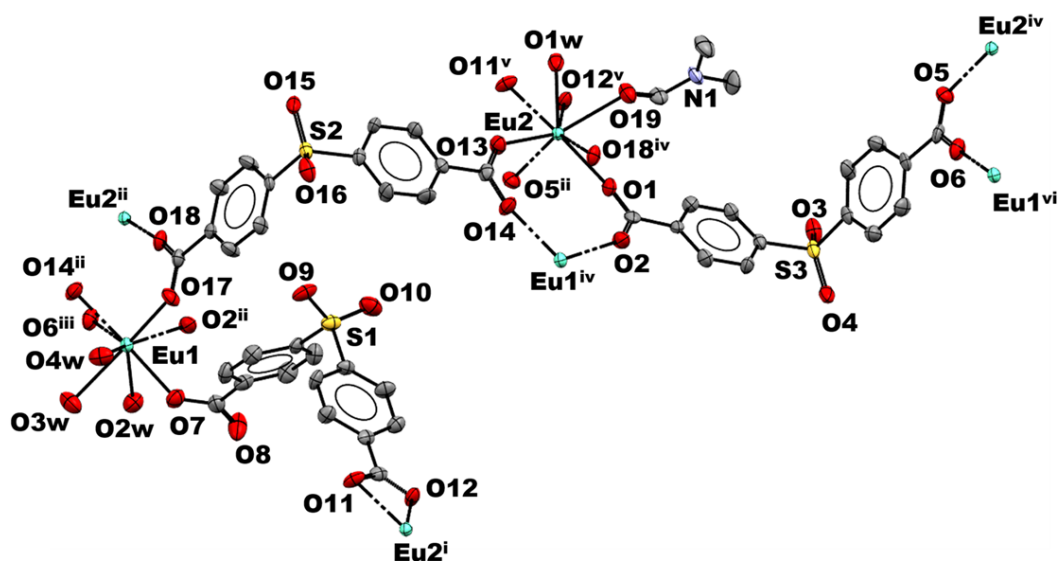
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os compostos obtidos foram sintetizados e caracterizados por diversas técnicas de modo a inferir suas respectivas estruturas químicas. A espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada para identificar as bandas características aos modos de estiramentos e deformações correspondentes às ligações, e a espectroscopia Raman foi utilizada como uma técnica complementar, já que ela abrange uma faixa espectral inferior à do infravermelho, e o estiramento metal-ligante se apresenta nessa região mais baixa, para sistemas com centro de inversão, modos ativos em uma técnica será inativo no outro, por isso a complementaridade das técnicas. As difrações de raios X nos forneceu informações como a cristalinidade do composto, se há compostos isoestruturais e se eles apresentam a mesma fase do ligante, dados sobre a estrutura do composto, como a descrição do ambiente de coordenação, distâncias de ligação, ângulos. As análises termogravimétricas nos auxiliaram acerca do comportamento e estabilidade térmica dos compostos obtidos e a análise elementar nos ajuda a propor a fórmula química alinhada com todas as outras técnicas. A espectroscopia de fotoluminescência forneceu os espectros de emissão, excitação e decaimento radiativo, sendo possível a obter os diagramas de cromaticidade, taxa de decaimento radiativo e não radiativo e eficiência quântica.

### 4.1 Descrição cristalográfica do composto de Eu-sdb

A partir da difração de raio X por monocristais, foi possível elucidar a estrutura cristalina do composto denominado Eu-sdb, que pertence ao sistema cristalino triclinico e grupo espacial P-1. O ambiente de coordenação evidencia três modos de coordenação distintos, sendo eles monodentado em ponte, bidentado em ponte e bidentado quelato, como mostrado na Figura 12. Os dados cristalográficos bem como os parâmetros de refinamento estão apresentados na Tabela 4.

**Figura 12.** Ambiente de coordenação evidenciando o modo de coordenação do ligante.



**Fonte:** Elaborado pela própria autora (2024). Códigos de simetria: (i)  $x, y, z-1$ ; (ii)  $x-1, y, z$ ; (iii)  $x-2, y, z$ ; (iv)  $x+1, y, z$ ; (v)  $x, y, z+1$  e (vi)  $x+2, y, z$ .

**Tabela 4.** Dados cristalográficos do composto Eu-sdb.

|                                  |                                |
|----------------------------------|--------------------------------|
| Fórmula molecular                | $C_{48}H_{54}Eu_2N_2O_{28}S_3$ |
| Massa molecular                  | 1507,03                        |
| Temperatura/K                    | 290,7(8)                       |
| Sistema Cristalino               | Triclínico                     |
| Grupo espacial                   | P-1                            |
| $a/\text{Å}$                     | 13,4145(7)                     |
| $b/\text{Å}$                     | 13,4479(7)                     |
| $c/\text{Å}$                     | 17,4173(8)                     |
| $\alpha/^\circ$                  | 77,661(4)                      |
| $\beta/^\circ$                   | 71,233(4)                      |
| $\gamma/^\circ$                  | 71,559(5)                      |
| Volume/ $\text{Å}^3$             | 2800,2(3)                      |
| Z                                | 2                              |
| $\rho_{\text{calc}}/\text{cm}^3$ | 1,787                          |

|                                       |                       |
|---------------------------------------|-----------------------|
| Tamanho do cristal/mm <sup>3</sup>    | 0,285 × 0,107 × 0,105 |
| λ (Mo Kα)                             | 0,71073               |
| Reflexões medidas                     | 21242                 |
| Dados/restrições/parâmetros           | 10067/23/774          |
| R <sub>int</sub> /R (F <sub>0</sub> ) | 0,0873/0,0493         |
| wR (F <sub>0</sub> <sup>2</sup> )     | 0,0978                |
| S                                     | 1,02                  |

$$\text{Legenda: } R^a = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}, \quad {}^b wR = \left[ \frac{w(F_0^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_0^2)^2} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad S^c = \left\{ \frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{n-p} \right\}^{\frac{1}{2}}$$

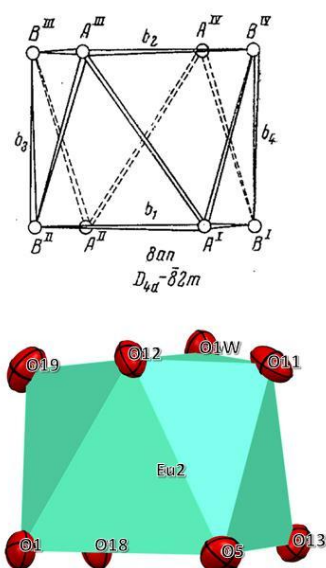
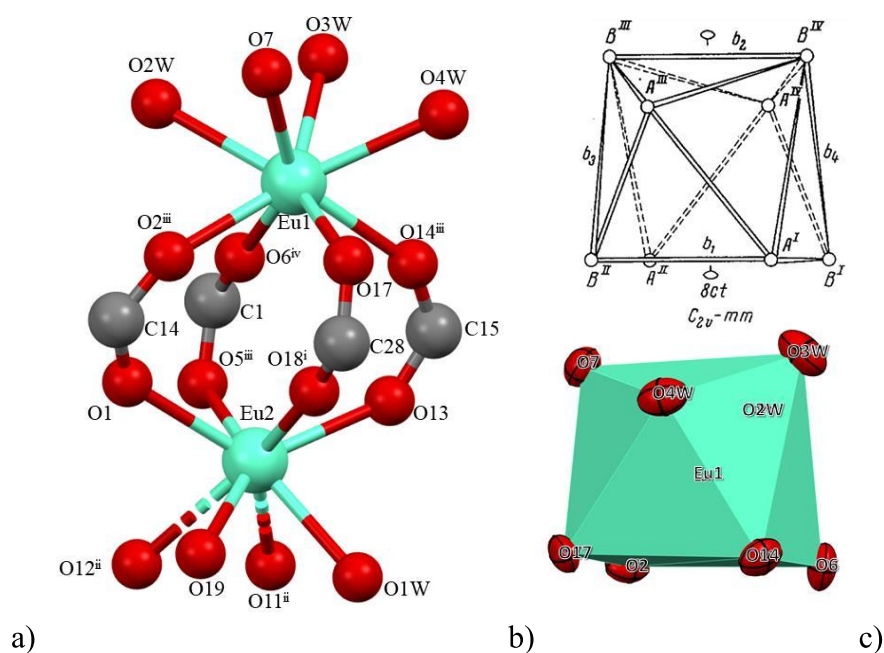
$$\text{Onde: } w = [\sigma^2(F_0^2) + (aP)^2]^{-1}, \quad a = 1 \times 10^{-1}, \quad P = \frac{(F_0^2 + 2F_c^2)}{3}$$

**Fonte:** Elaborado pela própria autora (2024).

A Figura 13a, destaca os centros metálicos onde é possível observar que o sítio de Eu1 está coordenado à três átomos de oxigênio (O2W, O3W e O4W) provenientes de três moléculas de água de coordenação e a cinco átomos de oxigênio (O2, O6, O7, O17 e O14) provenientes do ligante SDB. Já o íon Eu2 está coordenado a um átomo de oxigênio (O1W) proveniente de uma molécula de água coordenada, um átomo de oxigênio (O19) proveniente de uma molécula de DMF e a cinco átomos de oxigênio (O1, O5, O13, O18, O12 e O11) dos ligante sdb. O número de coordenação para ambos os centros metálicos é igual a oito e a geometria para o centro metálico do Eu1 pode ser descrita como prisma trigonal biencapuzado distorcido (Figura 13b) e para Eu2 como antiprisma distorcido (Figura 13c) (M. A. PORAI-KOSHITS AND L. A. ASLANOV, 1972). Desta forma, quatro moléculas do ligante sdb fazem ponte entre os centros metálicos cuja distância Eu1-Eu2 é de 4,326 Å. Os valores para as distâncias metal-ligante estão apresentados na Tabela 5 e os ângulos de ligação estão apresentados na Tabela 6 e 7, para os Eu1 e Eu2, respectivamente.

**Figura 13.** a) Esfera de coordenação dos centros metálicos; b) Poliedro de

coordenação do centro metálico de Eu1; c) Poliedro de coordenação do centro metálico Eu2.



**Fonte:** Elaborado pela própria autora (2024). **Legenda:** Verde- Európio, Vermelho- Oxigênio, Cinza- Carbono. Códigos de Simetria: (i)  $x+1, y, z$ ; (ii)  $x, y, z+1$ ; (iii)  $x-1, y, z$ ; (iv)  $x-2, y, z$ .

**Tabela 5.** Distâncias de ligação para o composto Eu-sdb.

---

**Distância de Ligação (Å)**

---

|                              |            |
|------------------------------|------------|
| <b>Eu2—Eu1<sup>i</sup></b>   | 4,3265 (4) |
| <b>Eu2—O13</b>               | 2,371 (4)  |
| <b>Eu2—O11<sup>ii</sup></b>  | 2,458 (4)  |
| <b>Eu2—O18<sup>i</sup></b>   | 2,324 (4)  |
| <b>Eu2—O1W</b>               | 2,419 (4)  |
| <b>Eu2—O12<sup>ii</sup></b>  | 2,564 (4)  |
| <b>Eu2—O19</b>               | 2,428 (4)  |
| <b>Eu2—O1</b>                | 2,400 (4)  |
| <b>Eu2—O5<sup>iii</sup></b>  | 2,402 (4)  |
| <b>Eu1—O2<sup>iii</sup></b>  | 2,372 (4)  |
| <b>Eu1—O17</b>               | 2,360 (4)  |
| <b>Eu1—O7</b>                | 2,372 (4)  |
| <b>Eu1—O2W</b>               | 2,524 (4)  |
| <b>Eu1—O4W</b>               | 2,523 (4)  |
| <b>Eu1—O14<sup>iii</sup></b> | 2,377 (4)  |
| <b>Eu1—O6<sup>iv</sup></b>   | 2,342 (4)  |
| <b>Eu1—O3W</b>               | 2,434 (5)  |

**Fonte:** Elaborado pela própria autora (2024). **Legenda:** Códigos de Simetria: (i)  $x+1, y, z$ ; (ii)  $x, y, z+1$ ; (iii)  $x-1, y, z$ ; (iv)  $x-2, y, z$ .

**Tabela 6.** Ângulos de ligação para o íon Eu1 no composto Eu-sdb.

| Ângulos de Ligação (°)                        |             |  |             |
|---|-------------|--|-------------|
| <b>O2<sup>iii</sup>—Eu1—O7</b>                | 85,31 (15)  | <b>O7—Eu1—O3W</b>                            | 86,07 (18)  |
| <b>O2<sup>iii</sup>—Eu1—O2W</b>               | 72,46 (14)  | <b>O4W—Eu1—O2W</b>                           | 127,56 (14) |
| <b>O2<sup>iii</sup>—Eu1—O4W</b>               | 144,87 (16) | <b>O14<sup>iii</sup>—Eu1—O2W</b>             | 136,66 (16) |
| <b>O2<sup>iii</sup>—Eu1—O14<sup>iii</sup></b> | 120,64 (14) | <b>O14<sup>iii</sup>—Eu1—O4W</b>             | 67,63 (14)  |
| <b>O2<sup>iii</sup>—Eu1—O3W</b>               | 138,03 (14) | <b>O14<sup>iii</sup>—Eu1—O3W</b>             | 90,67 (17)  |
| <b>O17—Eu1—O2<sup>iii</sup></b>               | 74,40 (14)  | <b>O6<sup>iv</sup>—Eu1—O2<sup>iii</sup></b>  | 78,99 (16)  |
| <b>O17—Eu1—O7</b>                             | 81,48 (15)  | <b>O6<sup>iv</sup>—Eu1—O17</b>               | 121,01 (14) |
| <b>O17—Eu1—O2W</b>                            | 141,26 (16) | <b>O6<sup>iv</sup>—Eu1—O7</b>                | 146,90 (14) |
| <b>O17—Eu1—O4W</b>                            | 74,42 (14)  | <b>O6<sup>iv</sup>—Eu1—O2W</b>               | 71,17 (15)  |
| <b>O17—Eu1—O14<sup>iii</sup></b>              | 78,45 (16)  | <b>O6<sup>iv</sup>—Eu1—O4W</b>               | 131,93 (16) |
| <b>O17—Eu1—O3W</b>                            | 144,08 (15) | <b>O6<sup>iv</sup>—Eu1—O14<sup>iii</sup></b> | 71,68 (15)  |
| <b>O7—Eu1—O2W</b>                             | 76,39 (15)  | <b>O6<sup>iv</sup>—Eu1—O3W</b>               | 86,46 (17)  |
| <b>O7—Eu1—O4W</b>                             | 74,45 (15)  | <b>O3W—Eu1—O2W</b>                           | 65,58 (15)  |
| <b>O7—Eu1—O14<sup>iii</sup></b>               | 140,57 (14) | <b>O3W—Eu1—O4W</b>                           | 69,80 (15)  |

**Fonte:** Elaborado pela própria autora (2024). **Legenda:** Códigos de simetria: (iii)  $x-1, y, z$ ; (iv)  $x-2, y, z$ ; (v)  $x, y, z-1$ .

**Tabela 7.** Ângulos de ligação para o íon Eu2 no composto Eu-sdb.

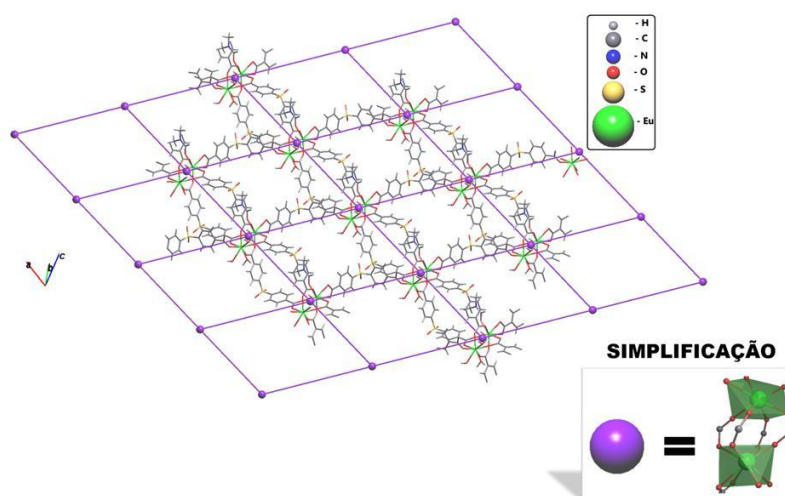
| Ângulos de Ligação (°)                       |            |   |            |
|--|------------|---|------------|
| <b>O1-Eu2-O11<sup>ii</sup></b>               | 130,73(13) | <b>O19-Eu2-O12<sup>ii</sup></b>             | 72,24(15)  |
| <b>O1-Eu2-O1W</b>                            | 141,57(14) | <b>O18<sup>i</sup>-Eu2-O5<sup>iii</sup></b> | 124,53(14) |
| <b>O1-Eu2-O12<sup>ii</sup></b>               | 82,89(13)  | <b>O18<sup>i</sup>-Eu2-O1</b>               | 79,03(14)  |
| <b>O1W-Eu2-12<sup>ii</sup></b>               | 95,42(14)  | <b>O13-Eu2-O5<sup>iii</sup></b>             | 79,07(14)  |
| <b>O1W-Eu2-O11<sup>ii</sup></b>              | 70,19(15)  | <b>O13-Eu2-O1</b>                           | 128,24(13) |
| <b>O1W-Eu2-O19</b>                           | 66,90(14)  | <b>O13-Eu2-O11<sup>ii</sup></b>             | 83,93(14)  |
| <b>O1-Eu2-O19</b>                            | 76,21(14)  | <b>O13-Eu2-O12<sup>ii</sup></b>             | 133,52(15) |
| <b>O1-Eu2-O5<sup>iii</sup></b>               | 77,20(15)  | <b>O13-Eu2-O19</b>                          | 140,48(14) |
| <b>O5<sup>iii</sup>-Eu2-O11<sup>ii</sup></b> | 73,99(14)  | <b>O13-Eu2-O1W</b>                          | 79,57(14)  |
| <b>O5<sup>iii</sup>-Eu2-O1W</b>              | 139,78(15) | <b>O18<sup>i</sup>-Eu2-O13</b>              | 77,83(15)  |
| <b>O5<sup>iii</sup>-Eu2-O12<sup>ii</sup></b> | 75,82(14)  | <b>O18<sup>i</sup>-Eu2-O11<sup>ii</sup></b> | 149,94(13) |
| <b>O5<sup>iii</sup>-Eu2-O19</b>              | 140,40(14) | <b>O18<sup>i</sup>-Eu2-O1W</b>              | 83,05(15)  |
| <b>O11<sup>ii</sup>-Eu2-O12<sup>ii</sup></b> | 51,83(13)  | <b>O18<sup>i</sup>-Eu2-O12<sup>ii</sup></b> | 148,01(15) |
| <b>O19-Eu2-O11<sup>ii</sup></b>              | 102,75(15) | <b>O18<sup>i</sup>-Eu2-O19</b>              | 77,92(15)  |

**Fonte:** Elaborado pela própria autora (2024). Legenda: Códigos de Simetria: (i)  $x+1, y, z$ ; (ii)  $x, y, z+1$ ; (iii)  $x-1, y, z$ .

A maneira como uma rede cristalina se expande no espaço tridimensional e a sua estabilidade, estão relacionados com as ligações e interações entre os átomos na formação deste arranjo cristalino. A Figura 14 mostra a expansão da rede e a sua simplificação, se expandindo ao longo do plano ac, ou seja, em 2D. Para a simplificação da rede, considera-se os grupos polinucleares como um nó da rede simplificada, e esses nós estão conectados por arestas, que representam os ligantes do polímero, cada nó está conectado a 4 nós vizinhos, e o resultado é uma classificação do tipo *sql*.

**Figura 14.** Expansão da rede polimérica ao longo do plano ac, evidenciando a sua

simplificação.



**Fonte:** Elaborado pela própria autora (2024).

A rede polimérica 2D interage com outra rede 2D através de interações do tipo ligações de hidrogênio, provenientes de moléculas de água e DMF livres e coordenadas e de átomos de oxigênio não coordenados dos grupos carboxilatos do ligante *sdb*, as interações podem ser convencionais (O-H-O) e não convencionais (C-H-O), como mostra a Tabela 8, sendo possível observar a formação de uma estrutura supramolecular tridimensional ao longo do eixo *b* (Figura 15a) e ao longo do eixo *c* (Figura 15b). Com isso, tem-se padrões de repetição na estrutura envolvendo os átomos de oxigênio listados na Tabela 8, que apresentam grupos de anéis extensos, onde os principais podem ser descritos na forma topológica  $R_4^4(12)$ ,  $R_2^2(8)$ ,  $R_2^2(17)$ ,  $R_1^2(9)$ ,  $R_1^2(10)$ ,  $R_2^2(7)$  (Figura 16), em que, R representa a formação de um padrão de repetição por meio da formação de anéis, o número subscrito representa o número de átomos de hidrogênio envolvidos, o número sobrescrito representa o número de receptores de elétrons envolvidos e o número entre parênteses representa o número de átomos envolvidos no anel (ETTER, 1990).

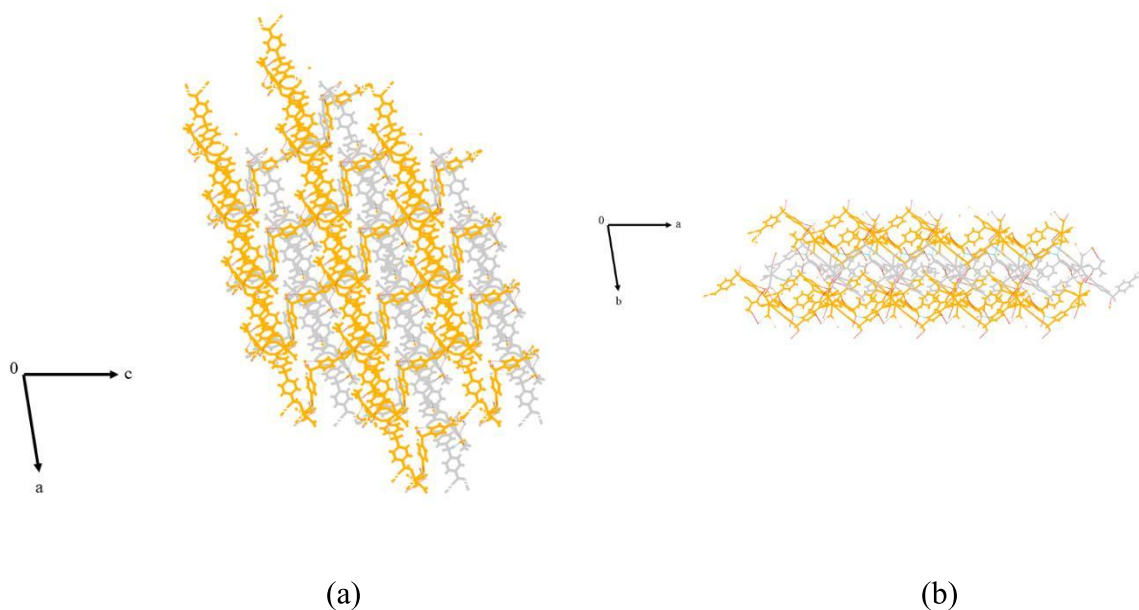
**Tabela 8.** Ligações de hidrogênio convencionais e não convencionais.

| $D-H\cdots A$               | $D-H$ | $H\cdots A$ | $D\cdots A$ | $D-H\cdots A$ |
|-----------------------------|-------|-------------|-------------|---------------|
| $O1W-H1WA\cdots O1I^{vii}$  | 0,85  | 1,89        | 2,728 (6)   | 167           |
| $O1W-H1WB\cdots O5W^{viii}$ | 0,85  | 1,93        | 2,760 (6)   | 165           |
| $O2W-H2WA\cdots O7W^{ix}$   | 0,90  | 1,84        | 2,708 (7)   | 163           |



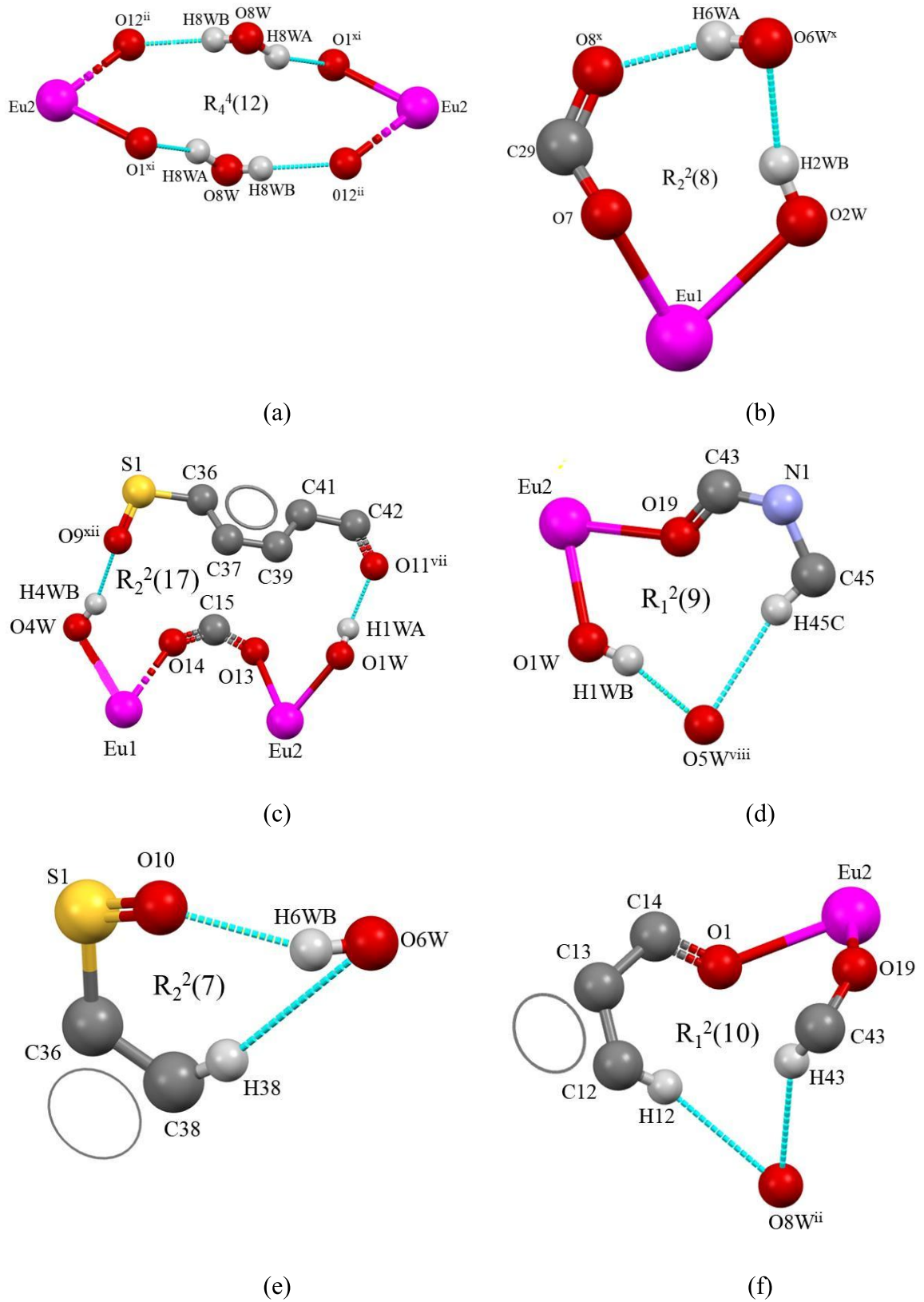
|  |      |      |           |     |
|--|------|------|-----------|-----|
| <i>O2W—H2WB…O6W<sup>x</sup></i>            | 0,90 | 1,98 | 2,812 (7) | 153 |
| <i>O3W—H3WA…O6W<sup>iii</sup></i>          | 1,07 | 1,95 | 2,641 (7) | 119 |
| <i>O5W—H5WA…O20<sup>i</sup></i>            | 0,85 | 2,08 | 2,731 (7) | 132 |
| <i>O6W<sup>x</sup>—H6WA…O8<sup>x</sup></i> | 0,85 | 1,83 | 2,625 (7) | 155 |
| <i>O8W—H8WB…O12<sup>ii</sup></i>           | 0,85 | 2,04 | 2,881 (7) | 169 |
| <i>O7W—H7WB…O8W</i>                        | 0,85 | 2,01 | 2,761 (8) | 147 |
| <i>O8W—H8WA…O1<sup>xi</sup></i>            | 1,00 | 2,04 | 2,977 (6) | 157 |
| <i>O4W—H4WB…O9<sup>xii</sup></i>           | 0,88 | 2,08 | 2,928 (5) | 163 |
| <i>C45—H45C…O5W<sup>viii</sup></i>         | 0,96 | 2,63 | 3,55 (1)  | 162 |
| <i>C12—H12…O8W<sup>ii</sup></i>            | 0,93 | 2,65 | 3,557 (7) | 164 |
| <i>C43—H43…O8W<sup>ii</sup></i>            | 0,93 | 2,52 | 3,359 (7) | 151 |
| <i>O6W—H6WB…O10</i>                        | 0,85 | 2,18 | 2,967 (8) | 154 |
| <i>C38—H38…O6W</i>                         | 0,93 | 2,86 | 3,766 (9) | 164 |

**Fonte:** Elaborado pela própria autora (2024). **Legenda:** **D** = doador; **A** = receptor; **H** = átomos de hidrogênio compartilhados e **W** = molécula de água. Código de simetria: (i)  $x+1, y, z$ ; (ii)  $x, y, z+1$ ; (iii)  $x-1, y, z$ ; (vii)  $-x+1, -y+1, -z+1$ ; (viii)  $-x+2, -y+1, -z+2$ ; (ix)  $-x, -y+2, -z+2$ ; (x)  $-x, -y+2, -z+1$ . (xi)  $-x+1, -y+2, -z+2$  (xii)  $-x, -y+1, -z+1$ .



**Fonte:** Elaborado pela própria autora (2024). **Legenda:** Cinza- Rede 2D formada Laranja- Rede 2D formada a partir das Ligações de Hidrogênio.

**Figura 16.** Representação das ligações de hidrogênio que formam cadeias.



**Fonte:** Elaborado pela própria autora (2024). **Legenda:** Forma topológica de a)  $R_4^4(12)$ , b)  $R_2^2(8)$ , c)  $R_2^2(17)$ , d)  $R_1^2(9)$ , e)  $R_2^2(7)$  e f)  $R_1^2(10)$ .

Obteve-se uma quantidade mínima de monocristais, não sendo possível a realização das demais técnicas de caracterização.

#### 4.2 Caracterização dos compostos de $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ com $\text{H}_2(\text{sdb}) - \text{LnSDB}$

Os compostos LnSDB foram caracterizados por técnicas espectroscópicas e estruturais, e serão apresentados a seguir.

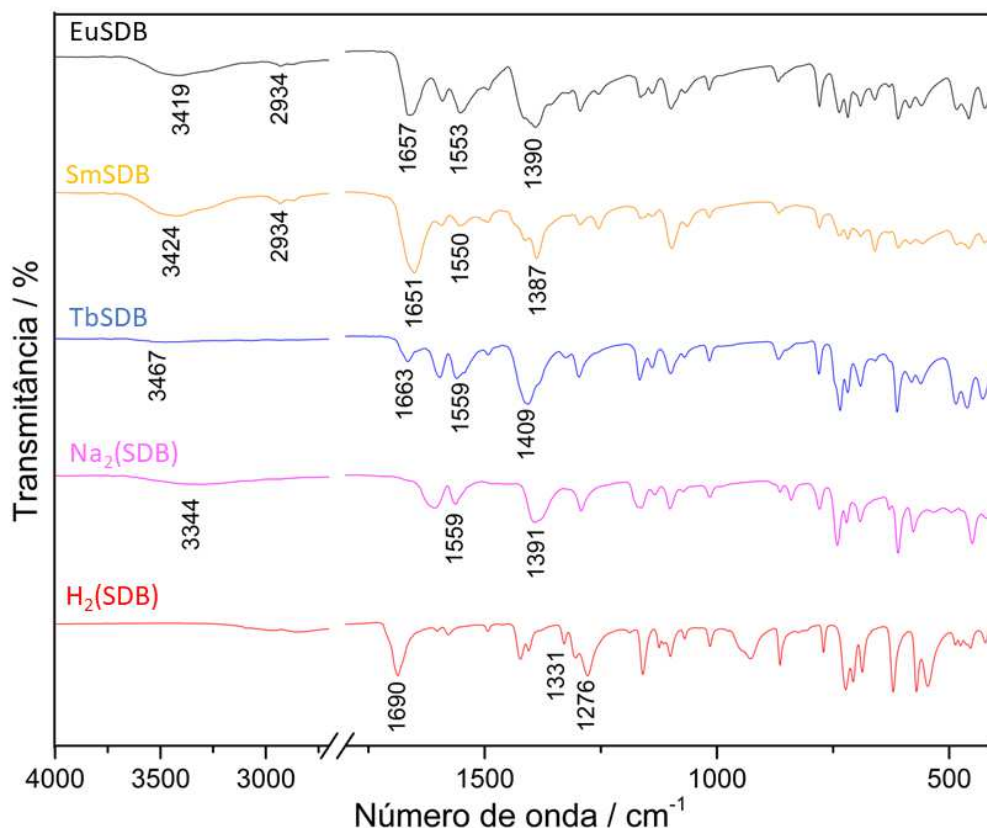
##### 4.2.1 Caracterização por espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Os compostos LnSDB foram caracterizados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho e a partir dos espectros vibracionais da Figura 17, podemos observar no espectro do composto EuSDB uma banda em  $3419 \text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento  $\nu(\text{O-H})$  das ligações presentes nas moléculas de água do composto, em  $2934 \text{ cm}^{-1}$  é possível observar uma banda de baixa intensidade que pode ser atribuída ao estiramento  $\nu(\text{C-H})$  das moléculas de DMF e uma banda de alta intensidade em  $1657 \text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento  $\nu(\text{C=O})$  que também se refere as moléculas de DMF, sugerindo a presença de DMF na estrutura do composto. Adicionalmente, observam-se bandas em  $1553 \text{ cm}^{-1}$  e em  $1390 \text{ cm}^{-1}$  referentes aos modos dos estiramentos vibracionais  $\nu(\text{COO}^-)$  antissimétrico e simétrico, respectivamente. Para o composto SmSDB, podemos observar uma banda em  $3424 \text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento  $\nu(\text{O-H})$  das moléculas de água presentes no composto, em  $2934 \text{ cm}^{-1}$  é possível observar uma banda de baixa intensidade referente ao estiramento  $\nu(\text{C-H})$  das moléculas de DMF e uma banda de alta intensidade em  $1651 \text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento  $\nu(\text{C=O})$  que também se refere as moléculas de DMF, confirmando a presença de DMF na estrutura do composto. E bandas em  $1550 \text{ cm}^{-1}$  e em  $1387 \text{ cm}^{-1}$  referentes aos modos vibracionais  $\nu(\text{COO}^-)$  antissimétrico e simétrico, respectivamente referente aos grupos carboxilatos do ligante. Para o composto TbSDB também é possível observar uma banda de baixa intensidade em  $3467 \text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento  $\nu(\text{O-H})$  das moléculas de água presentes no composto, não observamos bandas na região de  $2900\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento  $\nu(\text{C-H})$ , mas observamos uma banda de baixa intensidade em  $1633 \text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento  $\nu(\text{C=O})$  da molécula de DMF presente no composto, em  $1559 \text{ cm}^{-1}$  e em  $1409 \text{ cm}^{-1}$ , tem-se as bandas referentes aos modos vibracionais  $\nu(\text{COO}^-)$  antissimétrico e simétrico, respectivamente. Ao analisarmos o espectro da espécie

iônica estudada, temos uma banda em  $1559\text{ cm}^{-1}$ , referente ao modo vibracional  $\nu(\text{COO}^-)$  antissimétrico e uma banda de alta intensidade em  $1391\text{ cm}^{-1}$  referente ao modo vibracional  $\nu(\text{COO}^-)$  simétrico. Quando fazemos a diferença dos modos vibracionais  $\nu(\text{COO}^-)$  antissimétrico e simétrico, temos o valor de  $\Delta\nu$ , que quando comparado ao do composto obtido, nos sugere o possível modo de coordenação. De acordo com a literatura (DEACON; PHILLIPS, 1980), quando  $\Delta\nu$  para os compostos obtidos são muito maiores que o da espécie iônica, o modo de coordenação do grupo carboxilato ao centro metálico será monodentado, quando  $\Delta\nu$  para os compostos obtidos é muito menor, o modo de coordenação será bidentado quelato, e quando os valores de  $\Delta\nu$  são muito próximos, o modo de coordenação será bidentado em ponte entre dois centros metálicos. Então ao observamos o valor de  $\Delta\nu$  para a espécie iônica, o valor de  $168\text{ cm}^{-1}$ , o valor de  $\Delta\nu$  para o composto EuSDB é de  $163\text{ cm}^{-1}$ , sugerindo um modo de coordenação bidentado em ponte para esse composto. Para o SmSDB o valor de  $\Delta\nu$  também é  $163\text{ cm}^{-1}$ , ou seja, também nos sugere um modo de coordenação bidentado em ponte, assim como para o composto EuSDB. Já para o TbSDB temos um valor de  $\Delta\nu$  igual à  $150\text{ cm}^{-1}$ , nos sugerindo um modo de coordenação bidentado quelato para esse composto.

**Figura 17.** Espectros na região do infravermelho do EuSDB, SmSDB TbSDB,

Na<sub>2</sub>(sdb) e H<sub>2</sub>(sdb).

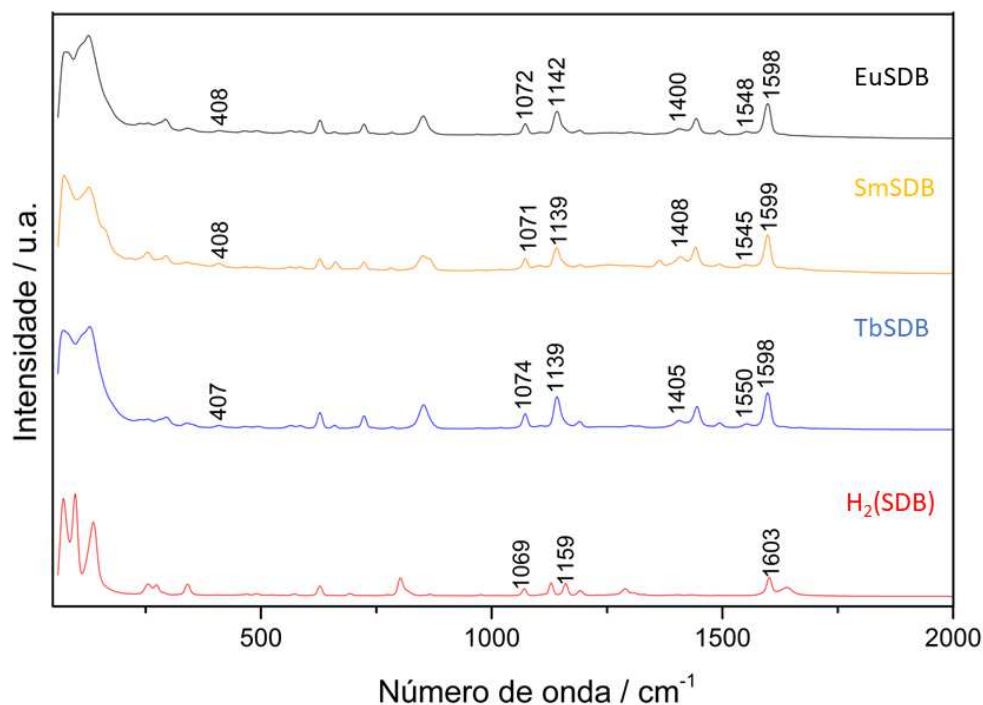


Fonte: Elaborado pela própria autora (2023).

#### 4.2.2 Caracterização por Espectroscopia Raman

Na Figura 18, temos os espectros Raman dos compostos LnSDB. No espectro do EuSDB, observamos uma banda em 1598 cm<sup>-1</sup> referente ao estiramento  $\nu(\text{C}=\text{C})$ , bandas em 1548 cm<sup>-1</sup> e 1400 cm<sup>-1</sup>, ambas de baixa intensidade referentes ao modo vibracional  $\nu(\text{COO}^-)$  antissimétrico e simétrico, respectivamente, dos grupos carboxilatos do ligante SDB, e em 408 cm<sup>-1</sup> referente ao estiramento  $\nu(\text{Eu}-\text{O})$ . Para o composto SmSDB temos uma banda intensa em 1599 cm<sup>-1</sup> referente ao estiramento  $\nu(\text{C}=\text{C})$ , uma banda de baixa intensidade 1545 cm<sup>-1</sup> referente ao modo vibracional  $\nu(\text{COO}^-)$  antissimétrico e em 1408 cm<sup>-1</sup> referente ao modo vibracional  $\nu(\text{COO}^-)$  simétrico, e em 408 cm<sup>-1</sup> referente ao estiramento  $\nu(\text{Sm}-\text{O})$ . Para o TbSDB, temos uma banda de alta intensidade em 1598 cm<sup>-1</sup> referente ao estiramento  $\nu(\text{C}=\text{C})$ , bandas em 1550 e 1405 cm<sup>-1</sup> referentes aos modos vibracionais  $\nu(\text{COO}^-)$  antissimétrico e simétrico, respectivamente, e uma banda em 407 cm<sup>-1</sup> referente ao estiramento  $\nu(\text{Tb}-\text{O})$ .

**Figura 18.** Espectros Raman dos compostos EuSDB, SmSDB, TbSDB e do ácido H<sub>2</sub>(sdb).



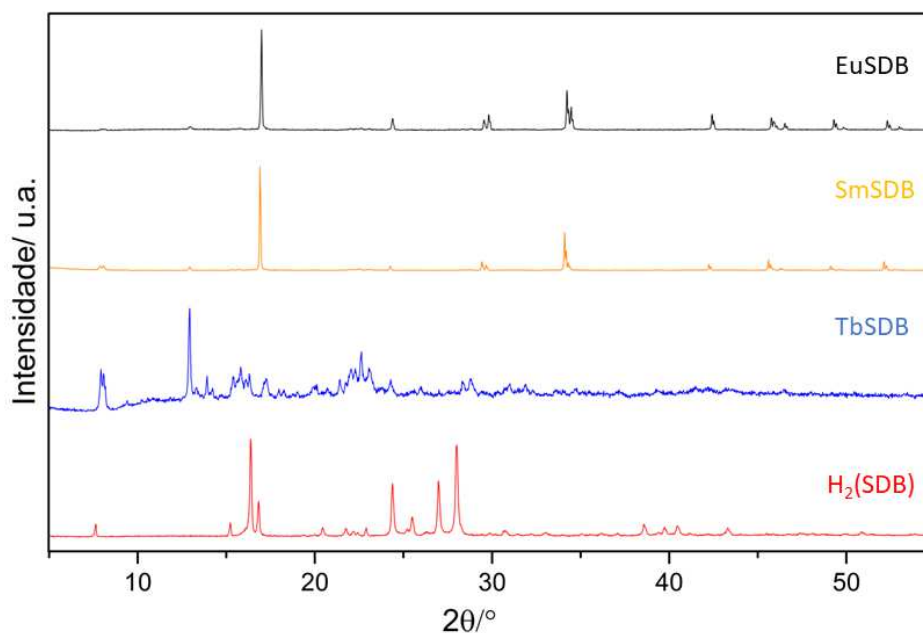
**Fonte:** Elaborado pela própria autora (2023).

#### 4.2.3 Caracterização por difração de raios X por policristais.

Ao analisarmos os difratogramas dos compostos EuSDB e SmSDB, Figura 19, observamos difratogramas muito similares, indicando serem compostos isoestruturais de Samário e Európio, já quando comparados com o TbSDB, temos fases diferentes mostrando então que o composto de Tértbio não é isoestrutural ao EuSDB e SmSDB. Nos difratogramas dos compostos temos a presença de picos finos, indicando uma alta cristalinidade. Quando comparados ao difratograma do ligante, vemos que temos diferentes fases, ou seja, eles não apresentam a fase do ligante, o que era o esperado de acordo com as outras caracterizações.

**Figura 19.** Difratogramas dos compostos EuSDB, SmSDB, TbSDB e do ácido

H<sub>2</sub>(sdb).



**Fonte:** Elaborado pela própria autora (2023).

#### 4.2.4 Caracterização por análise termogravimétrica (TG)

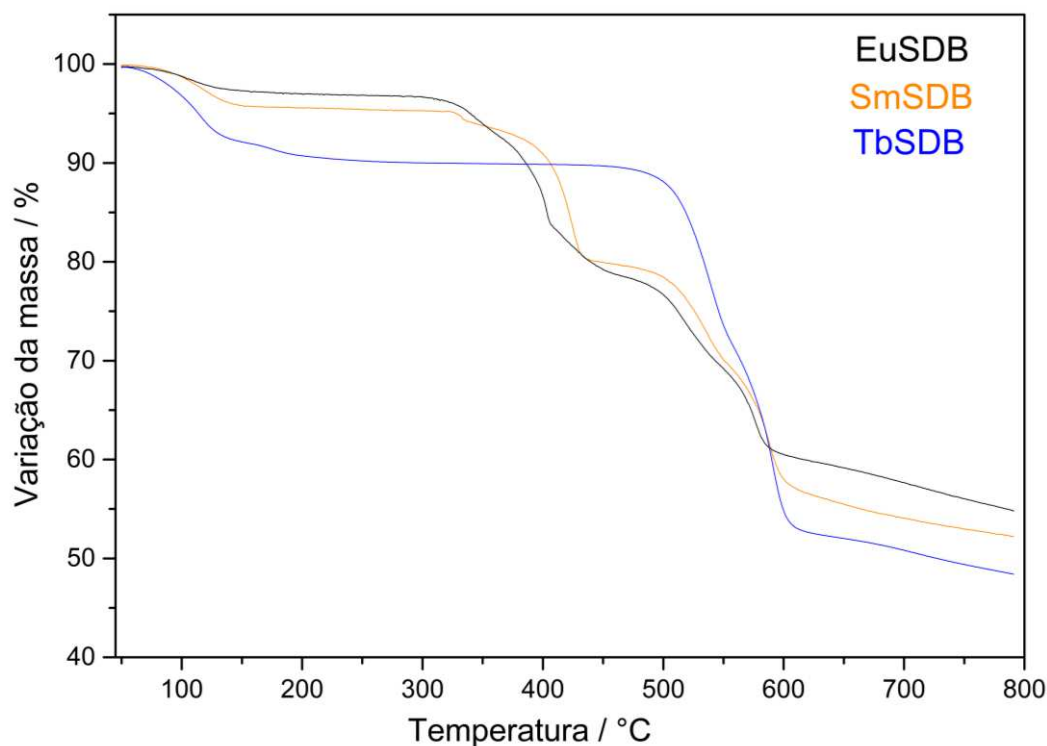
A estabilidade térmica dos compostos LnSDB foi estudada a partir das medidas de análise termogravimétrica. A Figura 20, apresenta as curvas TG dos compostos EuSDB, SmSDB e TbSDB. Na TG do composto EuSDB, temos a primeira perda em aproximadamente 110 °C, referente a saída das moléculas de solvente, sendo eles H<sub>2</sub>O e DMF. Posteriormente temos perdas sucessivas acima de 300 °C que são referentes à fragmentos (C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>S) dos três mols de ligante, em 800 °C é possível observar a presença de material carbonizado proveniente do ligante e óxido do metal (Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Na TG do composto SmSDB, temos uma perda inicial em 116 °C, que é referente à saída de moléculas de solvente (H<sub>2</sub>O e DMF), e perdas sucessivas acima de 300 °C são referentes aos fragmentos (C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>S) dos três mols do ligante que não tem sua saída completa até 800 °C, indicando material remanescente dos ligantes acima dessa temperatura e óxido de samário (Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

No composto TbSDB, temos uma perda inicial em aproximadamente 117 °C, que é referente a saída dos solventes, sendo eles: água e DMF (calc. 10,02 % e exp 9,72 %), a perda dos fragmentos dos ligantes começa acima de 470 °C (calc. 40,57 % e exp 40,84 %), porém

não há uma perda total dos ligantes até 800 °C, indicando a presença de material carbonizado e de ½ mol de óxido de térbio ( $Tb_4O_7$ ) (calc. 49,77 % e exp 49,44 %).

**Figura 20.** Curvas termogravimétricas para os compostos EuSDB, SmSDB e TbSDB.



**Fonte:** Elaborado pela própria autora (2023).

#### 4.2.5 Caracterização por análise elementar (CHN)

Na Tabela 9 temos os valores dos percentuais relativos aos átomos de carbono, hidrogênio e nitrogênio presentes nos compostos EuSDB, TbSDB e SmSDB, tanto os valores experimentais, quanto o calculado e o erro absoluto associado.

**Tabela 9.** Análise elementar dos compostos de EuSDB, TbSDB e SmSDB.

| Composto |               | % C   | % H  | % N  |
|----------|---------------|-------|------|------|
| EuSDB    | Experimental  | 40,53 | 2,53 | 1,28 |
|          | Calculado     | 41,32 | 2,54 | 1,07 |
|          | Erro Absoluto | 0,79  | 0,01 | 0,21 |



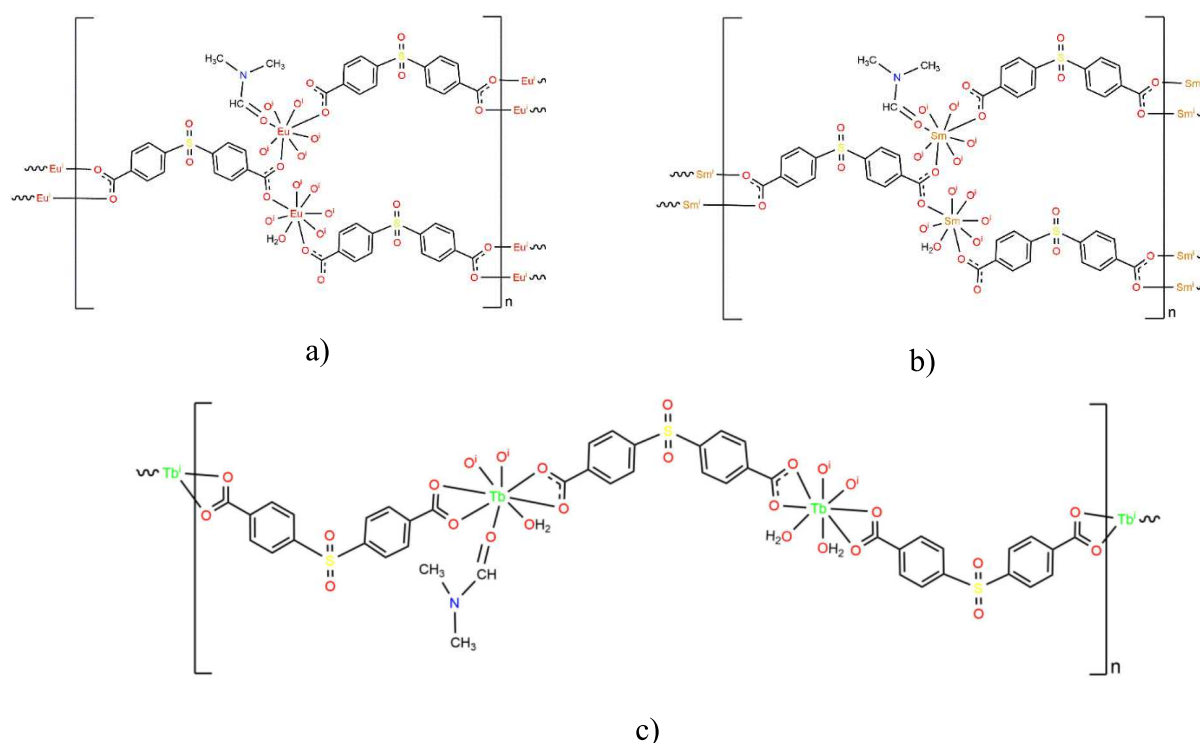
|       |               |       |      |      |
|-------|---------------|-------|------|------|
| TbSDB | Experimental  | 39,59 | 2,61 | 1,61 |
|       | Calculado     | 39,80 | 2,75 | 1,05 |
|       | Erro Absoluto | 0,21  | 0,14 | 0,58 |
| SmSDB | Experimental  | 40,56 | 2,58 | 1,25 |
|       | Calculado     | 41,43 | 2,55 | 1,07 |
|       | Erro Absoluto | 0,87  | 0,03 | 0,18 |

**Fonte:** Elaborado pela própria autora (2023).

As fórmulas moleculares propostas de acordo com os dados da análise elementar são  $[\text{Eu}_2(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_6\text{S})_3(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})(\text{H}_2\text{O})]_n$ ,  $[\text{Tb}_2(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_6\text{S})_3(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})(\text{H}_2\text{O})_3]_n$  e  $[\text{Sm}_2(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_6\text{S})_3(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})(\text{H}_2\text{O})]_n$  corroborando com os dados da espectroscopia vibracional e a análise termogravimétrica.

A partir das fórmulas mínimas, foi possível elaborar uma proposta estrutural para os três compostos, como estão apresentadas na Figura 21.

**Figura 21.** Estruturas propostas para os compostos obtidos. a) EuSDB, b) SmSDB e c) TbSDB.



**Fonte:** Elaborado pela própria autora (2023).

#### 4.3 Caracterização dos compostos de $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ com $\text{H}_2(\text{sdb})$ alterando tempo,

temperatura e solvente – LnSDB2

A seguir, tem-se as caracterizações espectroscópicas e estruturais dos compostos LnSDB2.

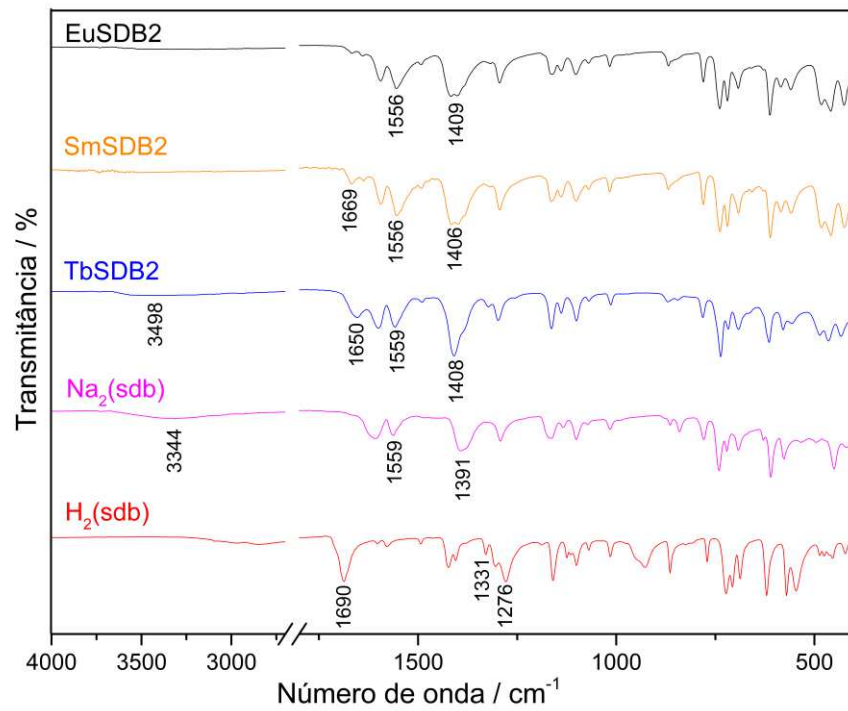
#### 4.3.1 Caracterização por espectroscopia vibracional na região do Infravermelho

Os compostos LnSDB2 foram caracterizados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho. No espectro da Figura 22, para o composto EuSDB2 não se observou banda entre 3400 e 3500  $\text{cm}^{-1}$  referente ao estiramento  $\nu(\text{O-H})$  das moléculas de água, e nem a presença de bandas referentes aos estiramentos  $\nu(\text{C-H})$  e  $\nu(\text{C=O})$  indicando a ausência de moléculas de DMF no composto. Observa-se a presença de bandas em 1556  $\text{cm}^{-1}$  e em 1409  $\text{cm}^{-1}$  referentes aos modos vibracionais  $\nu(\text{COO}^-)$  antissimétrico e simétrico, respectivamente. A banda de estiramento simétrico apresenta um desdobramento, com bandas em 1417 e 1399  $\text{cm}^{-1}$  quando ampliada (Figura 23a), com isso, ao compararmos o valor de  $\Delta\nu$  do  $\text{Na}_2(\text{sdb})$  com o  $\Delta\nu$  do composto, temos a proposta de dois modos de coordenação entre dois centros metálicos, sendo eles bidentado quelato e em ponte. Para o composto SmSDB2, também não observamos bandas entre 3400 e 3500  $\text{cm}^{-1}$  referente ao estiramento  $\nu(\text{O-H})$  das moléculas de água, indicando a ausência de moléculas de água no composto. Em 1669  $\text{cm}^{-1}$  há uma banda de baixa intensidade referente ao estiramento  $\nu(\text{C=O})$  que é atribuído as moléculas de DMF. Há uma banda em 1553  $\text{cm}^{-1}$  referente ao modo vibracional  $\nu(\text{COO}^-)$  antissimétrico e uma banda com desdobramento (Figura 23b) em 1416 e 1397  $\text{cm}^{-1}$ , referentes ao estiramento  $\nu(\text{COO}^-)$  simétrico. Com isso, para SmSDB2 há dois valores de  $\Delta\nu$ , sendo eles, 140 e 159  $\text{cm}^{-1}$ , que comparados ao da espécie iônica, nos pressupõe que há dois modos de coordenação dos grupos carboxilatos aos centros metálicos, sendo eles bidentado quelato e em ponte, respectivamente.

Para o composto TbSDB2 observamos uma banda em 3498  $\text{cm}^{-1}$  referente ao estiramento  $\nu(\text{O-H})$  das moléculas de água presentes no composto, uma banda de baixa intensidade em 1650  $\text{cm}^{-1}$  referente ao estiramento  $\nu(\text{C=O})$  referente as moléculas de DMF presentes na estrutura, bandas em 1559 e em 1408  $\text{cm}^{-1}$  referentes ao modo vibracional  $\nu(\text{COO}^-)$  antissimétrico e simétrico, respectivamente, quando comparamos o  $\Delta\nu$  do  $\text{Na}_2(\text{sdb})$  (168  $\text{cm}^{-1}$ ) com o do TbSDB2 (151  $\text{cm}^{-1}$ ) temos o modo de coordenação proposto como bidentado quelato.

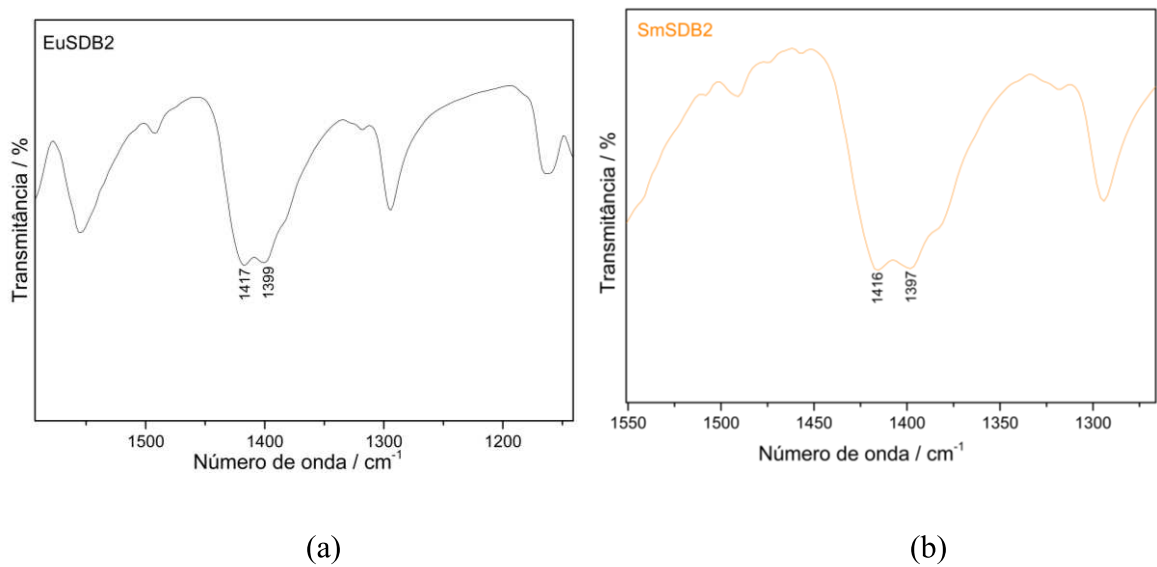
**Figura 22.** Espectros na região do infravermelho dos compostos EuSDB2, SmSDB2

TbSDB2, do sal  $\text{Na}_2(\text{sdb})$  e do ácido  $\text{H}_2(\text{sdb})$ .



Fonte: Elaborado pela própria autora (2023).

**Figura 23.** Espectros de infravermelho ampliado na região de aproximadamente  $1400 \text{ cm}^{-1}$  para os compostos EuSDB2 e SmSDB2.

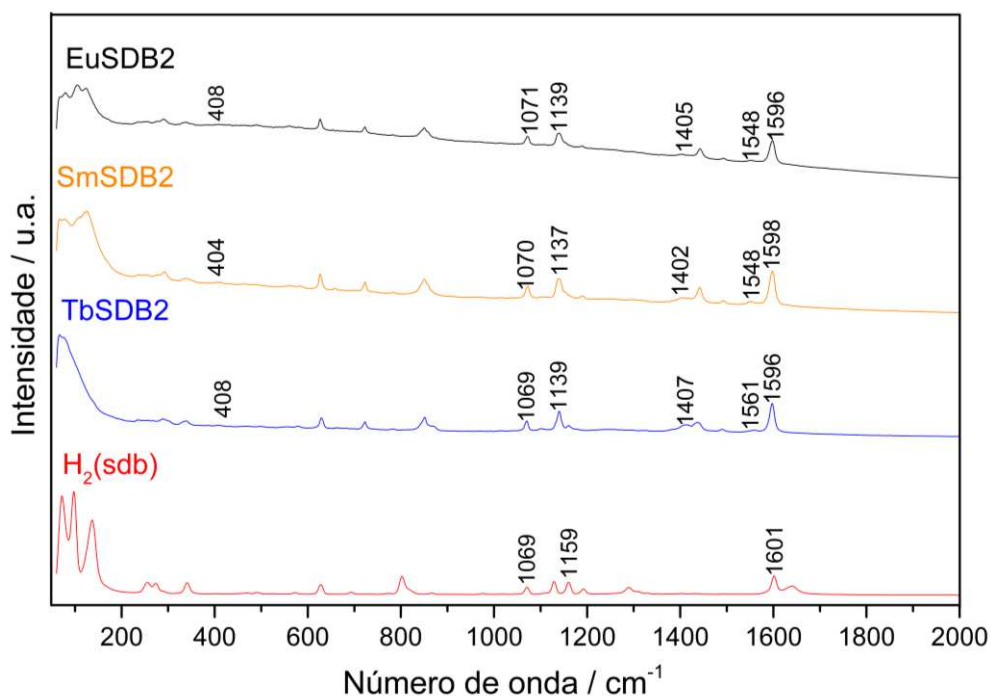


Fonte: Elaborado pela própria autora (2023).

### 4.3.2 Caracterização por Espectroscopia Raman

O espectro Raman do composto EuSDB2, Figura 24, apresenta uma intensa banda em  $1596\text{ cm}^{-1}$  que é referente ao estiramento  $\nu(\text{C}=\text{C})$ , bandas de baixa intensidade em  $1548$  e em  $1405\text{ cm}^{-1}$  que são referentes ao estiramento  $\nu(\text{COO}^-)$  antissimétrico e simétrico, respectivamente, e em  $408\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento  $\nu(\text{Eu}-\text{O})$ . Para o SmSDB2 há uma intensa banda em  $1598\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento  $\nu(\text{C}=\text{C})$ , bandas de baixa intensidade em  $1548\text{ cm}^{-1}$  e em  $1402\text{ cm}^{-1}$  que são referentes ao estiramento  $\nu(\text{COO}^-)$  antissimétrico e simétrico, respectivamente, e em  $404\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento  $\nu(\text{Sm}-\text{O})$ . O composto TbSDB2 apresenta uma intensa banda em  $1596\text{ cm}^{-1}$  que é referente ao estiramento  $\nu(\text{C}=\text{C})$ , uma banda de baixa intensidade em  $1561\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento  $\nu(\text{COO}^-)$  antissimétrico e uma banda em  $1407\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento  $\nu(\text{COO}^-)$  simétrico, e em  $408\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento  $\nu(\text{Tb}-\text{O})$ .

**Figura 24.** Espectros Raman dos compostos EuSDB2, SmSDB2, TbSDB2 e do ácido  $\text{H}_2(\text{sdb})$ .

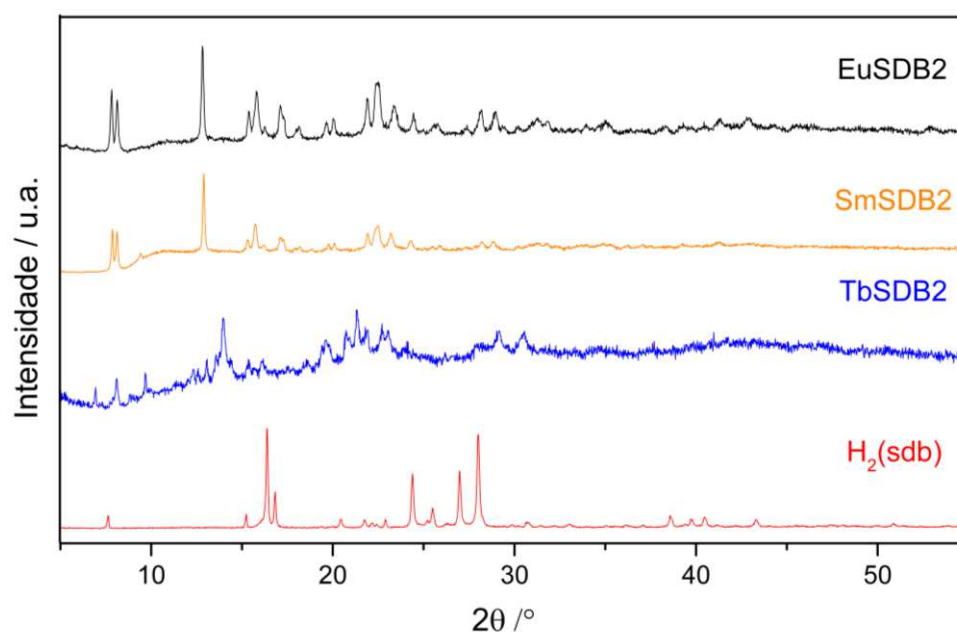


**Fonte:** Elaborado pela própria autora (2023).

#### 4.3.3 Caracterização por difração de raio X por policristais

Na Figura 25, temos os difratogramas dos compostos EuSDB2, SmSDB2 e TbSDB2, ao compararmos os difratogramas de EuSDB2 e SmSDB2 observamos que eles apresentam os mesmos picos, indicando uma mesma fase cristalina, ou seja, compostos isoestruturais com európio e samário. Porém quando comparados com o composto de TbSDB2 apresentam picos diferentes, possuindo fases cristalinas diferentes. Quando comparamos com o difratograma do  $H_2(sdb)$ , vemos que eles possuem fases cristalinas distintas, indicando que não seja o mesmo composto. Os picos dos compostos obtidos são picos finos, o que nos fornece uma amostra cristalina.

**Figura 25.** Difratogramas dos compostos EuSDB2, SmSDB2, TbSDB2 e  $H_2(sdb)$ .



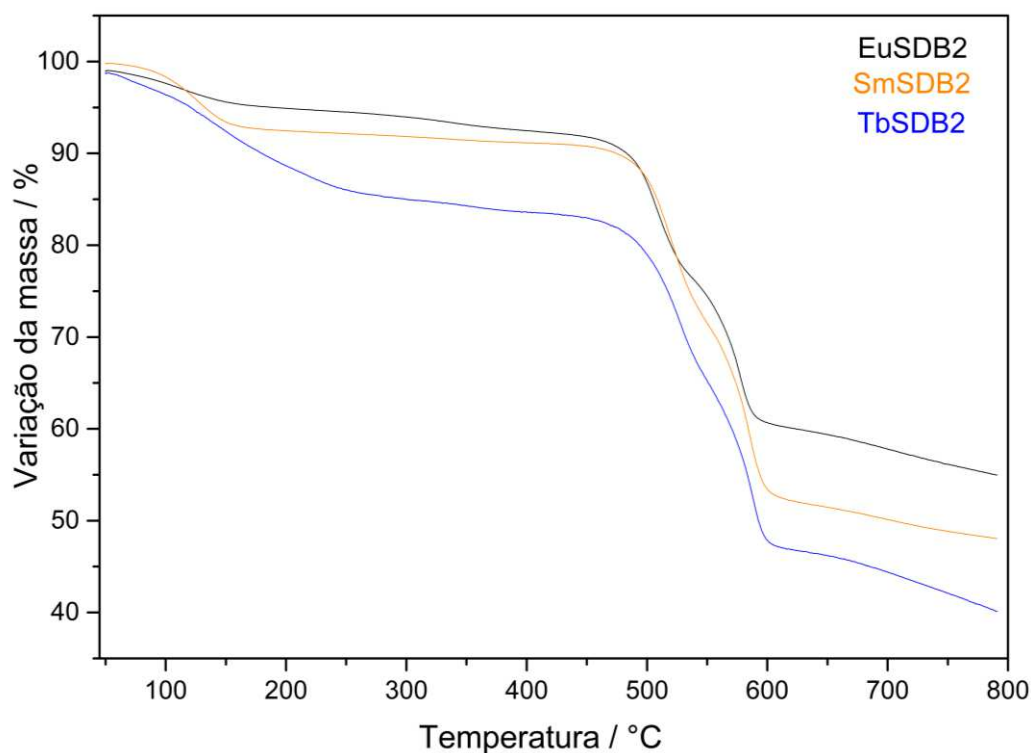
**Fonte:** Elaborado pela própria autora (2023).

#### 4.3.4 Caracterização por análise termogravimétrica (TG)

A estabilidade térmica dos compostos foi estudada através das medidas de análise termogravimétrica dos compostos. A Figura 26, apresenta as curvas TGs dos compostos EuSDB2, SmSDB2 e TbSDB2. Na TG do composto EuSDB2 tem uma perda inicial em 100 °C, referente à uma perda de massa relativa a 1 mol de  $NO_3$  e etanol, acima de 450 °C, tem-se a saída de fragmentos dos quatro ligantes sdb e em 800 °C, há material carbonizado e 3/2 mols de óxido de európio ( $Eu_2O_3$ ). Para o composto SmSDB2 temos uma perda inicial em

aproximadamente 130 °C, que é referente a saída dos solventes do composto (6,44 % calc.; 7,54 % exp.), as perdas sucessivas acima de 500 °C são referentes aos fragmentos do ligante (49,91 % calc.; 50,04 % exp.), acima de 800 °C, tem-se a carbonização do ligante e a formação de 3/2 mols de óxido de samário  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  (44,02 % calc.; 42,42 % exp.). Para o composto de TbSDB2, temos uma perda inicial acima de 100 °C referente à saída dos solventes, sendo eles DMF e  $\text{H}_2\text{O}$  (15,19 % calc. e 14,46 % exp.) e perda correspondente de 1 mol de  $\text{NO}_3$ , já acima de 500 °C, temos a perda de fragmentos do ligante  $\text{H}_2(\text{sdb})$  (43,61 % calc. e 42,49 % exp.), que não tem sua saída completa até 800 °C, indicando que acima dessa temperatura se tem a presença de material carbonizado do ligante e 4/3 mols de óxido de térbio ( $\text{Tb}_4\text{O}_7$ ); (42,54 % calc.; 43,05 % exp.).

**Figura 26.** Análise termogravimétrica dos compostos EuSDB2, SmSDB2 e TbSDB2.



**Fonte:** Elaborado pela própria autora (2023).

#### 4.3.5 Caracterização por análise elementar (CHN)

Os compostos de EuSDB2, SmSDB2 e TbSDB2 foram analisados em relação aos seus percentuais de C, H e N. A Tabela 10 apresenta os valores de CHN para cada um dos compostos, tanto os valores experimentais, quanto os calculados.

**Tabela 10.** Análise elementar dos compostos EuSDB2, SmSDB2 e TbSDB2.

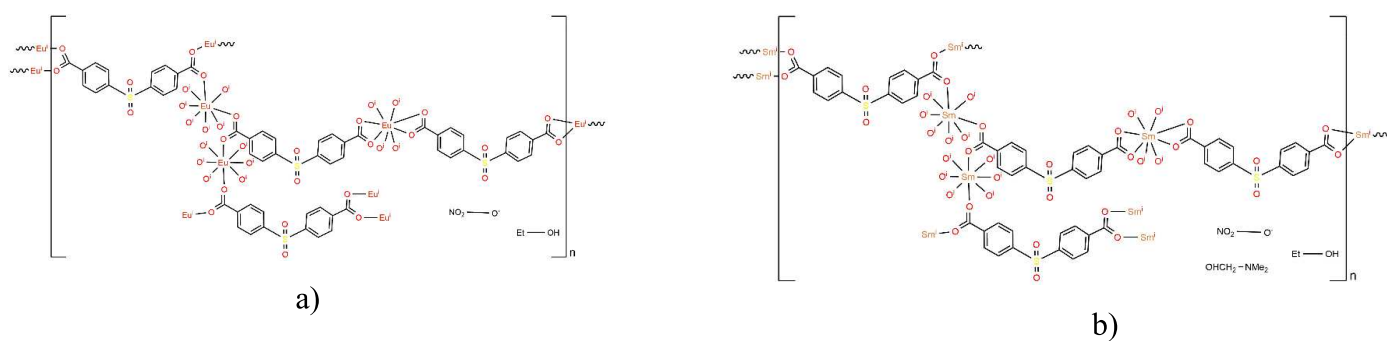
| Composto |               | C / % | H / % | N / % |
|----------|---------------|-------|-------|-------|
| EuSDB2   | Experimental  | 37,49 | 2,45  | 0,65  |
|          | Calculado     | 39,11 | 2,15  | 0,78  |
|          | Erro Absoluto | 1,62  | 0,30  | 0,13  |
| TbSDB2   | Experimental  | 37,31 | 3,28  | 2,49  |
|          | Calculado     | 38,42 | 2,60  | 2,17  |
|          | Erro Absoluto | 1,11  | 0,68  | 0,32  |
| SmSDB2   | Experimental  | 40,10 | 2,55  | 1,30  |
|          | Calculado     | 39,62 | 2,45  | 1,51  |
|          | Erro Absoluto | 0,48  | 0,10  | 0,21  |

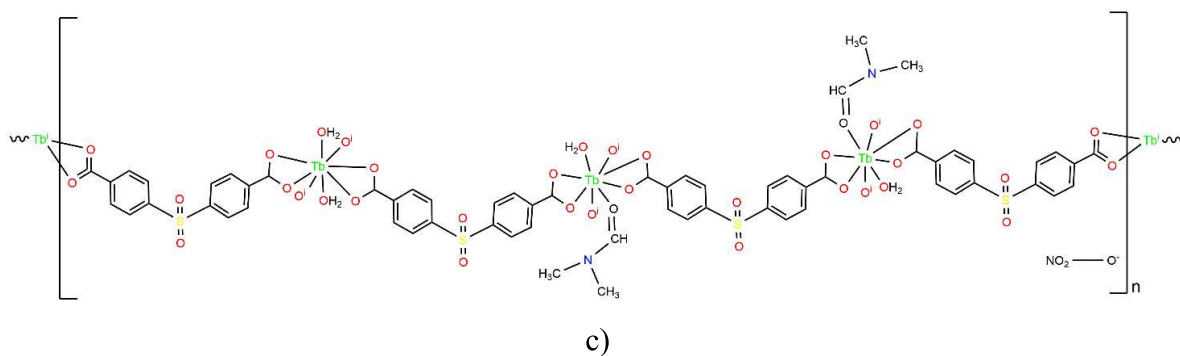
Fonte: Elaborado pela própria autora (2023).

Ao investigarmos os dados da análise elementar vemos que as fórmulas propostas para os compostos  $[Eu_3(C_{14}H_8O_6S)_4(NO_3)(C_2H_6O)]_n$ ,  $[Sm_3(C_{14}H_8O_6S)_4(C_3H_7NO)(C_2H_6O)(NO_3)]_n$  e  $[Tb_3(C_{14}H_8O_6S)_4(NO_3)(H_2O)_4(C_3H_7NO)_2]_n$  corroboram com os dados de espectroscopia vibracional e análise termogravimétrica.

A partir das análises realizadas e das fórmulas mínimas, foi possível indicar as propostas estruturais para os compostos (Figura 27).

**Figura 27.** Estruturas propostas para os compostos: a) EuSDB2, b) SmSDB2 e c) TbSDB2.





**Fonte:** Elaborado pela própria autora (2023).

#### 4.4 Caracterização dos compostos de $GdCl_3 \cdot 6H_2O$ com $H_2(sdb)$ alterando a síntese – GdSDB

O composto GdSDB foi caracterizado por técnicas espectroscópicas e estruturais, que serão apresentadas a seguir.

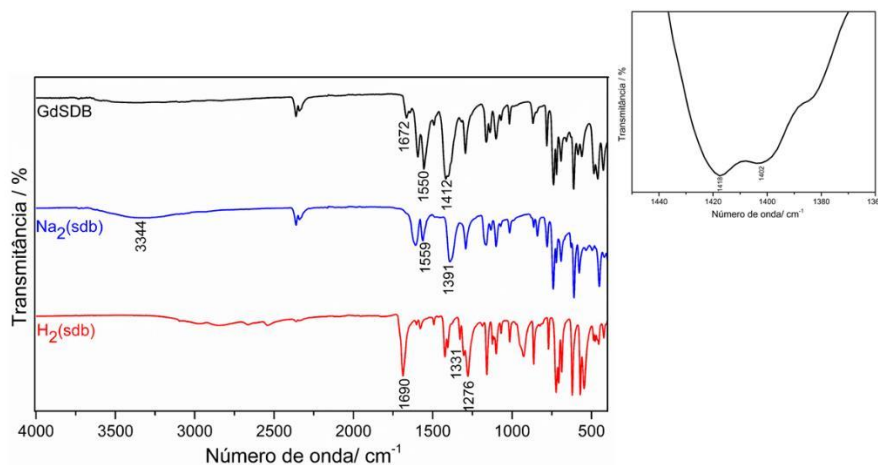
##### 4.4.1 Caracterização por espectroscopia vibracional na região do Infravermelho

Foram realizadas as medidas de espectroscopia vibracional do composto GdSDB. Pode-se observar na Figura 28, que não há a presença de nenhuma banda em aproximadamente  $3400\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento  $\nu(O-H)$  indicando que não há moléculas de água no composto, tem-se uma banda de alta intensidade em  $1672\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento  $\nu(C=O)$  que pode ser atribuído à molécula DMF. Pode-se observar uma banda em  $1550\text{ cm}^{-1}$  referente ao modo vibracional  $\nu(COO^-)$  antissimétrico e uma banda desdobrada (ampliação) em  $1418\text{ cm}^{-1}$  e  $1402\text{ cm}^{-1}$ , referentes ao modo vibracional  $\nu(COO^-)$  simétrico. Com isso, ao compararmos com o valor de  $\Delta\nu$  da espécie iônica do ligante ( $168\text{ cm}^{-1}$ ), os valores de  $\Delta\nu$  de GdSDB são  $132\text{ cm}^{-1}$  e  $148\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Logo, pode-se inferir que há dois modos de coordenação possíveis dos grupos carboxilatos aos centros metálicos sendo eles bidentado quelato e em ponte.

Figura 28. Espectros na região do infravermelho para os compostos GdSDB,  $Na_2(sdb)$



e H<sub>2</sub>(sdb).

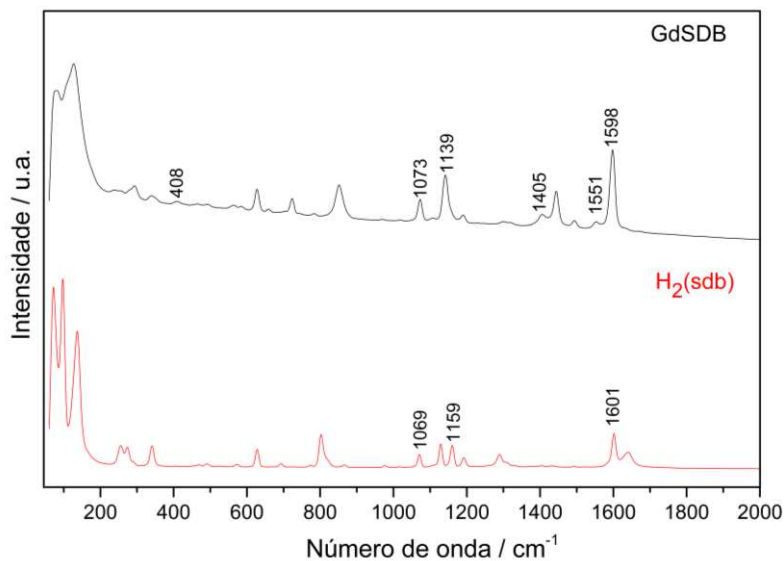


**Fonte:** Elaborado pela própria autora (2023).

#### 4.4.2 Caracterização por Espectroscopia Raman

O espectro Raman do composto GdSDB (Figura 29) apresenta uma intensa banda em 1598 cm<sup>-1</sup> que é referente ao estiramento  $\nu(\text{C}=\text{C})$ , uma banda de baixa intensidade 1551 cm<sup>-1</sup> e em 1405 cm<sup>-1</sup> que são referentes ao modo vibracional  $\nu(\text{COO}^-)$  antissimétrico e simétrico, respectivamente e em 408 cm<sup>-1</sup> referente ao estiramento  $\nu(\text{Gd}-\text{O})$ .

**Figura 29.** Espectros Raman dos compostos GdSDB e H<sub>2</sub>(sdb).

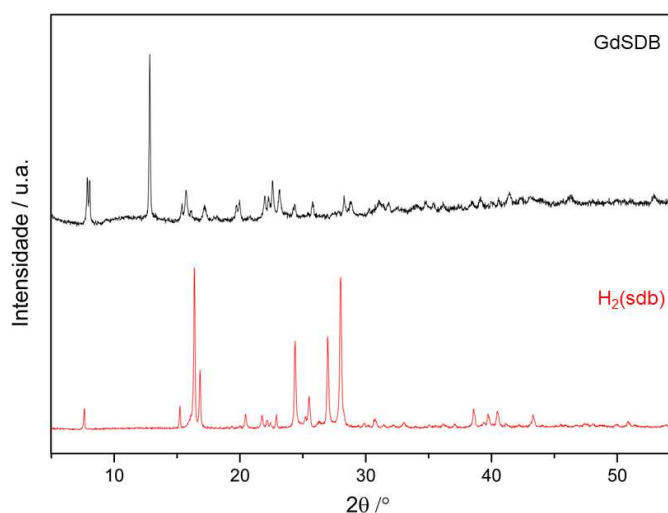


**Fonte:** Elaborado pela própria autora (2023).

#### 4.4.3 Caracterização por difração de raios X por policristais

O difratograma do composto GdSDB (Figura 30), quando comparado ao difratograma do H<sub>2</sub>(sdb), observa-se picos distintos, indicando fases cristalinas distintas, ou seja, provando que o composto obtido não é o ligante. E ao analisar os picos, temos a presença de muitos picos finos, indicando uma cristalinidade do GdSDB.

**Figura 30.** Difratogramas dos compostos GdSDB e H<sub>2</sub>(sdb).

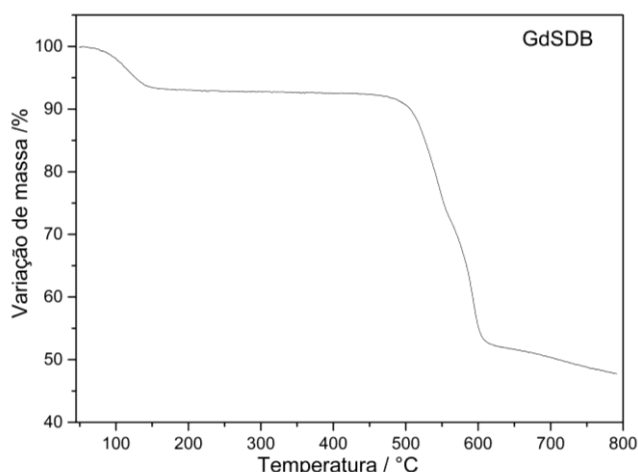


**Fonte:** Elaborado pela própria autora (2023).

#### 4.4.4 Caracterização por análise termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica (Figura 31) do composto GdSDB apresenta uma perda de massa inicial em aproximadamente 119 °C, que pode ser atribuída a saída de DMF, H<sub>2</sub>O, etanol e cloreto, as perdas sucessivas acima de 544 °C são referentes aos fragmentos do ligante, que não tem sua saída completa até 800 °C, indicando a presença de material carbonizado e o óxido de gadolínio.

**Figura 31.** Curva termogravimétrica do composto GdSDB.



**Fonte:** Elaborado pela própria autora (2023).

#### 4.4.5 Caracterização por análise elementar (CHN)

A análise elementar do composto GdSDB está descrita na Tabela 11, juntamente com os valores calculados e o erro absoluto.

**Tabela 11.** Análise elementar do composto GdSDB.

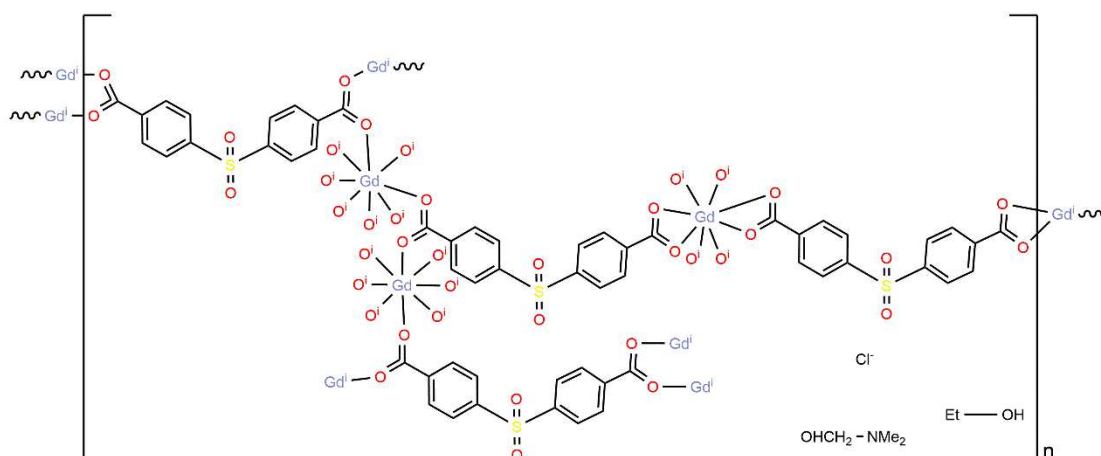
| Composto |               | C / % | H / % | N / % |
|----------|---------------|-------|-------|-------|
| GdSDB    | Experimental  | 40,53 | 2,53  | 1,16  |
|          | Calculado     | 40,11 | 2,73  | 1,46  |
|          | Erro Absoluto | 0,42  | 0,20  | 0,30  |

**Fonte:** Elaborado pela própria autora (2023).

Ao investigarmos os dados da análise elementar observamos que a fórmula mínima proposta para o composto  $[\text{Gd}_3(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_6\text{S})_4(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})\text{Cl}]_n$  corrobora com os dados de espectroscopia vibracional e análise termogravimétrica.

A partir das análises realizadas e da fórmula mínima, inferimos uma proposta estrutural para o composto GdSDB (Figura 32).

**Figura 32.** Estrutura proposta do composto GdSDB.



**Fonte:** Elaborado pela própria autora (2023).

#### 4.5 Espectroscopia de fotoluminescência

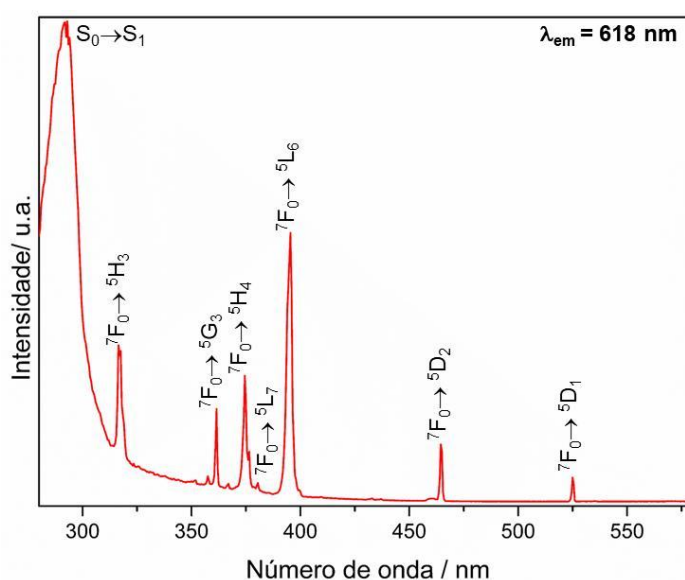
A espectroscopia de fotoluminescência foi realizada para os compostos LnSDB e LnSDB2, sendo possível obter os espectros de excitação e emissão, perfil de decaimento da luminescência e diagrama de cromaticidade, estes resultados serão apresentados nas seções seguintes.

##### 4.5.1. Espectros de excitação dos compostos de $\text{Eu}^{3+}$ , $\text{Tb}^{3+}$ e $\text{Sm}^{3+}$

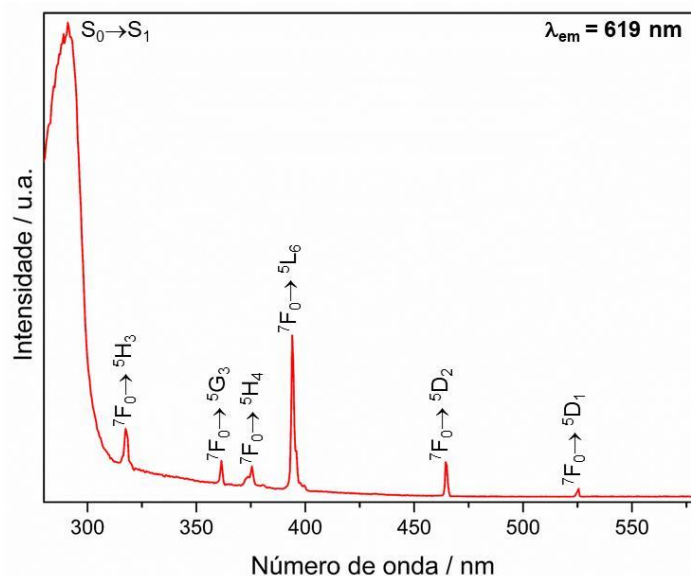
Os espectros de excitação são obtidos a partir de um comprimento de emissão fixo, na banda mais intensa do espectro de luminescência dos lantanídeos. Representando a intensidade da luminescência em um dado comprimento de onda fixo em função do comprimento de onda de excitação, observando-se uma banda de maior intensidade e mais larga, referente à absorção do ligante e bandas mais finas e de baixa intensidade, referentes à absorção do íon lantanídeo. Sendo então, um espectro pode ser descrito como absorção

modulada pela eficiência da transferência de energia para o íon lantanídeo a partir dos ligantes (DE BETTENCOURT-DIAS, 2014). Quando ocorre a alteração do íon lantanídeo central, tem-se alteração nas bandas de absorção e em alguns casos pode ocorrer mudanças nas bandas do ligante, com relação a sua intensidade e ocorrer deslocamentos (UTOCHNIKOVA, 2019). Na Figura 33, tem-se os espectros de excitação dos dois compostos de  $\text{Eu}^{3+}$  sintetizados e caracterizados aqui neste trabalho, sendo eles o EuSDB (Figura 33a) e o EuSDB2 (Figura 33b), que mesmo possuindo o mesmo ligante, não apresentam a mesma estrutura, como foi mostrado pelas análises espectroscópicas, elementar, curvas TG, e proposta estrutural, apresentando algumas diferenças principalmente em relação a intensidade das bandas.

**Figura 33.** Espectro de excitação para: a) o composto EuSDB, b) o composto EuSDB2.



(a)

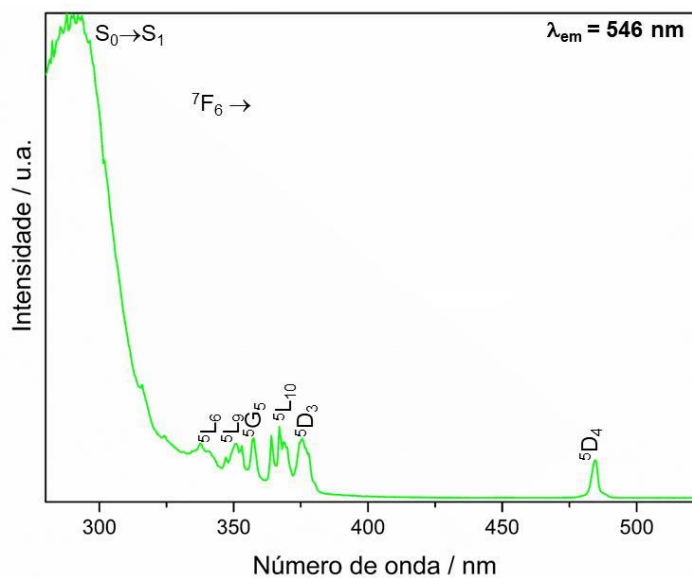


(b)

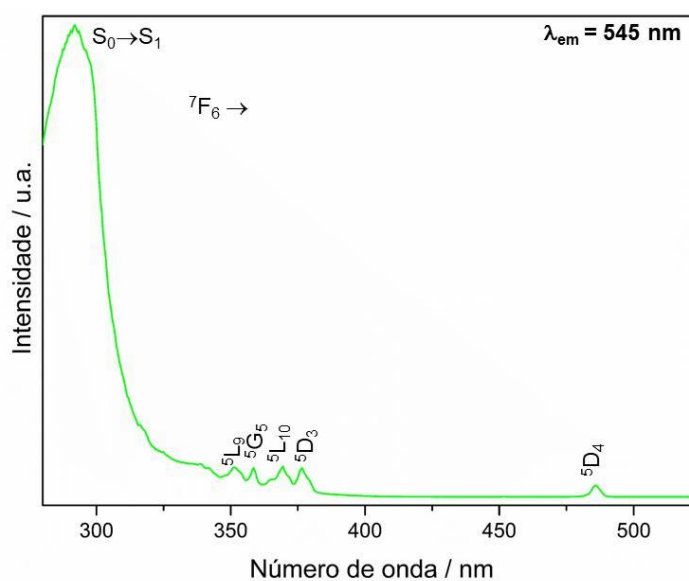
**Fonte:** Elaborado pela própria autora (2024).

Os espectros foram obtidos na temperatura de nitrogênio líquido (77 K), pois quando obtidos a temperatura ambiente, o acoplamento vibrônico é mais intenso, e conseqüentemente, uma menor resolução dos espectros é observada. Os espectros de excitação no estado sólido dos compostos de  $\text{Eu}^{3+}$ , foram registrados em um intervalo de 280-590 nm e obtidos com emissão monitorada no comprimento de onda da transição hipersensitiva do íon  $\text{Eu}^{3+}$ :  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  (610-625 nm), sendo para o EuSDB 618 nm e EuSDB2 619 nm. Em ambos os espectros é possível observar uma banda de alta intensidade e larga em 291 nm, atribuída a transição  $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$  ( $\pi$ ,  $\pi^*$ ), proveniente do ligante ácido 4,4-sulfonildibenzóico. É possível observar bandas mais finas e de menor intensidade, que são provenientes das transições intraconfiguracionais  $4f-4f$ , envolvendo os níveis de menor energia  ${}^7\text{F}_0$  e níveis excitados  ${}^{2\text{S}+1}\text{L}_J$ :  ${}^5\text{H}_3$  (317 nm),  ${}^5\text{G}_3$  (361 nm),  ${}^5\text{H}_4$  (374 nm),  ${}^5\text{L}_7$  (380 nm),  ${}^5\text{L}_6$  (394 nm),  ${}^5\text{D}_2$  (464 nm),  ${}^5\text{D}_1$  (525 nm), sendo praticamente iguais em ambos os compostos. É possível observar que a banda do ligante se apresenta com maior intensidade, indicando que a sensibilização no ligante é mais eficiente do que a excitação direta no íon metálico; apesar da transição  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$  em ambos os compostos ser um eficiente canal para a sensibilização da luminescência. Os espectros de excitação no estado sólido dos compostos de  $\text{Tb}^{3+}$ , foram registrados no intervalo de 208-526 nm e emissão monitorada no comprimento de onda da transição hipersensível  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$  (545-555 nm). A Figura 34 mostra os espectros de excitação para os compostos TbSDB (Figura 34a) e TbSDB2 (Figura 34b).

**Figura 34.** Espectro de excitação para: a) o composto TbSDB e b) o composto TbSDB2.



(a)



(b)

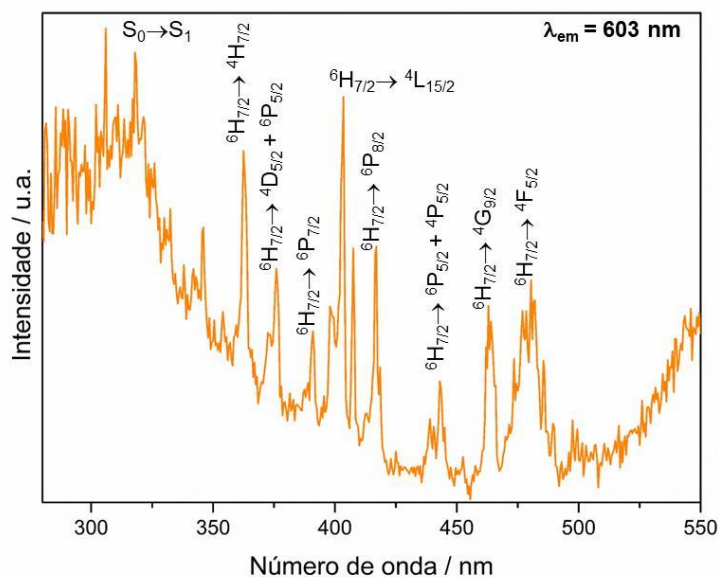
**Fonte:** Elaborado pela própria autora (2024).

Os espectros de excitação dos compostos de  $Tb^{3+}$ , são caracterizados por bandas intensas e mais alargadas correspondentes a transição  $S_0 \rightarrow S_1$  ( $\pi, \pi^*$ ), proveniente do ligante ácido 4,4-sulfonildibenzóico. É possível observar bandas de menor intensidade e mais finas que são provenientes das transições intraconfiguracionais  $4f-4f$ , envolvendo os níveis de menor energia  ${}^7F_6$  e com os seguintes níveis excitados:  ${}^5L_6$  (338 nm),  ${}^5L_9$  (350 nm),  ${}^5G_5$  (358 nm),  ${}^5L_{10}$

(367 nm),  $^5D_3$  (375 nm),  $^5D_4$  (484 nm), sendo praticamente iguais em ambos os compostos, sendo possível observar pequenos deslocamentos e uma diferença na intensidade dos espectros. É possível observar que a banda do ligante é mais intensa que as bandas do  $Tb^{3+}$ , indicando que a sensibilização no ligante fornecerá um espectro de emissão com melhor intensidade.

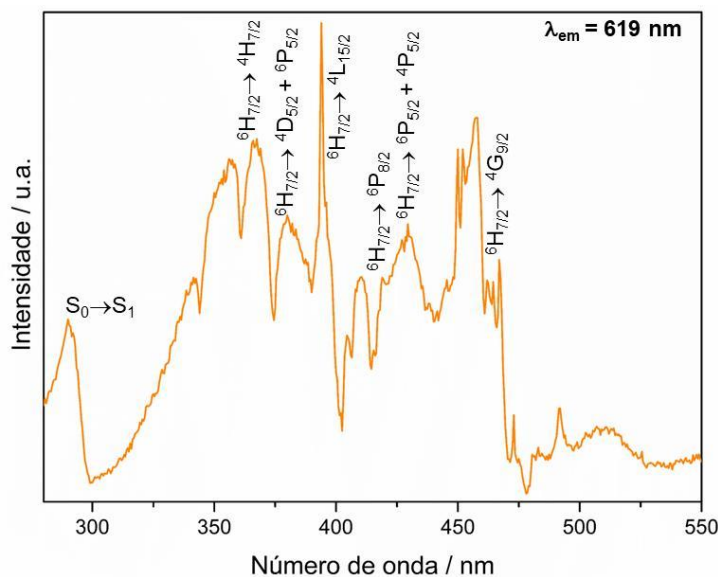
Os espectros de excitação no estado sólido dos compostos de  $Sm^{3+}$ , foram obtidos no intervalo de 280-550 nm e emissão monitorada no comprimento de onda em torno da transição  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$  ( $\sim 601$  nm), a Figura 35 mostra os espectros de excitação para os compostos SmSDB (Figura 35a) e SmSDB2 (Figura 35b).

**Figura 35.** Espectro de excitação para: a) o composto SmSDB e b) o composto SmSDB2.



(a)





(b)

**Fonte:** Elaborado pela própria autora (2024).

O espectro de excitação do composto SmSDB é caracterizado por uma banda larga e com intensidade maior, porém apresentando muito ruído em aproximadamente 310 nm, já o composto SmSDB2 apresenta uma banda de baixa intensidade em aproximadamente 290 nm que são correspondentes a transição  $S_0 \rightarrow S_1$  ( $\pi, \pi^*$ ), proveniente do ligante o ácido 4,4-sulfonildibenzóico. No espectro do composto SmSDB, Figura 35a, é possível observar bandas de menor intensidade e mais finas que são provenientes das transições intraconfiguracionais  $4f-4f$ , envolvendo os níveis de menor energia  $^7H_{7/2}$  e com os seguintes níveis excitados:  $^4H_{7/2}$  (363 nm),  $^4D_{5/2} + ^6P_{5/2}$  (375 nm),  $^6P_{7/2}$  (391 nm),  $^4L_{15/2}$  (403 nm),  $^6P_{8/2}$  (417 nm),  $^6P_{5/2} + ^4P_{5/2}$  (443 nm),  $^4G_{9/2}$  (463 nm),  $^4F_{5/2}$  (479 nm). O espectro do composto SmSDB2, Figura 35b, apresenta transições com pequenos deslocamentos com relação ao do composto SmSDB e apresenta diferenças de intensidades em sua banda. No composto SmSDB como a banda do ligante apresenta muitos ruídos, a sensibilização que fornecerá espectros de emissão com melhor intensidade, é a com comprimento de onda relativo à sensibilização do íon  $Sm^{3+}$ . Já para o composto SmSDB2, a banda do ligante é de menor intensidade, o que favorece a sensibilização pela banda do metal, porém quando excitado em 290 nm obteve-se um espectro de emissão com melhor intensidade.

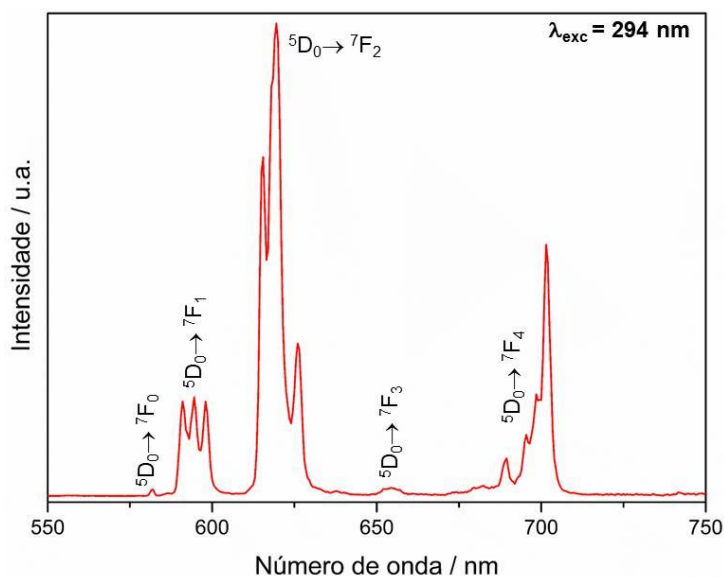
#### 4.5.2. Espectros de emissão dos compostos de $Eu^{3+}$ , $Tb^{3+}$ e $Sm^{3+}$

Os espectros de emissão geralmente são considerados característicos para cada íon lantanídeo, sendo resultado da blindagem da camada  $4f$  dos íons lantanídeos do campo cristalino externo dos ligantes, em que a geometria da molécula, sofre mudanças sutis após a excitação, podendo ser observado pequenos deslocamentos quando comparados para diferentes compostos. Uma mudança perceptível, é em relação as divisões dos níveis Starks das bandas, que sofrem alterações quando se altera o composto em análise (UTOCHNIKOVA, 2019).

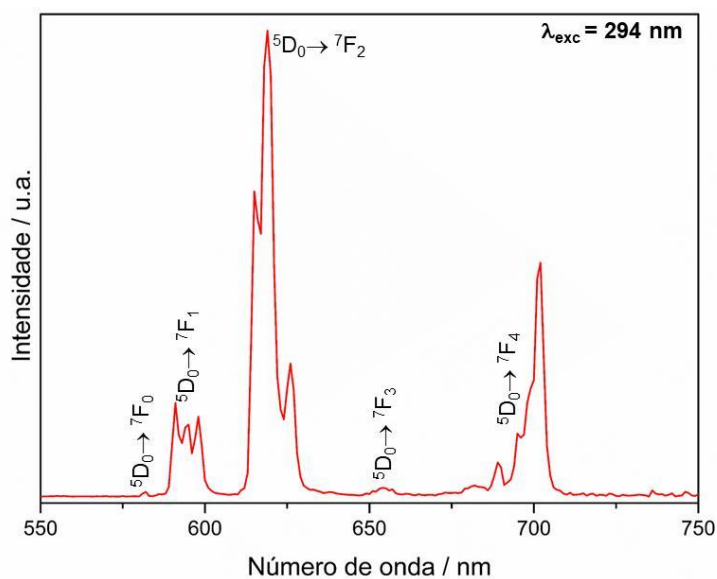
Os espectros de  $\text{Eu}^{3+}$ , são os que fornecem o maior número de informações estruturais e parâmetros de luminescência. Isso advém, principalmente devido a estrutura eletrônica característica desse íon, em que o nível fundamental ( ${}^7F_0$ ) e o nível emissor ( ${}^5D_0$ ) principal, são não-degenerados. Com isso, o número de estados degenerados que um nível pode apresentar é representado por  $2J+1$ , sendo ela sensível as mudanças estruturais ao redor do íon  $\text{Ln}^{3+}$  (BLOIS *et al.*, 2022).

Os espectros de emissão dos compostos EuSDB e EuSDB2, estão apresentados na Figura 36 e foram obtidos após excitação no comprimento de onda de máxima absorção dos ligantes (transição:  $S_0 \rightarrow S_1 (\pi, \pi^*)$ ), na temperatura de 77K.

**Figura 36.** Espectro de emissão para: a) o composto EuSDB e b) o composto EuSDB2.



(a)



(b)

Fonte: Elaborado pela própria autora (2024).

É possível observar nos espectros de emissão a presença das transições intraconfiguracionais características do íon  $\text{Eu}^{3+}$ :  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ , com  $J = 0, 1, 2, 3$  e  $4$ , sendo muito similares entre os espectros dos compostos  $\text{EuSDB}$  e  $\text{EuSDB2}$ , apresentando pequenas diferenças nas intensidades das bandas e com número de componentes Starks iguais, assim como mostra a Tabela 12. Na maior parte dos casos, espera-se que quanto maior o número de linhas para as transições observadas no espectro de emissão, menos simétrico será o ambiente químico em torno do íon  $\text{Eu}^{3+}$ .

**Tabela 12.** Números de componentes Stark para os compostos de  $\text{Eu}^{3+}$ .

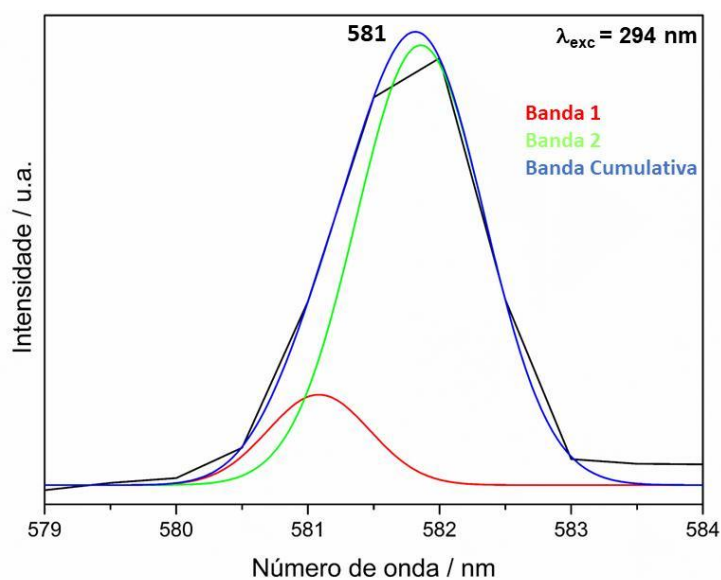
| Transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ( $J = 0, 1, 2, 3, 4$ ) | Número máximo de componentes Stark<br>( $2J+1$ ) | Número de componentes Stark |                 |
|--|--|-----------------------------|-----------------|
|  |  | $\text{EuSDB}$              | $\text{EuSDB2}$ |
| 0  | 1  | 1                           | 1               |
| 1  | 3  | 3                           | 3               |
| 2  | 5  | 3                           | 3               |
| 3  | 7  | 1                           | 1               |
| 4  | 9  | 4                           | 4               |

Fonte: Elaborado pela própria autora (2024).

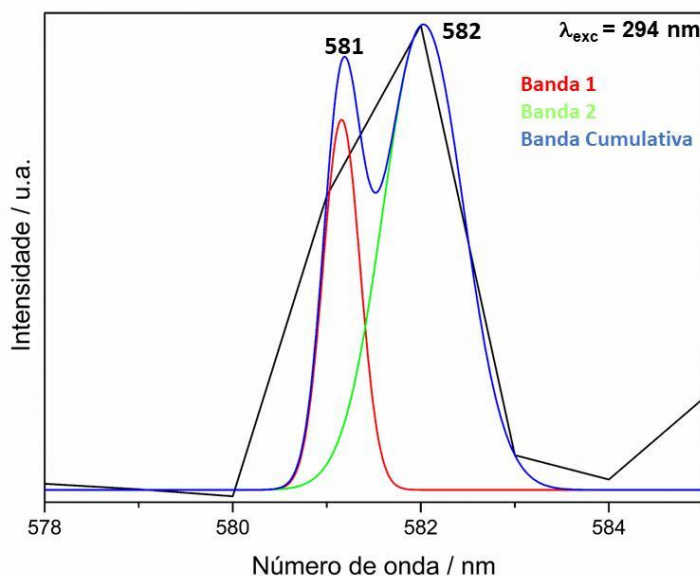
Outra informação que pode ser retirada dos espectros de emissão, é que quanto mais cristalino for o composto, mais finas tendem ser as bandas, e quando comparamos os dois espectros, observamos que o espectro do composto EuSDB apresenta bandas levemente mais finas. Isso corrobora o fato do composto EuSDB possuir um maior caráter cristalino quando comparado ao composto EuSDB2 (ver difratogramas, nas Figuras 19 e 25).

Observando as transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ , não foi possível notar desdobramento das bandas, mas, para se comprovar a presença de uma única banda, fez a deconvolução gaussiana. Para o composto EuSDB, Figura 37a, foi comprovado que há apenas uma banda, indicando que todos os sítios de  $\text{Eu}^{3+}$  se encontram em um mesmo ambiente químico. Já para o composto EuSDB2, quando realizou a deconvolução gaussiana, Figura 37b, observa-se que há a presença de duas bandas, com o deslocamento de apenas 1 nm, com a primeira banda em 581 nm e a segunda em 582 nm, indicando assim possivelmente a presença de mais de um sítio de  $\text{Eu}^{3+}$ . Além disso, a simples presença da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  sugere que o íon  $\text{Eu}^{3+}$  esteja inserido em microsimetria do tipo  $C_{nv}$ ,  $C_n$  ou  $C_s$ .

**Figura 37.** Deconvolução da banda de transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ : a) para o composto EuSDB e b) para o composto EuSDB2.



(a)



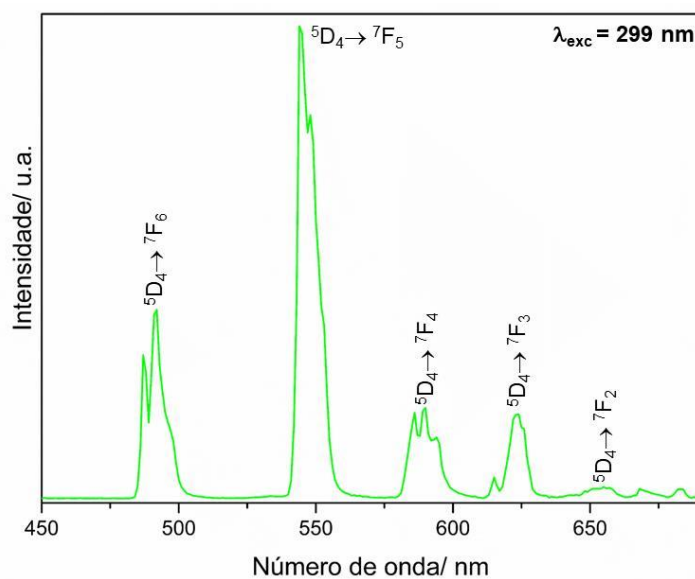
(b)

**Fonte:** Elaborado pela própria autora (2024).

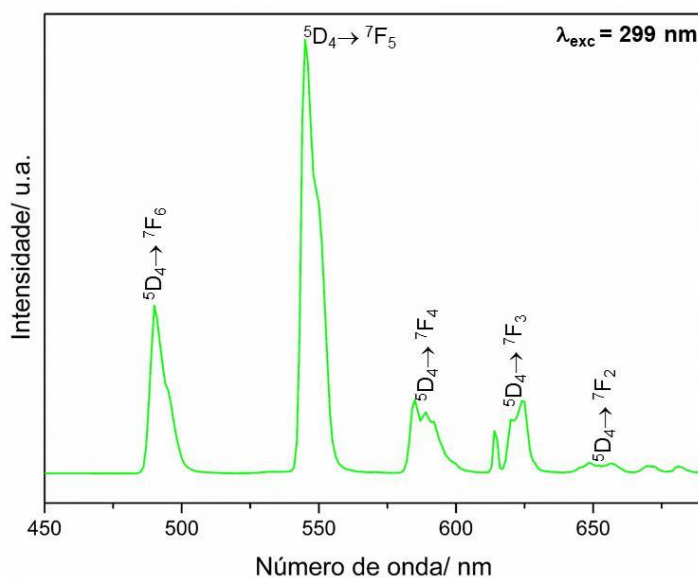
Além da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ , é possível observar outras transições que fornecem mais informações sobre a estrutura do composto. A transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  denominada como transição hipersensível e permitida por dipolo elétrico forçado, é a transição responsável pela luminescência na região do vermelho pelos compostos de  $\text{Eu}^{3+}$ , quando irradiados com luz UV e é hipersensível ao ambiente ao redor do  $\text{Eu}^{3+}$ . A transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ , é permitida por dipolo magnético e não é sensível ao ambiente ao redor do  $\text{Eu}^{3+}$ , sendo ela considerada como um padrão interno para as medidas das intensidades das bandas das demais transições. A partir da razão entre as intensidades ( $R_{21}$ ) das transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  e  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ,  $I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2) / I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$ , pode-se fazer previsões sobre a microsimetria ao redor do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , visto que, quanto maior for a razão entre as intensidades, mais intensa será a cor vermelho, pois a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  é responsável pela coloração do composto, e menos simétrico será o composto, já que a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  ocorre em ambientes sem centro de inversão. Quando a razão das intensidades for menor, indicando que a transição tem maior valor  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ , espera-se uma estrutura do composto com maior simetria, indicando que o composto se aproxima de uma simetria com centro de inversão. Realizando os cálculos de  $R_{21}$  para EuSDB, tem-se um valor de 4,50 e para EuSDB2 de 4,86, onde podemos observar que os valores da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  são maiores que da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ , sugerindo que os compostos de  $\text{Eu}^{3+}$  não apresentam centro de simetria e que o momento de dipolo elétrico é dominante em relação ao mecanismo de dipolo magnético. A transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$  possui uma certa relação com interações de longo alcance. Assim, a elevada intensidade observada para essa transição sugere a formação de compostos poliméricos.

Os espectros de emissão dos compostos TbSDB e TbSDB2, estão apresentados na Figura 38 e foram obtidos após excitação no comprimento de onda de máxima absorção dos ligantes (transição:  $S_0 \rightarrow S_1 (\pi, \pi^*)$ ), na temperatura de 77K.

**Figura 38.** Espectro de emissão: a) do composto TbSDB e b) do composto TbSDB2.



(a)



(b)

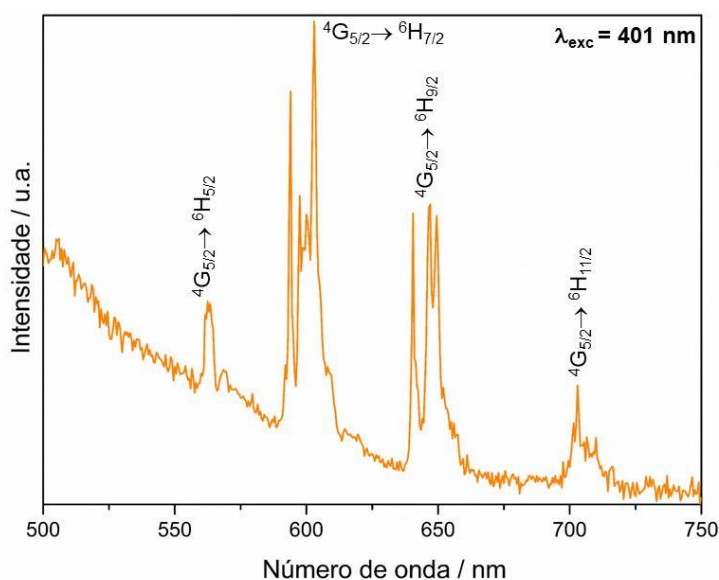
**Fonte:** Elaborado pela própria autora (2024).

Os espectros de Tb<sup>3+</sup>, são formados pelas transições do íon  $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$  ( $J = 6, 5, 4, 3$  e  $2$ ), em que os espectros são muito semelhantes entre si, com pequenas variações de intensidade e

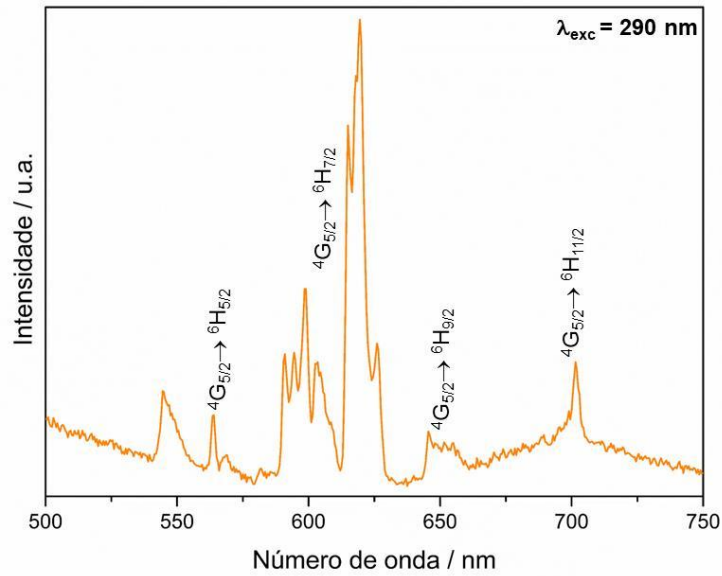
pequenos deslocamentos. Geralmente, tem-se um menor detalhamento das informações dos espectros de térbio quando comparados aos espectros de európio, devido à complexidade imposta pela degenerescência dos estados fundamental ( $^7F_6$ ) e excitado ( $^5D_4$ ), diferente do íon európio que são não degenerados. A transição  $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$  apresenta moderada atividade óptica, e a transição  $^5D_4 \rightarrow ^7F_1$ , geralmente não é observada devido a sua baixa intensidade.

Os espectros de emissão dos compostos SmSDB e SmSDB2, estão apresentados na Figura 39 e o espectro do SmSDB (Figura 39a) foi obtido com excitação no comprimento de onda de máxima absorção do íon  $\text{Sm}^{3+}$  em 401 nm, uma vez que, quando se observa o espectro de excitação da Figura 35, tem-se muitos ruídos no máximo de absorção do ligante, tornando-se complexo a determinação exata do comprimento de onda. Já o SmSDB2 (Figura 39b) foi obtido com excitação no comprimento de onda de máxima absorção do ligantes (transição:  $S_0 \rightarrow S_1$  ( $\pi, \pi^*$ )), na temperatura de 298K, o máximo de absorção do íon  $\text{Sm}^{3+}$ , foi observado com maior intensidade que o do ligante, porém, quando se realizou a medida, os espectros em 401 nm, não apresentaram boa resolução, como mostra a Figura 37c.

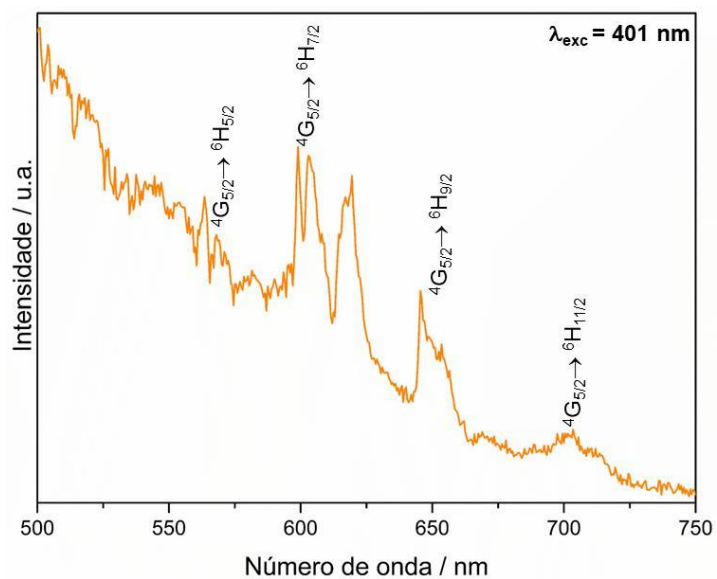
**Figura 39.** Espectro de emissão: a) do composto SmSDB e b) do composto SmSDB2 em 290 nm e c) do composto SmSDB2 em 401 nm.



(a)



(b)



(c)

**Fonte:** Elaborado pela própria autora (2024).

O íon  $\text{Sm}^{3+}$  tem configuração eletrônica ímpar,  $4f^5$ , seus níveis eletrônicos são duplamente degenerados, pela interação com o campo ligante ( $2J+1/2$ ), já que ele é um íon de Kramer. Ele só não é duplamente degenerado, quando o composto de samário possui geometria cúbica (ZUCCHI; LE GOFF, 2012).

Os espectros de  $\text{Sm}^{3+}$ , são formados pelas transições do íon  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_J$  ( $J = 5/2, 7/2, 9/2$  e  $11/2$ ). A transição  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$  é proibida pela Regra de Laporte e de dipolo magnético. A transição de maior intensidade para ambos os compostos é a  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ , é uma transição mista permitida por dipolo magnético e dipolo elétrico, sendo prevalente a de dipolo elétrico



insensível ao ambiente ao redor do  $\text{Sm}^{3+}$ . Já a transição  ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$  é permitida por dipolo elétrico e sensível ao ambiente ao redor de  $\text{Sm}^{3+}$ . A natureza do ligante, influencia na intensidade das bandas, além de osciladores do tipo O-H e C-H provenientes de moléculas de solventes, que extinguem a intensidade luminescente do composto, o que pode explicar a baixa intensidade das bandas no espectro do composto. A coloração do composto tem-se uma variação, uma vez que, quando a transição  ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$  possui maior intensidade ele tende a ter uma cor mais vermelha e quando a transição  ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$  é de maior intensidade ele tende a cor laranja. Para ambos os compostos a transição  ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$  é de maior intensidade e quando observamos o diagrama de cromaticidade, vemos que os compostos de samário tendem a uma coloração laranja.

#### 4.5.3. Perfil de decaimento da luminescência para os compostos de $\text{Eu}^{3+}$ , $\text{Tb}^{3+}$ e $\text{Sm}^{3+}$

Quando ocorre a excitação molecular, ocorre a excitação dos elétrons da molécula, que povoam um estado de maior energia, e, após um determinado tempo podem decair de forma radiativa para o estado fundamental. As curvas de decaimento de fotoluminescência expressam o tempo médio em que o sistema emissor permanece no estado excitado. Essas curvas podem fornecer informações importantes sobre o composto em análise, como as interações entre o sítio emissor luminescente e o ambiente químico, taxa de transferência de energia, entre outros (RODRIGUES *et al.*, 2023). Os cálculos matemáticos utilizados para a determinação do perfil de decaimento da luminescência levam em consideração a intensidade da radiação ( $I$ ) em relação ao tempo. A velocidade do processo, leva em consideração apenas a população inicial do estado excitado, então espera-se que a curva de decaimento seja de primeira ordem, com um perfil monoexponencial (BÜNZLI *et al.*, 2010; SKRIPKA, 2020). A lei da velocidade do processo pode ser determinada pela equação 9:

$$\frac{dI}{dt} = -k_1 I \quad \text{Equação 9}$$

Para chegarmos até a variável que é de nosso interesse, devemos integrar ambos os lados da Equação 10, obtendo-se:

$$I = I_0 e^{-kt} \quad \text{Equação 10}$$

A taxa de decaimento de luminescência é o tempo necessário para que a população no estado excitado decaia a  $1/e$  da sua população inicial, e pode ser expresso pela seguinte Equação 11:

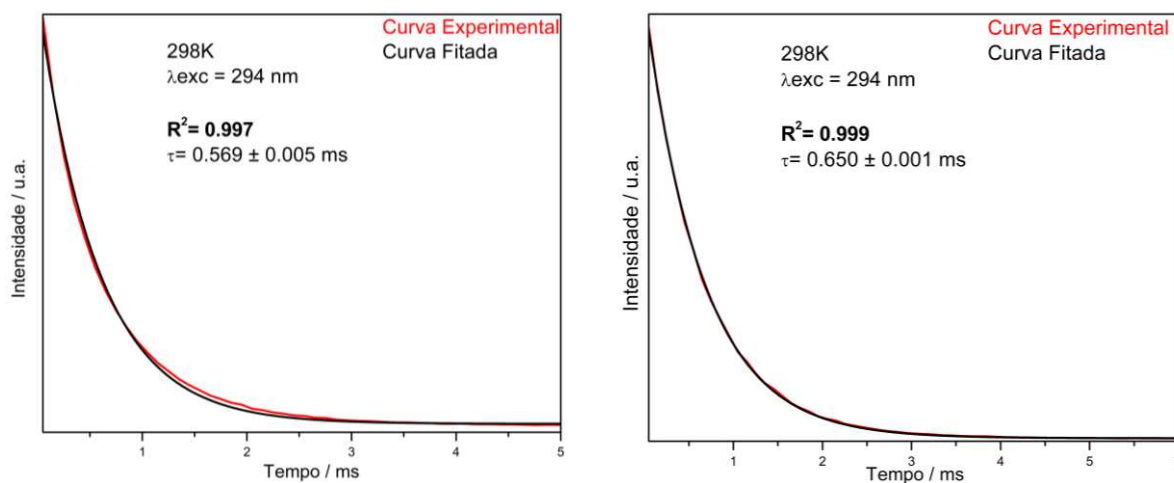
$$\tau = \frac{1}{k_1} \quad \text{Equação 11}$$

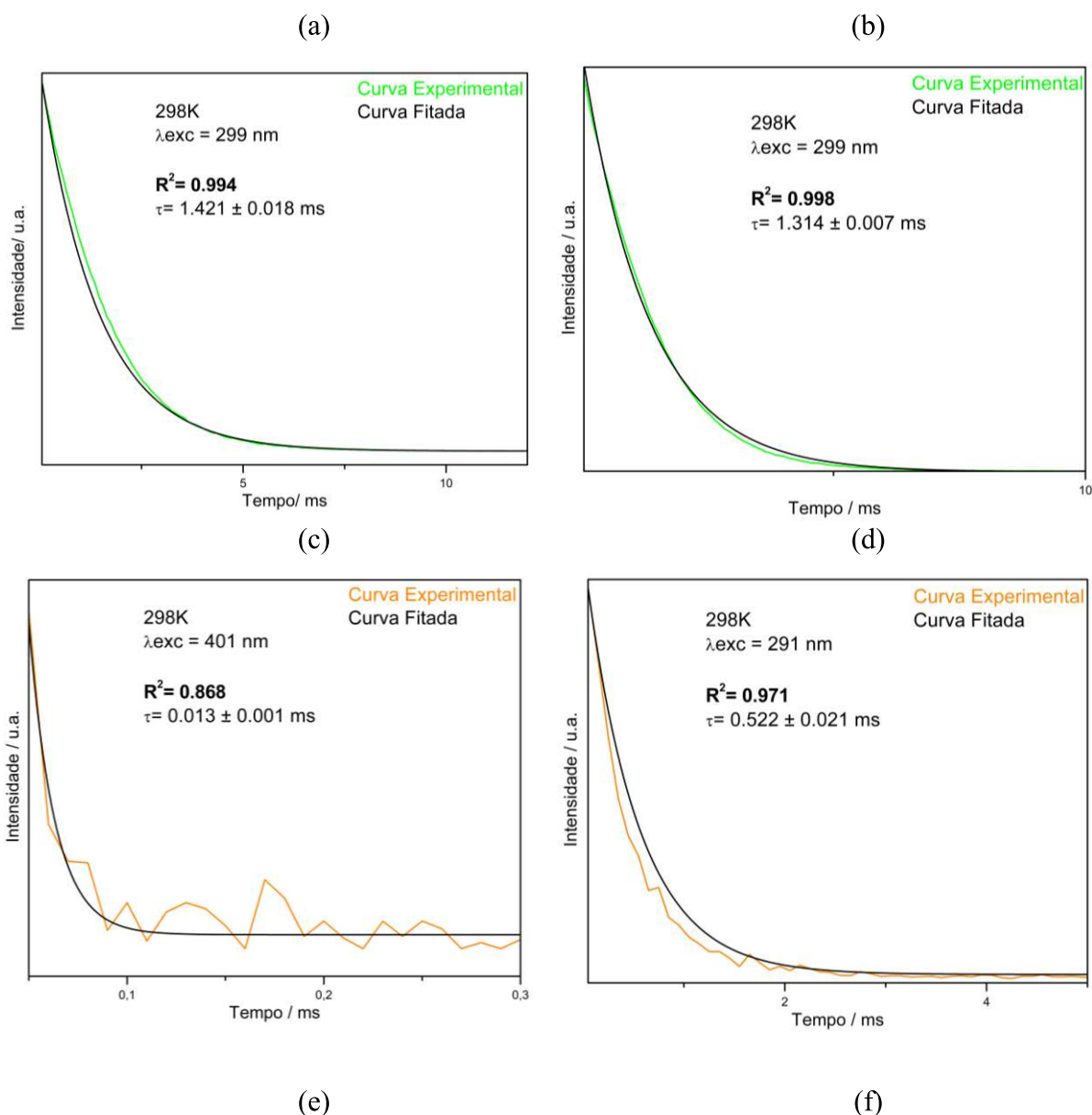
Isolando a constante cinética  $k_1$  da Equação 11 e substituindo na Equação 10, tem-se a Equação 12, que foi utilizada para calcular os valores dos tempos de vida ( $\tau$ ):

$$I = I_0 e^{-t/\tau} \quad \text{Equação 12}$$

As curvas de decaimento para os compostos, foram obtidos a 298 K, sob excitação do estado singlete do ligante, para todos os compostos, exceto o SmSDB que foi obtido sob direta excitação no metal.

**Figura 40.** Curva de decaimento para os compostos: a) EuSDB, b) EuSDB2, c) TbSDB, d) TbSDB2, e) SmSDB e f) SmSDB2.





**Fonte:** Elaborado pela própria autora (2024).

Os tempos de vida ( $\tau$ ), para todos os compostos estão apresentados na Tabela 13, foram obtidos a partir da equação  $I = I_0 e^{-t/\tau}$ , e as curvas puderam ser plotados e os valores obtidos com o auxílio do programa Origin 9.0. As curvas apresentam um decaimento monoexponencial, e apenas as curvas dos compostos SmSDB e SmSDB2 apresentaram um coeficiente de correlação linear menor que 0.99. Comparando os tempos de vida dos compostos EuSDB e EuSDB2, observa-se que o tempo de vida do EuSDB é menor, e pode ser devido a presença de osciladores O-H e C-H na estrutura, o que não se observa na proposta estrutural do EuSDB2. Já para os compostos  $Tb^{3+}$ , observa-se um valor de tempo de vida menor para TbSDB2, e ao analisar a estrutura proposta, é possível observar a presença de um maior número de osciladores do tipo O-H e C-H.

**Tabela 13.** Valores do tempo de vida para todos os compostos LnSDB e LnSDB2 obtidos.

| Compostos | Tempo de vida (ms) |
|-----------|--------------------|
| EuSDB     | 0,569              |
| EuSDB2    | 0,650              |
| TbSDB     | 1,421              |
| TbSDB2    | 1,314              |
| SmSDB     | 0,013              |
| SmSDB2    | 0,522              |

**Fonte:** Elaborado pela própria autora (2024).

#### 4.5.4. Parâmetros de intensidade, taxas de emissão radiativa e eficiência quântica para os compostos de $\text{Eu}^{3+}$

A partir dos espectros de emissão dos compostos de  $\text{Eu}^{3+}$  é possível obter os valores experimentais da eficiência quântica ( $\eta$ ), taxas de decaimento radiativo ( $A_{\text{rad}}$ ) e não radiativo ( $A_{\text{nrad}}$ ) e os parâmetros de intensidade experimental Judd-Ofelt ( $\Omega_2$  e  $\Omega_4$ ), Tabela 14.

**Tabela 14.** Parâmetros de intensidades experimentais, eficiência quântica, tempo de vida, taxas de decaimento radiativo e não radiativo e  $R_{\text{Eu}}$  para os compostos EuSDB e EuSDB2.

| Compostos | $\Omega_2$ ( $10^{-20} \text{ cm}^2$ ) | $\Omega_4$ ( $10^{-20} \text{ cm}^2$ ) | $A_{\text{rad}}$ ( $\text{s}^{-1}$ ) | $A_{\text{nrad}}$ ( $\text{s}^{-1}$ ) | $\tau$ (ms) | $\eta$ (%) | $R_{21}$ |
|-----------|--|--|--------------------------------------|---------------------------------------|-------------|------------|----------|
| EuSDB     | 7,96                                   | 6,78                                   | 387,22                               | 1370,25                               | 0,569       | 22,03      | 4,50     |
| EuSDB2    | 8,59                                   | 7,96                                   | 423,87                               | 1114,59                               | 0,650       | 27,55      | 4,86     |

**Fonte:** Elaborado pela própria autora (2024).

A partir da análise dos valores de  $\Omega_2$  e  $R_{21}$ , é possível observar que quanto maior o valor de  $\Omega_2$  maior o  $R_{21}$ , em que o parâmetro  $\Omega_2$  está relacionando com a simetria do composto. Quanto mais simétrico for o composto, menor será o valor de  $R_{21}$ , pois ele está associado a transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ , que dependente do ambiente químico ao redor do  $\text{Ln}^{3+}$ . Os compostos de

Európio EuSDB e EuSDB2 apresentam simetrias similares, o que pode ser observado nas propostas estruturais das Figuras 22a e 28a, o que está de acordo com os valores próximos de  $R_{21}$  e  $\Omega_2$ .

O tempo de vida do composto EuSDB é menor do que o EuSDB2, isso pode estar relacionado a presença de moléculas de água coordenadas diretamente ao íon  $\text{Eu}^{3+}$ , que aumenta os processos de decaimento não radiativo ( $A_{\text{nrad}}$ ), gerando um *quenching* de luminescência.

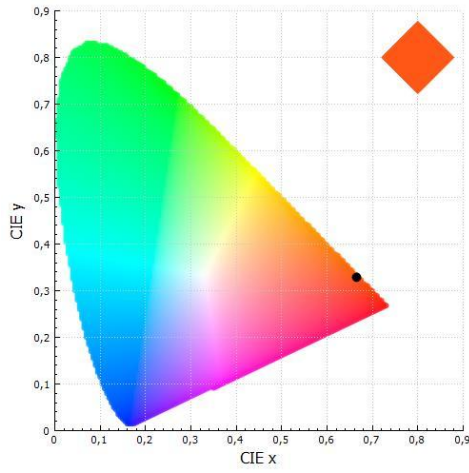
A taxa de emissão radiativa aumenta com a diminuição de simetria ao redor do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , e a taxa de emissão não radiativa aumenta com a presença de moléculas de água coordenadas ao íon  $\text{Eu}^{3+}$ . Os dois parâmetros são responsáveis pela eficiência quântica dos compostos. O composto EuSDB, por possuir moléculas de água em sua esfera de coordenação, apresenta eficiência quântica menor que o composto EuSDB2. Porém, ambos os compostos apresentam razoáveis valores de eficiência quântica, quando comparados à compostos já relatados na literatura (CHEN, HUI JUN *et al.*, 2021; DE OLIVEIRA *et al.*, 2017), apresentando eficiência quântica de 22,03% para e 27,55% para EuSDB2.

#### 4.5.5. Diagramas de cromaticidade (CIE)

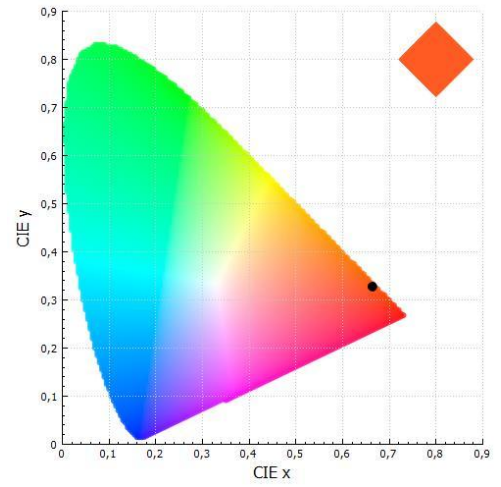
A cor de emissão dos compostos, foram avaliadas utilizando o diagrama de cromaticidade CIE (*Commision Internationale I'Eclairage*). As cores possíveis de serem geradas por dispositivos luminescentes dependem das cores emitidas pelos compostos luminescentes utilizados, e esses são formados a partir da combinação das três componentes monocromáticas: vermelho, verde e azul, que resultam no espectro na região do visível. A pureza da emissão pode ser avaliada pelo diagrama de cromaticidade, de tal modo que quanto mais próximo do vértice, mais pura é a emissão (TIWARI; DHOBLE, 2020). A Figura 41 apresenta o Diagrama de cromaticidade para os compostos LnSDB e LnSDB2.

**Figura 41.** Diagrama de cromaticidade dos compostos: a) EuSDB, b) EuSDB2, c)

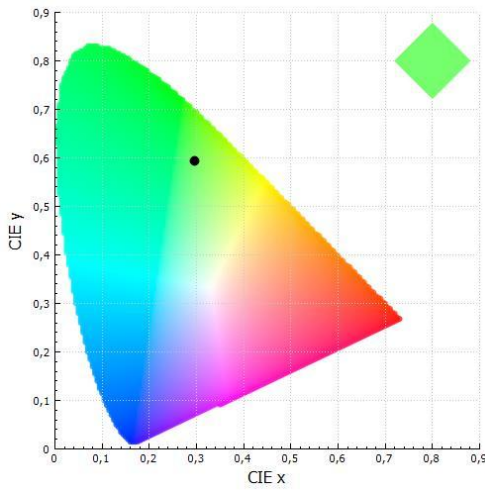
TbSDB, d) TbSDB2, e) SmSDB e f) SmSDB2.



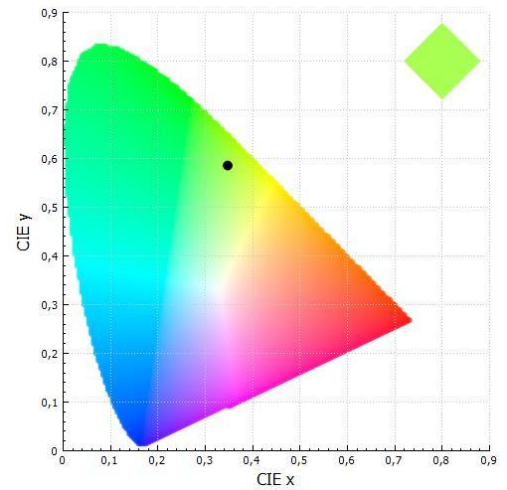
(a)



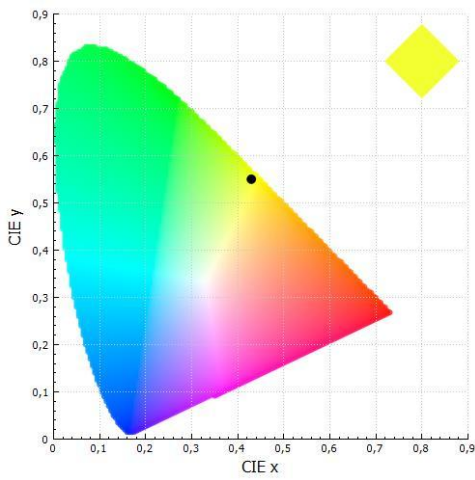
(b)



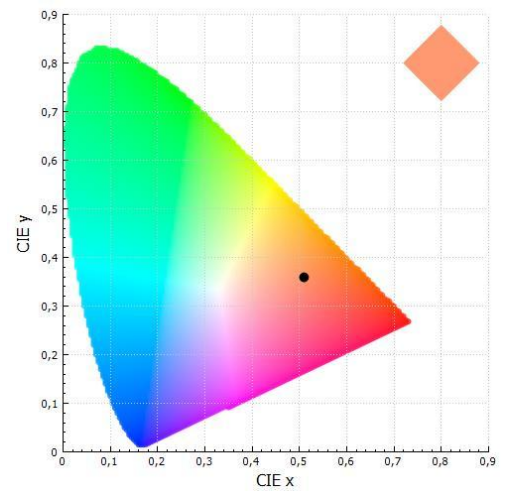
(c)



(d)



(e)



(f)

Fonte: Elaborado pela própria autora (2024).

Os diagramas de cromaticidade dos compostos de  $\text{Eu}^{3+}$ , mostram uma emissão de elevado caráter monocromático, uma vez que suas coordenadas de cromaticidade se apresentam muito próximas dos vértices dos diagramas, indicando uma elevada pureza em sua emissão. Os compostos de  $\text{Tb}^{3+}$ , apresentam emissões na cor verde, com um pequeno deslocamento entre ambas, alterando levemente a tonalidade de emissão no verde. Já para os compostos de  $\text{Sm}^{3+}$ , tem-se que para o SmSDB, ele está mais próximo do vértice, deslocado para a coloração amarela, e o SmSDB2 está mais deslocado do vértice, com maior proximidade da coloração laranja, o que pode ser devido a maior intensidade da transição  ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$ .

## 5 CONCLUSÃO

No presente trabalho foram sintetizados oito compostos distintos e inéditos, sendo todos eles com o ligante  $H_2(sdb)$  e com quatro diferentes íons lantanídeos ( $Eu^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$  e  $Tb^{3+}$ ). Destes, obteve-se um monocristal, que devido a quantidade obtida, foi possível realizar apenas a difração de raio X por monocristal, verificando que o composto, denominado Eu-sdb, trata-se de um polímero de coordenação 2D, pela coordenação dos grupos carboxilatos do ligante sdb e possuiu moléculas de água e DMF coordenadas e na rede. Acredita-se que dos outros sete compostos obtidos, o EuSDB e SmSDB da primeira série, e o EuSDB2, SmSDB2 e GdSDB da segunda série sejam isoestruturais, uma vez que seus difratogramas são semelhantes. Ao realizar as análises, foi possível propor as fórmulas mínimas e as estruturas para esses compostos. As técnicas de caracterização realizadas neste trabalho, foram muito importantes e cruciais, auxiliando nas propostas estruturais. A espectroscopia na região do infravermelho, foi uma técnica importante para inferir a presença dos solventes, sendo eles, água, etanol e/ou DMF. Essa técnica também nos possibilitou propor os modos de coordenação de acordo com a comparação dos valores de  $\Delta\nu$  do sal do ligante  $Na_2(sdb)$  com o dos compostos obtidos. Já a análise termogravimétrica, foi importante no estudo da estabilidade térmica dos compostos. Finalmente, a difração de raios X contribuiu para verificação da pureza e cristalinidade das fases, bem como a elucidação estrutural de um dos compostos. A fotoluminescência dos compostos, indicou que a eficiência quântica para EuSDB e EuSDB2 foi 22,03 e 27,55 %, respectivamente, sendo esse valor relativamente baixo. Já o diagrama de cromaticidade indicou que os compostos de  $Eu^{3+}$  apresentam uma elevada pureza de emissão, pois as coordenadas de cromaticidade se apresentam próximas dos vértices.



## 6 REFERÊNCIA

ABDOLALIAN, Payam *et al.* Acid- and base-stable porous mechanically interlocked 2D metal-organic polyrotaxane for in situ organochlorine insecticide encapsulation, sensing and removal. **New Journal of Chemistry** v. 42, n. 22, p. 18152–18158 , 2018.

ARRUÉ, Lily *et al.* The role played by structural and energy parameters of  $\beta$ -Diketones derivatives as antenna ligands in Eu(III) complexes. **Chemical Physics Letters** v. 773 , 2021.

BAI, Chao *et al.* Construction of visible luminescent lanthanide coordination compounds with different stacking modes based on a carboxylate substituted terpyridyl derivative ligand. **Inorganica Chimica Acta** v. 506, p. 119550 , 2020.

BALENDRA *et al.* Alkaline-earth metal based coordination polymers assembled from two different V-shaped ligands: Synthesis, structure, and dielectric properties. **Inorganica Chimica Acta** v. 495, p. 118940 , 2019.

BAO, Guochen. Lanthanide complexes for drug delivery and therapeutics. **Journal of Luminescence** v. 228, p. 117622 , 2020.

BAO, Guochen *et al.* Learning from lanthanide complexes: The development of dye-lanthanide nanoparticles and their biomedical applications. **Coordination Chemistry Reviews** v. 429, p. 213642 , 2021.

BINNEMANS, Koen. Lanthanide-based luminescent hybrid materials. **Chemical Reviews** v. 109, n. 9, p. 4283–4374 , 2009.

BLOIS, Lucca *et al.* On the Experimental Determination of 4f–4f Intensity Parameters from the Emission Spectra of Europium (III) Compounds. **Optics and Spectroscopy** v. 130, n. 1, p. 10–17 , 2022.

BÜNZLI, Jean Claude G. *et al.* Lanthanide luminescence efficiency in eight- and nine-coordinate complexes: Role of the radiative lifetime. **Coordination Chemistry Reviews** v. 254, n. 21–22, p. 2623–2633 , 2010.

CALDERÓN, Carlos Enrique Álvarez; PALACIO, John Heberaldo Trujillo. Geopolitics of rare earths: A strategic natural resource for the multidimensional security of the State. **Revista Científica General Jose Maria Cordova** v. 18, n. 30, p. 335–355 , 2020.

CHADWICK, A. V.; SHERWOOD, J. N. Point Defects in Molecular Solids. **Point Defects in Solids** v. 85, n. 8, p. 441–475 , 2013.

CHEN, Hui Jun *et al.* Doped Luminescent Lanthanide Coordination Polymers Exhibiting both White-Light Emission and Thermal Sensitivity. **Inorganic Chemistry** v. 60, n. 10, p. 6986–6990 , 2021.

CHEN, Yu Hong. Three new V-shape dicarboxylate coordination polymers: syntheses, crystal structures and properties. **Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie** v. 647, n. 10, p. 1110–1117 , 2021.

CROSBY, G. A.; WHAN, R. E.; ALIRE, R. M. Intramolecular energy transfer in rare earth

chelates. Role of the triplet state. **The Journal of Chemical Physics** v. 34, n. 3, p. 743–748 , 1961.

CROSBY, G. A.; WHAN, R. E.; FREEMAN, J. J. Spectroscopic studies of rare earth chelates. **Journal of Physical Chemistry** v. 66, n. 12, p. 2493–2499 , 1962.

DA SILVA VIANA, Rodrigo *et al.* New coordination polymers based on a V-shaped ligand and lanthanides: Structural description and symmetry-luminescence correlation using europium as a probe. **Journal of Luminescence** v. 182, p. 29–38 , 2017.

DE BETTENCOURT-DIAS, Ana. **Luminescence of Lanthanide Ions in Coordination Compounds and Nanomaterials**. [S.l: s.n.], 2014. 1–370 p. 9781119950 v.

DE OLIVEIRA, Tatiane C. *et al.* Elucidating the energy transfer process in mononuclear and binuclear lanthanide complexes of the anti-inflammatory drug ibuprofen: From synthesis to high luminescence emission. **Journal of Luminescence** v. 181, p. 196–210 , 2017.

DEACON, G.B.; PHILLIPS, R.J. Deacon G Phillips R. **Coord. Chem. Rev.** v. 33, p. 227–250 , 1980.

DIGHE, Nachiket; SAUDAGAR, Ravindranath. Bulgarian Chemical Communications 2016.

DOBRAWA, Rainer; WÜRTHNER, Frank. Metallosupramolecular approach toward functional coordination polymers. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry** v. 43, n. 21, p. 4981–4995 , 2005.

ETTER, Margaret C. Encoding and Decoding Hydrogen-Bond Patterns of Organic Compounds. **Accounts of Chemical Research** v. 23, n. 4, p. 120–126 , 1990.

EVANS, William J. **Organometallic Lanthanide Chemistry**. v. 24, p.131–177, 1985.

FENG, Jing; ZHANG, Hongjie. Hybrid materials based on lanthanide organic complexes: A review. **Chemical Society Reviews** v. 42, n. 1, p. 387–410 , 2013.8643185698.

GALAÇO, Ayla R B S; LIMA, Juliana F; SERRA, Osvaldo A. OS LANTANÍDEOS NAS REDES METALORGÂNICAS: UMA NOVA CLASSE DE MATERIAIS POROSOS. v. 41, n. 6, p. 678–690 , 2018.

GOURA, Joydeb; CHANDRASEKHAR, Vadapalli. Molecular Metal Phosphonates. **Chemical Reviews** v. 115, n. 14, p. 6854–6965 , 2015.

HASEGAWA, Miki *et al.* Luminescence of lanthanide complexes: From fundamental to prospective approaches related to water- and molecular-stimuli. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews** v. 50, p. 100484 , 2022.

HU, Mao Lin; MORSALI, Ali; ABOUTORABI, Leila. Lead(II) carboxylate supramolecular compounds: Coordination modes, structures and nano-structures aspects. **Coordination Chemistry Reviews** v. 255, n. 23–24, p. 2821–2859 , 2011.

HU, Yingli *et al.* Progress & prospect of metal-organic frameworks (MOFs) for enzyme immobilization (enzyme/MOFs). **Renewable and Sustainable Energy Reviews** v. 91, n. November 2017, p. 793–801 , 2018.

HUANG, Weiming *et al.* Recent advances in the catalytic applications of Lanthanide-Oxo clusters. **Magnetochemistry** v. 7, n. 12 , 2021.

JEON, Soyoung *et al.* Synthesis, crystal structure, luminescent properties, and magnetic properties of lanthanide(III) complexes containing the chiral (S,S/R,R)-N,N'-bis(3,5-dinitrosalicylidene)-1,2-cyclohexanediamine ligand. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry** v. 128, p. 275–285 , 2023.

LATVA, Martti *et al.* Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield. **Journal of Luminescence** v. 75, n. 2, p. 149–169 , 1997.

LI, Haoran *et al.* Lanthanide Metal-Organic Frameworks as Luminescent Sensor for Toluene. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials** v. 30, n. 7, p. 2645–2653 , 2020.

LI, Xiao Zhen *et al.* A supramolecular lanthanide separation approach based on multivalent cooperative enhancement of metal ion selectivity. **Nature Communications** v. 9, n. 1 , 2018.

LIU, Hao *et al.* A novel rare-earth luminescent coordination polymer showing potential semiconductor characteristic constructed by anthracene-based dicarboxylic acid ligand (H2L). **Journal of Molecular Structure** v. 1243, p. 130788 , 2021.

LIU, Wei *et al.* Function-Oriented: The Construction of Lanthanide MOF Luminescent Sensors Containing Dual-Function Urea Hydrogen-Bond Sites for Efficient Detection of Picric Acid. **Chemistry - A European Journal** v. 25, n. 4, p. 1090–1097 , 2019.

M. A. PORAI-KOSHITS AND L. A. ASLANOV. SOME ASPECTS OF THE STEREOCHEMISTRY OF EIGHT-COORDINATE COMPLEXES. **数理解析研究所講究録** v. 139, n. c, p. 66–89 , 1972.

MINGOS, D.M.P. **Lanthanide Frameworks**. 2015.

MONTEIRO, Jorge H.S.K. Recent advances in luminescence imaging of biological systems using lanthanide(III) luminescent complexes. **Molecules** v. 25, n. 9 , 2020.

NASRUDDIN *et al.* Synthesis and characterization of a novel microporous lanthanide based metal-organic framework (MOF) using naphthalenedicarboxylate acid. **Journal of Materials Research and Technology** v. 9, n. 4, p. 7409–7417 , 2020.

NATARAJAN SUBRAMANIAN E SEVERINO FRANCISCO DE OLIVEIRA. Algumas considerações sobre a regra de hund e a estrutura eletrônica de átomos no ensino de química. v. 20, n. 3, p. 313–318 , 1997.

NEHRA, Kapeesha *et al.* Lanthanides  $\beta$ -diketonate complexes as energy-efficient emissive materials: A review. **Journal of Molecular Structure** v. 1249, p. 131531 , 2022.

RODRIGUES, Fernanda Sodr e *et al.* Synthesis, solid state characterization, theoretical and experimental spectroscopic studies of the new lanthanide complexes. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy** v. 296, n. March , 2023.

SEN, Zhao *et al.* A new method of deducing atomic spectroscopic terms: The method of number

arrangement. **Journal of Chemical Education** v. 68, n. 3, p. 205–207 , 1991.

SHARABATI, Miral Al; SABOUNI, Rana; HUSSEINI, Ghaleb A. Biomedical Applications of Metal–Organic Frameworks for Disease Diagnosis and Drug Delivery: A Review. **Nanomaterials** v. 12, n. 2 , 2022.

SHI, Yang *et al.* Diverse Lanthanide Coordination Polymers with 3,3'-Dimethylcyclopropane-1,2-dicarboxylate Ligand: Synthesis, Crystal Structure, and Properties. **ACS Omega** v. 3, n. 9, p. 12122–12131 , 2018.

SKRIPKA, Artiom. Rare Earth Nanoparticles: Building Theranostic Agents From the Ground Up. p. 1–231 , 2020.

SONG, Xue Zhi; SONG, Shu Yan; ZHANG, Hong Jie. Luminescent lanthanide metal-organic frameworks. **Structure and Bonding** v. 163, p. 109–144 , 2015.

SUN, Yayong *et al.* Large Titanium-Oxo Clusters as Precursors to Synthesize the Single Crystals of Ti-MOFs. **ACS Materials Letters** v. 3, n. 1, p. 64–68 , 2021.

TIWARI, Ashish; DHOBLE, S. J. Tunable lanthanide/transition metal ion-doped novel phosphors for possible application in w-LEDs: a review. **Luminescence** v. 35, n. 1, p. 4–33 , 2020.

TOMA, Henrique E *et al.* TERRAS RARAS NO BRASIL: HISTÓRICO, PRODUÇÃO E PERSPECTIVAS. v. 28, n. 4, p. 1–4 , 2014.

TORRES, Julia; KREMER, Carlos. Coordination chemistry of lanthanide ions with X-(CH<sub>2</sub>-COO-)<sub>2</sub> (X = O, NH, S) ligands: The leading role of X as carboxylate-connecting group. **Coordination Chemistry Reviews** v. 494, n. May, p. 215347 , 2023..

UTOCHNIKOVA, V.V. The use of luminescent spectroscopy to obtain information about the composition and the structure of lanthanide coordination compounds. **Coordination Chemistry Reviews** v. 398, p. 113006 , 2019.

VOGLER, Arnd; KUNKELY, Horst. Excited state properties of lanthanide complexes: Beyond ff states. **Inorganica Chimica Acta** v. 359, n. 12, p. 4130–4138 , 2006.

WANG, Xia *et al.* Superprotonic conduction through one-dimensional ordered alkali metal ion chains in a lanthanide-organic framework. **Chemical Communications** v. 54, n. 35, p. 4429–4432 , 2018.

WHAN, R. E.; CROSBY, G. A. Luminescence studies of rare earth complexes: Benzoylacetate and dibenzoylmethide chelates. **Journal of Molecular Spectroscopy** v. 8, n. 1–6, p. 315–327 , 1962.

XIAOLIN YU, Et al. Variable Dimensionality of Europium(III) and Terbium(III) Coordination Compounds with a Flexible Hexacarboxylate Ligand. **Molecules** **2022**, v. 27, n. Iii, p. 7849 , 2022.

XU, Bing *et al.* Synthesis, crystal structure, and luminescence of Zn/Cd coordination polymers with a new functionalized terpyridyl carboxylate ligand. **Crystal Growth and Design** v. 14, n. 4, p. 1629–1641 , 2014.

YANG, Yang *et al.* Three isostructural Eu<sup>3+</sup>/Tb<sup>3+</sup> co-doped MOFs for wide-range ratiometric temperature sensing. **Talanta** v. 208, n. May 2019, p. 120354 , 2020.

YOUNIS, Sherif A. *et al.* Rare earth metal–organic frameworks (RE-MOFs): Synthesis, properties, and biomedical applications. **Coordination Chemistry Reviews** v. 429, p. 213620 , 2021.

ZHANG, Fengxiao *et al.* Mixed-LnMOFs with tunable color and white light emission together with multi-functional fluorescence detection. **Journal of Solid State Chemistry** v. 280, n. August, p. 120972 , 2019.

ZHANG, Xiao Yu *et al.* A single-crystal to single-crystal transition from a 7-fold interpenetrated coordination polymer to a non-interpenetrated one by photochemical [2 + 2] polymerization and their sensing properties. **Dalton Transactions** v. 50, n. 12, p. 4408–4414 , 2021.

ZUCCHI, Gaël; LE GOFF, Xavier F. Magneto-structural and photophysical investigations on a dinuclear Sm(III) complex featuring 2,2'-bipyrimidine. **Inorganica Chimica Acta** v. 380, n. 1, p. 354–357 , 2012.