UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS

RAFAELA MARIA RIBEIRO DA SILVA

REDES DE COORDENAÇÃO DE ÍONS LANTANÍDEOS E DO BLOCO CONSTRUTOR $[Cu(bpca)]^+$: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DAS TRANSFORMAÇÕES ESTRUTURAIS NA INTERFACE CRISTAL-SOLUÇÃO

ALFENAS/MG

2024

RAFAELA MARIA RIBEIRO DA SILVA

REDES DE COORDENAÇÃO DE ÍONS LANTANÍDEOS E DO BLOCO CONSTRUTOR $[Cu(bpca)]^+$: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DAS TRANSFORMAÇÕES ESTRUTURAIS NA INTERFACE CRISTAL-SOLUÇÃO

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, pela Universidade Federal de Alfenas.
Área de concentração: Química Inorgânica.
Orientadora: Profa. Dra. Maria Vanda Marinho.

ALFENAS/MG

2024

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas
Biblioteca Central

Silva, Rafaela Maria Ribeiro da.
Redes de Coordenação de Íons Lantanídeos e do Bloco Construtor [Cu(bpca)]+: Síntese, Caracterização e Estudo das Transformações Estruturais na Interface Cristal-Solução / Rafaela Maria Ribeiro da Silva. - Alfenas, MG, 2024.
60 f. : il. -

Orientador(a): Maria Vanda Marinho.
Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, MG, 2024.
Bibliografia.

1. Química de coordenação. 2. Redes de coordenação. 3. Íons lantanídeos . 4. Bloco construtor [Cu(bpca)]+. 5. Ligante ácido 2,5-pirazinodicarboxílico. I. Marinho, Maria Vanda, orient. II. Título.

Ficha gerada automaticamente com dados fornecidos pelo autor.

RAFAELA MARIA RIBEIRO DA SILVA

REDES DE COORDENAÇÃO DE ÍONS LANTANÍDEOS E DO BLOCO CONSTRUTOR $[Cu(bpca)]^+$: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DAS TRANSFORMAÇÕES ESTRUTURAIS NA INTERFACE CRISTAL-SOLUÇÃO

A Presidente da banca examinadora abaixo assina a aprovação da Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestra em Química pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Química Inorgânica

Aprovada em: 28 de fevereiro de 2024.

Profa. Dra. Maria Vanda Marinho

Presidente da Banca Examinadora

Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Prof. Dr. Antônio Carlos Doriguetto

Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Prof. Dr. Wdeson Pereira Barros

Instituição: Universidade Estadual de Campinas (Unicamp)

Documento assinado eletronicamente por **Maria Vanda Marinho**, **Professor do Magistério Superior**, em 30/01/2025, às 21:35, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015.

A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.unifal-mg.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1197037** e o código CRC **64AFCBD6**.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus por ter me sustentado em todos os meus dias. Agradeço por ter me provado e me ensinado a ser resiliente diante das adversidades, determinada perante os desafios e confiante em sua constante ação.

Agradeço à minha mãe, a qual me impulsionou e me ensinou a sonhar, persistir e a ser forte. Agradeço por cada palavra e por não medir esforços para me auxiliar no que fosse necessário. Agradeço, ainda, ao meu namorado, Júnior, pela paciência e apoio, durante este período formativo.

Agradeço aos amigos que cativei. Não me apegarei aos nomes, pois não seria capaz de enumerar uma ordem de importância. Todos possuem um lugar único e especial em meu coração. Vocês tornaram esses últimos anos uma caminhada espetacular, repleta de risadas, sonhos e histórias. Com vocês coleciono lembranças, as quais serão recordadas com um sorriso no rosto e com o coração repleto de saudade.

Minha mais profunda gratidão à Profa. Maria Vanda, minha orientadora e amiga. Utilizando a linguagem da informática, eu diria que minha versão atual possui muitos recursos gerados a partir da convivência com a Vanda. Foram bons anos de muito trabalho no Laboratório de Polímeros Inorgânicos (LaPI); um vínculo de ensino, que transbordou para a vida. Sou profundamente grata por cada ensinamento e por ter sido meu porto seguro, sobretudo nos dias mais difíceis. É um privilégio tê-la em minha vida. Obrigada por ser única e extraordinária.

Por fim, agradeço a Pró-reitora de Pesquisa e Pós-graduação (PRPPG) da Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL-MG) e às instituições parceiras que financiaram a pesquisa.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq – Brasil) (processo BPQ-APQ06579-24) e da Pró-reitoria de Pesquisa e Pós-graduação da UNIFAL-MG.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001

“Que a tua vida não seja uma vida estéril. - Sê útil. - Deixa rasto. - Ilumina com o resplendor da tua fé e do teu amor.”

(Escrivá, 1939)

RESUMO

Redes moleculares tridimensionais despertam interesse devido às suas propriedades e potenciais aplicações nos mais diferentes campos da Química e da Ciência dos Materiais. Este trabalho apresenta dois estudos envolvendo redes de coordenação: o primeiro reporta redes de coordenação constituídas de íons lantanídeos; e o segundo trás o estudo de uma rede de coordenação formada pelo bloco construtor $[Cu(bpca)]^{+}$. A primeira parte do estudo aborda a síntese, pelo método hidrotermal, e caracterização por difração de raios X por monocristal (DRXM) e difração de raios X por policristais (DRXP) de dez redes de coordenação tridimensionais, utilizando o ligante 2,5-pirazinodicarboxílico (H_2-2,5-pzdc) e sais de íons lantanídeos (Ln^{3+} = Eu^{3+}, Gd^{3+}, Tb^{3+} e Dy^{3+}). Neste trabalho apresentamos a caracterização das transformações estruturais por difração de raios X por policristais ocorridas na interface crital-solução, verificando as dez possíveis formações cristalinas. Dados preliminares de refinamento dos dados coletados por difração de raios X por monocristal evidenciam a formação de grupo de estruturas cristalinas assim denominadas neste trabalho: Ln-sulfato, Ln-semi-sulfato e Ln-sem sulfato. A segunda parte apresenta a síntese, caracterização espectroscópica e térmica e estudo estrutural de um novo polímero de coordenação heterobimetálico de fórmula molecular $\{[Na(H_2O)_2][Cu_2(bpca)_2(CO_3)(HCO_3)]\}_n$ [Hbpca = bis(2-piridilcarbonil)amida], o qual foi obtido através da fixação de dióxido de carbono aéreo pelo bloco construtor [Cu(bpca)]+, em uma mistura básica de água/solvente DMSO (dimetilsulfóxido).

Palavras-chave: Química de Coordenação; redes de coordenação; íons lantanídeos; bloco construtor $[Cu(bpca)]^{+}$; ligante ácido 2,5-pirazinodicarboxílico.

ABSTRACT

Three-dimensional molecular networks arouse interest due to their properties and potential applications in several fields of Chemistry and Materials Science. This work presents two studies involving coordination networks: the first them reports coordination networks constituted of lanthanide ions whereas the second study brings a coordination network formed by the building block [Cu(bpca)]+. The first part of the work addresses the synthesis, by the hydrothermal method, and characterization by single crystal X-ray diffraction (SCXRD) and powder X-ray diffraction (PXRD) of ten three-dimensional coordination networks, using the ligand 2,5-pyrazinedicarboxylic acid (H2-2,5-pzdc) and lanthanide ion salts (Ln^{3+} = Eu^{3+}, Gd^{3+}, Tb^{3+}, and Dy^{3+}). In this work, we present the characterization of structural transformations at the crystal-solution interface using powder X-ray diffraction (PXRD), identifying ten possible crystalline formations. Preliminary refinement data from single-crystal X-ray diffraction (SCXRD) reveal the formation of a group of crystalline structures referred to in this work as Ln-sulfate, Ln-semi-sulfate, and Ln-free-sulfate. The second part presents the synthesis, spectroscopic and thermal characterization as well as structural study of a new heterobimetallic coordination polymer with the molecular formula $\{[Na(H_2O)_2][Cu_2(bpca)_2(CO_3)(HCO_3)]\}_n$ [Hbpca = bis(2-pyridylcarbonyl)amide], which it was obtained through the fixation of atmospheric carbon dioxide by the building block $[Cu(bpca)]^+$, in a basic water/DMSO (dimethyl sulfoxide) mixture.

Keywords: Coordination Chemistry; coordination networks; lanthanide ions; [Cu(bpca)]+; 2,5-pyrazinedicarboxylic acid ligand.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema de organização para a formação de um polímero de coordenação 16

Figura 2 - Classificação dos modos de coordenação mais comumente assumidos em polímeros de coordenação..... 17

Figura 3 - Fluxograma de classificação dos compostos de coordenação 18

Figura 4 - Redes de Coordenação em empacotamento bidimensional 19

Figura 5 - Representação dos modos de coordenação assumidos pelos ligantes aniônicos $bttb^{4-}$ e 2,5-$pzdc^{2-}$ e a respectiva rede de coordenação formada em empacotamento tridimensional..... 20

Figura 6 - Influência do tamanho do ligante na cavidade porosa da rede metalorgânica 21

Figura 7 - Representação estrutural da rede lantanídeo orgânica e sua aplicação como marcador de resíduo de pólvora (GSR) 25

Figura 8 - Representação estrutural do ligante H2-2,5-pzdc..... 27

Figura 9 - Representação simplificada da metodologia hidro/solvotérmica..... 30

Figura 10 - Procedimento sintético para a obtenção dos compostos **1-10**..... 32

Figura 11 - Difratograma dos sulfatos dos íons lantanídeos 33

Figura 12 - Fragmento do composto **4**, mostrando a geometria ao redor do centro metálico (geometria prisma trigonal distorcido) e os respectivos modos de coordenação dos ligantes (destacados em caixa verde tracejada) 35

Figura 13 - (A) Construção dos Compostos **1-4** pela formação de cadeias 1D ao longo do plano [010], que se estendem para uma rede 2D paralela ao plano cristalográfico (-101); (B) Empacotamento tridimensional..... 36

Figura 14 - Difratograma de raios X por policristais dos compostos com presença de sulfato (**1-4**) 37
Figura 15 - Esfera de coordenação ao redor do centro metálico de Eu^{3+} 38
Figura 16 - Difratograma de raios X por policristais dos compostos semi-sulfato (**5-6**) 39
Figura 17 - Fragmento do composto **8** mostrando a geometria ao redor do centro metálico e os modos de coordenação dos ligantes (destacados em caixa verde tracejada) 40
Figura 18 - Difração de raios X por policristais dos compostos sem-sulfato (**7-10**) 41
Figura 19 - Representação esquemática da hidrólise de triazinas S-substituídas 43
Figura 20 - Estrutura do ligante Hbpca (1) e do complexo metálico contendo o bpca (2) 44
Figura 21 - Esquema ilustrativo da metodologia de síntese do precursor 45
Figura 22 - Esquema ilustrativo da metodologia de síntese para a obtenção da rede de coordenação 46
Figura 23 - Espectro vibracional na região do infravermelho 48
Figura 24 - Curvas TG e DTA 49
Figura 25 - Unidade assimétrica do composto 50
Figura 26 - Estrutura de cadeia assumida pelo composto 51
Figura 27 - Rede supramolecular bidimensional formada através de ligações de hidrogênio intra- e intermoleculares 53
Figura 28 - Difratograma de raios X por policristais do composto 54

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVO GERAL 13
1.1 INTRODUÇÃO 13
1.1.2 Química supramolecular 13
1.1.3 Compostos de coordenação 14
1.1.4 Polímero de coordenação 17
1.1.5 Redes de coordenação 18
1.1.6 Mofs 20
1.1.7 Objetivo geral 23
2 QUÍMICA COM OS ÍONS LANTANÍDEOS 24
2.1 INTRODUÇÃO 24
2.1.1 Lnofs 24
2.1.2 Propriedades gerais dos ligantes orgânicos 26
2.1.2.1 Ligante H_2-2,5-pzdc 27
2.1.3 Objetivos específicos 29
2.2 METODOLOGIA 29
2.2.1 Síntese do sulfato dos íons lantanídeos (Ln^{3+} = Eu^{3+}, Gd^{3+} e Dy^{3+}) ... 29
2.2.2 Procedimento experimental 30
2.2.2.1 Síntese das redes de coordenação 31
2.2.3 Caracterização 32
2.2.3.1 Difração de raios x por monocristal 32
2.2.3.2 Difração de raios x por policristais 32
2.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES 33
2.3.1 Sulfato dos íons lantanídeos [$Ln_2(So_4)_3 \cdot 8(H_2o)$] (Ln = Eu^{3+}, Gd^{3+} e Dy^{3+}) 33
2.3.2 Redes de coordenação 34
2.3.2.1 $Ln_4(pzdc)_2(SO_4)_4(H_2O)_9$ | Ln-sulfato 34
2.3.2.2 $[Ln_2(pzdc)_2(SO_4)(H_2O)_7] \cdot XH_2O$ | Ln-semi sulfato 37
2.3.2.3 $[Ln_2(pzdc)_3(H_2O)_6] \cdot XH_2O$ | Ln-sem sulfato 39
2.4 PERSPECTIVAS 41
3 QUÍMICA DO BPCA 42
3.1 INTRODUÇÃO 42

3.1.1 Objetivos Específicos 44
3.2 METODOLOGIA 44
3.2.1 Síntese Do Precursor $[Cu(bpca)(H_2O)_2]\cdot NO_3\cdot 2H_2O$ 44
3.2.2 Síntese Da Rede De Coordenação $\{[Na(H_2O)_2][Cu_2(bpca)_2(CO_3)(HCO_3)]\}_n$ 45
3.2.3 Caracterização 46
3.2.3.1 Espectroscopia Vibracional Na Região Do Infravermelho (IV) 46
3.2.3.2 Análise Térmica – Termogravimétrica (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA) 47
3.2.3.3 Difração De Raios X Por Monocristal (DRXM) 47
3.2.3.4 Difração De Raios X Por Policristais (DRXP) 47
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES 47
3.4 CONCLUSÃO 54
REFERÊNCIAS 55

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVO GERAL

1.1 INTRODUÇÃO

Os tópicos contidos neste capítulo introdutório trazem a fundamentação teórica geral que norteia as vertentes do trabalho, sendo eles: 1). Química Supramolecular, que surge a partir do estudo das interações não-covalentes entre as moléculas, desenvolve-se impulsionando avanços na Química e hoje possui aplicações que abrangem diversas áreas. 2). Compostos de coordenação, os quais correspondem a entidades químicas constituídas por um centro metálico e um ou mais ligantes, conectados através de principalmente ligação covalente. 3). Polímeros de coordenação, que são materiais constituídos por repetidas unidades químicas, podendo se estender em uma, duas ou três dimensões. 4). Redes de coordenação, nome dado ao arranjo tridimensional de íons metálicos ou complexos metálicos interconectados por ligantes orgânicos.

1.1.2 Química supramolecular

A Química Supramolecular, ou “Química além da molécula”, como definida em 1987, pelo ganhador do prêmio Novel em Química desse mesmo ano, Jean-Marie Lehn, tem se destacado pelo grande progresso na busca de novos sistemas moleculares auto-organizáveis de alta complexidade (Lehn, 1995). Esta classe corresponde a uma subdivisão da Química que se ocupa de sintetizar materiais moleculares que são capazes de se associarem espontaneamente por ligações intermoleculares não covalentes mais fracas (Lehn, 1995).

Esse desafiador e promissor campo de pesquisa teve início com a investigação sobre a importância das “fracas” ligações intermoleculares que ocorrem em um sistema, o qual em condições adequadas pode se “auto-organizar” e se “autocorrigir”, construindo uma estrutura supramolecular específica (Lehn, 1995). Com o progresso da ciência, já é possível a obtenção de sistemas moleculares auto-organizáveis, mas ainda não se conhece ao certo todos os parâmetros que governam a reprodutibilidade do processo, como a temperatura e a pressão do sistema, o solvente ou mistura de solventes a ser utilizada, o pH, entre outros. Assim, ainda que o processo de auto-

organização seja espontâneo, pode-se ter um controle mínimo através do entendimento destas variáveis. A principal estratégia é a utilização de espécies moleculares adequadas, que sejam capazes de realizar interações intermoleculares específicas para formar a entidade supramolecular desejada (Desiraju, 1990; Moreno, 2023). Vale ressaltar, que o estudo da formação de supramoléculas não se limita ao estado físico específico e sim aos sistemas gerados por automontagem de subunidades.

Dentro dessa grande e abrangente área da Química, temos a Química de Coordenação, a qual concentra-se no estudo da interação entre íons metálicos e ligantes, formando complexos ou polímeros metálicos, com suas propriedades determinadas pela natureza do íon metálico e dos ligantes envolvidos. Os tópicos a seguir abordam conceitos importantes da Química de Coordenação.

1.1.3 Compostos de coordenação

Compostos de coordenação são constituídos por um centro metálico, podendo ser um átomo metálico ou um íon, e um ou mais ligantes (íons ou moléculas), os quais doam elétrons para a espécie metálica através de ligação covalente. Historicamente, acreditava-se que a ligação covalente ocorria por meio da doação de um par de elétrons de um átomo para o outro, mas com a progressão da Teoria Ácido-base de Lewis, em que há a definição de ácidos e bases, foi possível entender que, nos compostos de coordenação, os ligantes correspondem aos doadores, enquanto os íons de metais tratam-se dos receptores (Miessler, 2014). Ou seja, tais compostos são exemplos de adutos ácido-base, frequentemente chamados de complexos ou, se possuírem carga, íons complexos, os quais estão unidos por meio de ligação covalente coordenada, o que significa que há compartilhamento de elétrons para a formação do aduto (Miessler, 2014).

Embora os compostos de coordenação tenham sido utilizados desde a antiguidade, seu estudo formal teve início com Alfred Werner (1866-1919), por meio da Teoria de Coordenação de Werner (1893). A Teoria de Werner é anterior a descoberta do elétron por J. J. Thomson (1896) e a ascensão da Teoria de Valência, tendo sido postulada a partir de interpretações de reações químicas (Toma, 2014). Tamanha a importância de seus postulados, que a partir deles a Química Inorgânica

vem sendo a responsável pelo estudo e desenvolvimento de complexos metálicos, havendo, desde então, um desdobramento de teorias que explicam essa classe de compostos, como por exemplo: Teoria de Ligação de Valência (TLV), em que os orbitais passam a ter estados ativados e hibridizados; Teoria do Orbital Molecular (TOM), a qual propõe uma superposição de orbitais atômicos na geração de orbitais moleculares; Teoria do Campo Cristalino (TCC), que interpreta as espécies químicas (íon central e os ligantes que o circundam) como cargas pontuais e estuda a interação presente entre elas, considerando esta puramente eletrostática; Teoria do Campo Ligante (TCL), a qual amplia a abordagem eletrostática anterior e propõe que os orbitais moleculares se organizam em um arranjo energético, havendo a formação de um campo ligante (Miessler, 2014).

A relevância da Química de Coordenação se dá não somente em seu desenvolvimento teórico, mas, sobretudo, na aplicação abrangente de seus compostos, como por exemplo: complexos com ação anti-inflamatória, analgésica, antibiótica e antioxidante, sendo utilizados no tratamento de doenças como o câncer e a malária (Sharma, 2019); complexos presentes em células solares sensibilizadas com corante, tecnologia esta que relaciona química e energia, propondo materiais alternativos e de baixa toxicidade (Benesperi, 2020); marcadores luminescentes que auxiliam a área médica, por exemplo, na detecção de tumores (Zhou, 2021) ou na área forense, por exemplo, presentes em resíduos de pólvora (Silva, 2019); quimiossensores para a detecção de íons Cu^{2+}, que conferem detecção fácil, sensível, seletiva e econômica (Khan, 2022), materiais adsorventes de gases (WANG, 2020); materiais com propriedades magnéticas (Marinho, 2017), entre inúmeros outros exemplos.

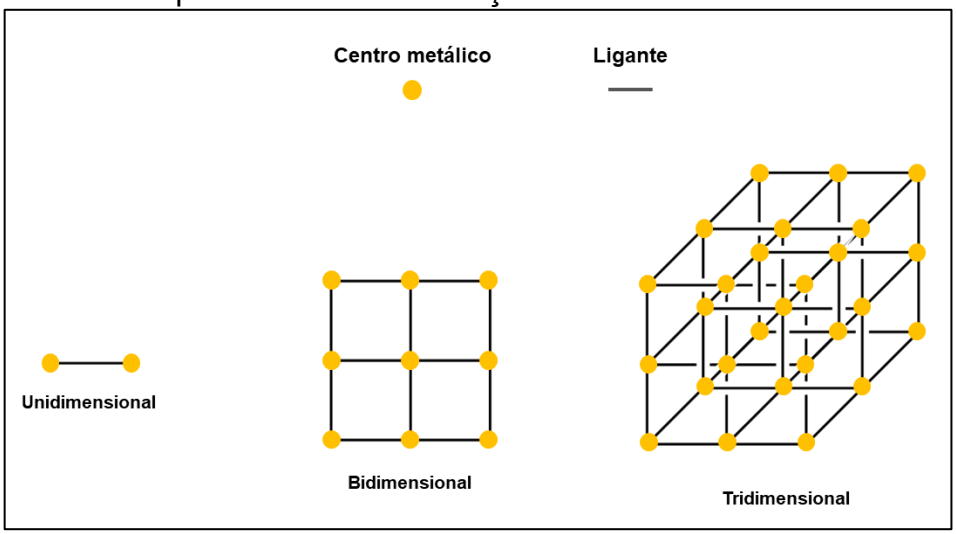
De acordo com a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry* – União Internacional de Química Pura e Aplicada) (Batten, 2013), um composto de coordenação, de acordo com sua dimensionalidade, é dividido em duas classes, sendo elas: discretos, ou seja, zero dimensionais, os quais são denominados complexos, e polímeros de coordenação, os quais correspondem a materiais constituídos por repetição de unidades conectadas por ligação covalente. O tópico a seguir aborda com maior propriedade o conceito de polímero de coordenação, o qual corresponde a temática fundamental das vertentes deste trabalho.

1.1.4 Polímero de coordenação

Os Polímeros de Coordenação (PCs) são materiais que estão dentro de uma subclasse da Química Supramolecular que se relaciona à Química Estrutural e vêm crescendo e ganhando destaque nos últimos anos, sendo complexos inorgânicos constituídos por um ou mais íons metálicos como espécie central e fragmentos orgânicos como ligantes (sólidos metal-orgânicos), formando unidades repetitivas que podem assumir diferentes dimensionalidades, havendo diversidade estrutural e potencial aplicabilidade (Batten, 2013; Kitagawa, 2004).

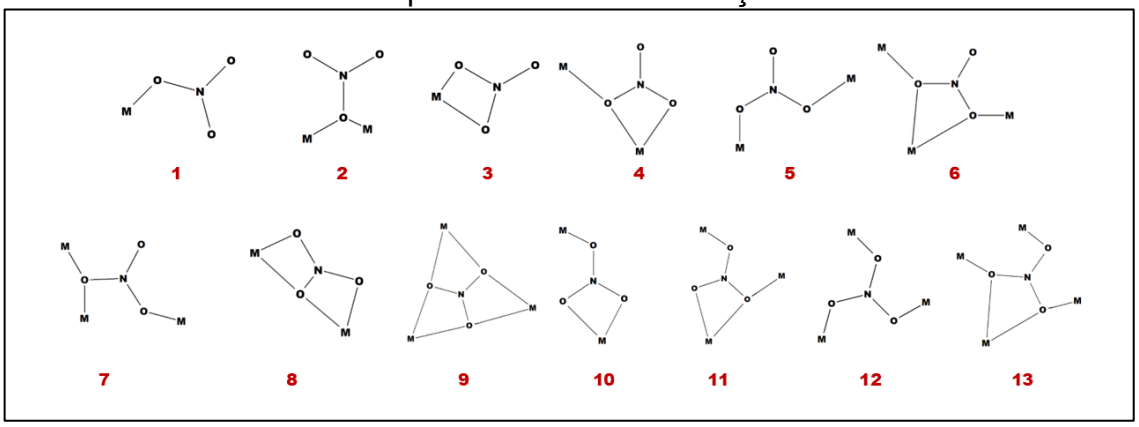
Como já mencionado, tais complexos híbridos possuem unidades de repetição, as quais, por meio de ligação covalente, formam cadeias que podem se organizar de maneira unidimensional (1D), bidimensional (2D) e tridimensional (3D) (Figura 1) (Batten, 2013) . A combinação do centro metálico com ligantes orgânicos, em seus diferentes modos de coordenação, permite a obtenção dos mais variados PCs, com estruturas, topologias e arquiteturas que podem exibir potenciais aplicabilidades (Ahmed, 2021; De Campos, 2015), como por exemplo: magnetismo (Chi, 2021; Grancha, 2014), armazenamento/separação de gases (De Almeida, 2019; López-Molino, 2020; Wang, 2020), catálise (Bu, 2014), sensores e materiais ópticos (Aguirre-Díaz, 2021; Shi, 2020; Zareba, 2020). A Figura 2 é uma adaptação de um artigo de 2009 (Morozov, 2009), que ilustra distintos modos de coordenação adotados pelo ânion nitrato, os quais são modos de coordenação comumente assumidos em PCs.

Figura 1 - Esquema de organização para a formação de um polímero de coordenação



Fonte: Autor.

Figura 2 - Classificação dos modos de coordenação mais comumente assumidos em polímeros de coordenação



Fonte: Adaptação (Morozov, 2009).

Legenda: Modos de coordenação do nitrato. **1.** κO – **2.** μ_2-κ^2O – **3.** κ^2O,O' – **4.** μ_2-κO:κ^2O,O' – **5.** μ_2-κO:κO' – **6.** μ_3-κO:κ^2O,O':κO' – **7.** μ_3-κ^2O:κO' – **8.** μ_2-κ^2O,O':κ^2O',O'' – **9.** μ_3-κ^2O,O':κ^2O',O'':κ^2O'',O – **10.** μ_2-κO:κ^2O',O'' – **11.** μ_3-κO:κ^2O',O'':κo'' – **12.** μ_3-κO:κO':κO'' – **13.** μ_3-κO:κO':κ^2O',O'':κO''.

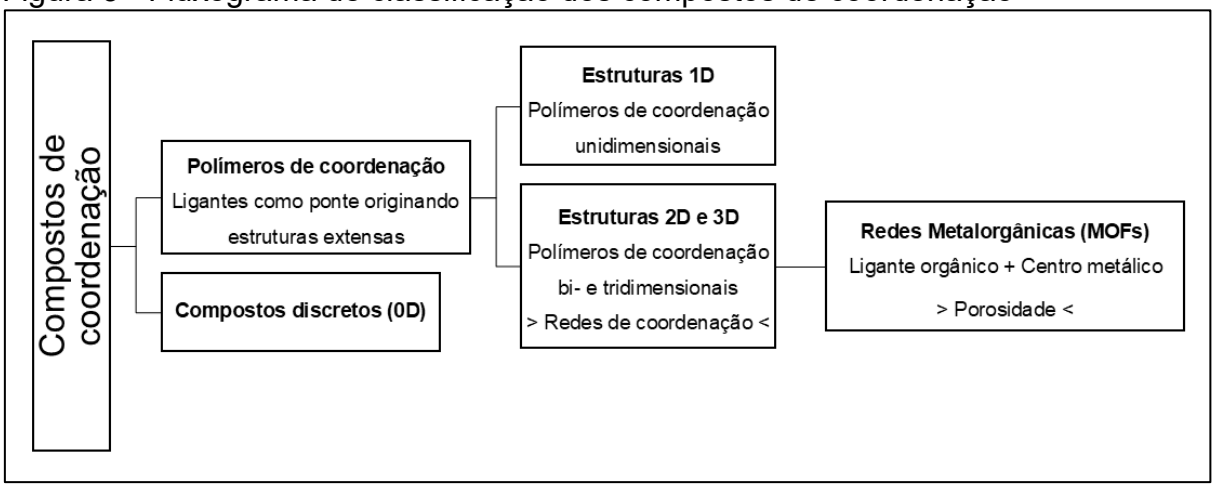
Cabe salientar, que fatores como tamanho do centro metálico, arranjo espacial do ligante e as ligações e interações presentes na estrutura irão interferir diretamente na formação do polímero de coordenação e, por consequência, em sua aplicabilidade. Além disso, a metodologia sintética também é um fator importante que influencia na obtenção de um determinado composto e de sua aplicação.

Um trabalho publicado na *Dalton Transactions* (De Campos, 2021) apresenta quatro novos compostos de cobalto(II), envolvendo os ligantes 2,2'-dipiridildissulfeto (2-dpss) e ácido 1,3-fenilenobis(oxamato) de potássio (K_2H_2mpba), e suas propriedades magnéticas. Nele, foi observado a interferência das ligações e interações, mas sobretudo da metodologia sintética, nas propriedades dos compostos. Os complexos obtidos pelo método de difusão lenta, na presença ou ausência do ligante 2-dpss, resultaram em sistemas hóspede-hospedeiro, enquanto que pelo método de agitação, em que o ligante H_2mpba^{2-} foi adicionado ao sal de cobalto(II), contendo ou não o ligante 2-dpss, resultaram na formação de cadeias de cobalto(II) que se comportam como íons magnéticos.

Com a ascensão dessa classe de compostos, houve a necessidade de defini-los com maior clareza, a fim de diferenciá-los. Nesse sentido, em 2012, a IUPAC sugeriu a padronização da nomenclatura e classificação desses compostos, definindo-os como: polímeros de coordenação 1D; polímeros de coordenação 2D e 3D, chamados redes de coordenação e, por fim, caso essas redes sejam constituídas de

estruturas porosas, recebem a denominação de redes metal-orgânicas (Batten, 2012). O fluxograma a seguir exemplifica a classificação (Figura 3).

Figura 3 - Fluxograma de classificação dos compostos de coordenação



Fonte: Adaptação (Batten, 2012).

Os próximos tópicos abordam os conceitos de redes de coordenação e estruturas metal-orgânicas, respectivamente. É importante ressaltar que os resultados obtidos neste estudo, conforme veremos adiante, referem-se a polímeros de coordenação bi- e tridimensionais. A compreensão desses conceitos é fundamental para a clareza da temática em questão.

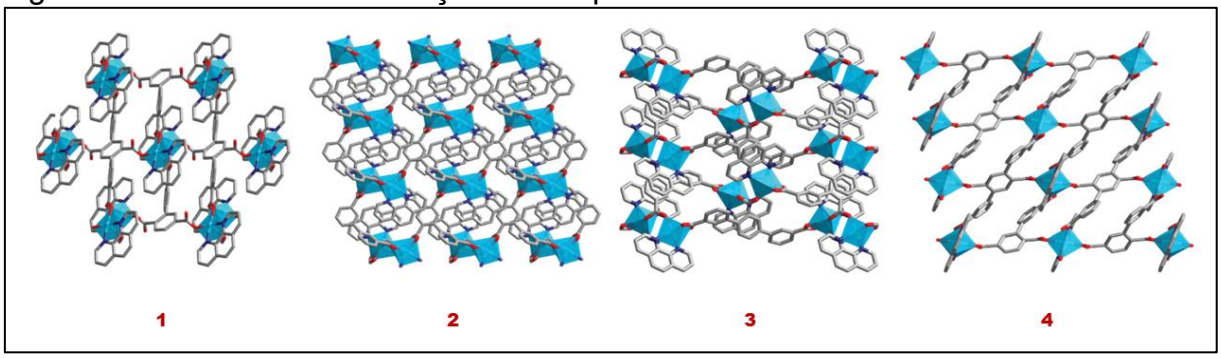
1.1.5 Redes de coordenação

Como já mencionado, em termos gerais, os polímeros de coordenação são sólidos resultantes da reação entre íons metálicos e ligantes orgânicos, os quais formam estruturas metal-ligante uni-, bi- e tridimensionais, sendo as últimas também denominadas, como redes de coordenação (Batten, 2012).

Um artigo de 2019 de Liming Fan e colaboradores (Fan, 2019) reporta a obtenção de quatro redes de coordenação bidimensionais, utilizando os ligantes orgânicos *p*-terfenil-2,2'', 5'', 5'''-tetracarboxilato (H_4tptc) e 1,10-fenantrolina (phen) e os respectivos íons metálicos Cu^{2+}, Cd^{2+} e Mn^{2+}, sob condições solvotérmicas. Cabe salientar que cada uma das estruturas, embora sejam folhas bidimensionais similares, apresentam propriedades químicas distintas, sendo elas: material eletroquimicamente ativo com boa reversibilidade eletroquímica (rede de coordenação com íons Cu^{2+});

potencial sensor bifuncional de detecção de íons Cr^{6+} em meio aquoso, devido a capacidade luminescente (rede com íons Cd^{2+}) e, por fim, materiais magnéticos, devido a presença de interações antiferromagnéticas (redes com os íons Mn^{2+}). A Figura 4 ilustra as redes de coordenação em seus empacotamentos bidimensionais.

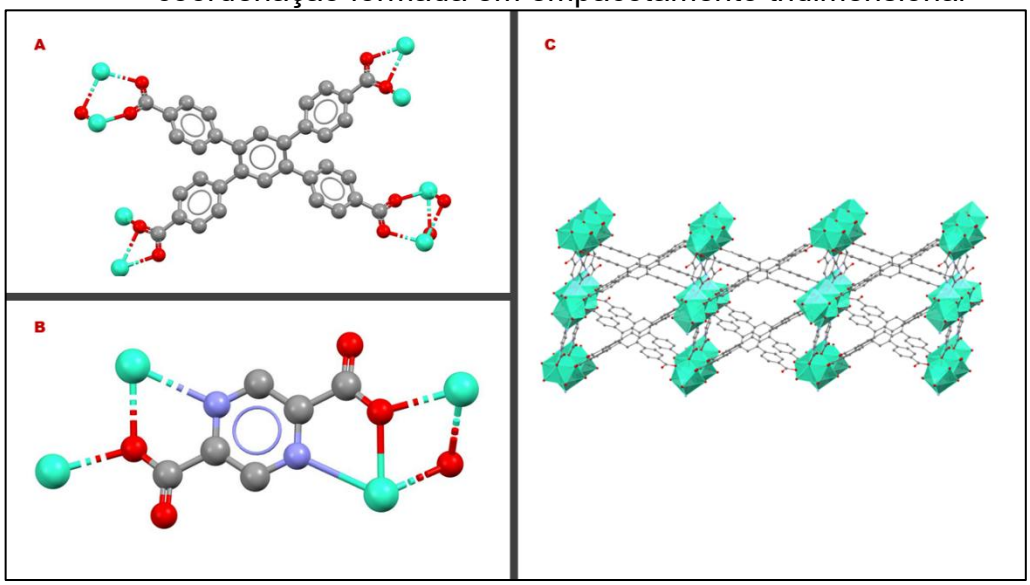
Figura 4 - Redes de Coordenação em empacotamento bidimensional



Fonte: Adaptação (Fan, 2019).
Legenda: **1.** [Cu(tptc)0.5(phen)]n; **2.** [Cd(tptc)0.5(phen)]n; **3.** [Mn(tptc)0.5(phen)]n; **4.** [Mn(H2tptc)(phen)]n.

Um segundo exemplo para consolidar o conceito de redes de coordenação, mas com um empacotamento tridimensional, encontra-se em uma publicação de Augusto e colaboradores (Costa, 2024), em que sob condições hidrotérmicas, na presença do íon Tb^{3+} e dos ligantes 1,2,4,5-tetraquis(4'-carboxifenil) benzeno (H_4bttb) e ácido 2,5-pirazinodicarboxílico (H_2-2,5-pzdc), obteve-se uma rede de coordenação tridimensional. Cabe ressaltar, a importância dos modos de coordenação assumidos pelos ligantes: o tetraânion $bttb^{4-}$ adota os modos ponte quelante e ponte pseudo-oxo (monoatômica), enquanto o diânion 2,5-$pzdc^{2-}$ exibe o modo pseudo-oxo, os quais são bastante incomuns e foram responsáveis pela rigidez da estrutura 3D. A Figura 5 exibe os respectivos modos de coordenação assumidos pelos ligantes e a rede de coordenação de fórmula molecular $[Tb(bttb)_{0.5}(2,5\text{-}pzdc)_{0.5}]_n$, em seu empacotamento tridimensional.

Figura 5 – Representação dos modos de coordenação assumidos pelos ligantes aniônicos $bttb^{4-}$ e 2,5-$pzdc^{2-}$ e a respectiva rede de coordenação formada em empacotamento tridimensional



Fonte: Adaptação (Costa, 2024).

Legenda: a) Representação do modo de coordenação ponte quelante e ponte pseudo-oxo (monoatômica) do tetraânion $bttb^{4-}$.
b) Representação do modo de coordenação pseudo-oxo do diânion 2,5-$pzdc^{2-}$.
c) Rede de coordenação formada, a qual exibe o empacotamento tridimensional.

Quando essas redes de coordenação tridimensionais exibem porosidade passam a ser classificadas como redes metalorgânicas. O tópico seguinte aborda com mais detalhes essa classe de materiais porosos.

1.1.6 Mofs

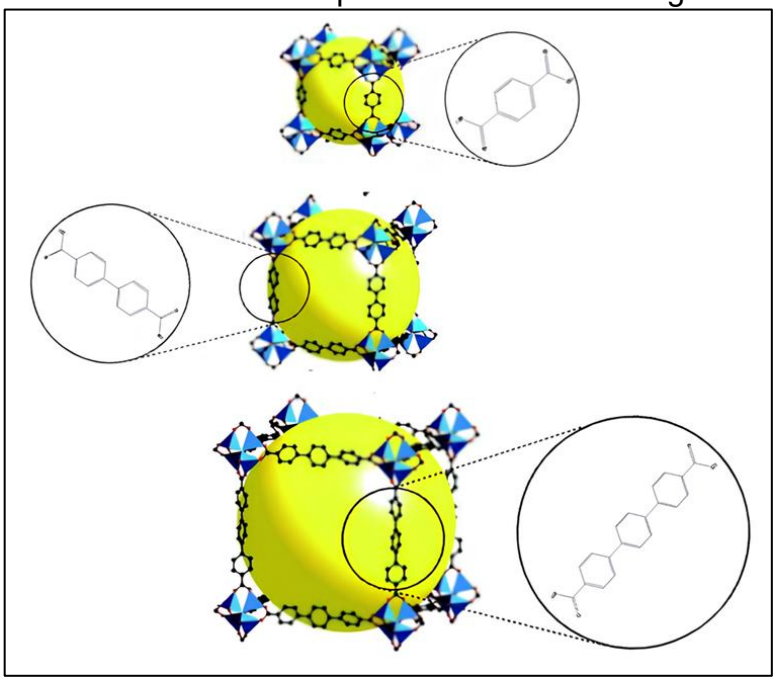
Dentre os polímeros de coordenação, as MOFs, do inglês *Metal Organic Frameworks*, correspondem a classe principal de materiais sólidos porosos, sendo conhecidas por redes metal-orgânicas e constituídas por uma estrutura formada por um íon metálico coordenado a ligantes orgânicos (Eddaoudi, 2002). Cabe salientar, que o íon metálico e o ligante orgânico são conhecidos como unidades de construção secundárias ou SBUs, que deriva do inglês *Secondary Building Units* (Ge, 2018).

Sendo estudadas desde a década de 90, a justificativa da pesquisa e desenvolvimento de novas MOFs está na capacidade de formarem diferentes estruturas, através da combinação de metais e ligantes orgânicos, possibilitando a obtenção de sólidos robustos com propriedades relevantes, como por exemplo: alta

porosidade e área superficial, estabilidade térmica, cristalinidade, entre outras (Yuan, 2018). Considerando isso, as MOFs estão associadas à diversidade e adaptabilidade estrutural, possuindo inúmeras aplicações, tais como armazenamento e separação de gases (Gulati, 2019).

O planejamento adequado das redes metal-orgânicas é uma estratégia para a obtenção de estruturas porosas, como por exemplo a utilização de ligantes robustos que consigam distanciar os centros metálicos e possibilitar a obtenção de estruturas com maior porosidade. A Figura 6 exemplifica essa estratégia, ao combinar o mesmo centro metálico com ligantes de mesma topologia, entretanto maiores, havendo a geração de uma família de redes isorreticulares (IRMOFs). Cabe salientar que o termo topologia, na Química, refere-se à disposição tridimensional dos átomos em uma molécula ou estrutura molecular; descrevendo a conectividade dos átomos e como eles estão espacialmente organizados em relação uns aos outros.

Figura 6 - Influência do tamanho do ligante na cavidade porosa da rede metalorgânica



Fonte: Adaptação (Eddaoudi, 2002; Mai, 2019).

A estabilidade dessas estruturas porosas deve-se a ligações de coordenação, ligações de hidrogênio e/ou interações de Van der Waals, entre o metal e o ligante. Tais interações podem resultar em compostos com áreas superficiais elevada e tamanho de poros ajustáveis, o que influenciará diretamente em aplicações na área

de armazenamento de gases e catalisadores (Dantas Ramos, 2014). Cabe ressaltar, que anterior aos polímeros de coordenação, outros tipos de estruturas puramente inorgânicas ou orgânicas, tais como zeólitas, nanotubos de carbono e carvão ativado, já tiveram sua aplicabilidade testada para as mesmas propriedades, porém, se comparados aos polímeros de coordenação, os resultados não possuem o mesmo desempenho. Por exemplo, as zeólitas são menos flexíveis, devido a sua formação ser constituída de tetraedros rígidos de óxidos (silício e alumínio); já os polímeros, devido suas interações, possuem maior flexibilidade em sua estrutura, o que, como vimos, amplia a possibilidade de estruturas e aumenta sua aplicabilidade, pois permite variação da orientação e conformação(Li, 2007).

Nos últimos 20 anos, sobretudo após o trabalho de Omar Yaghi e colaboradores (Eddaoudi, 2002), houve um aumento progressivo de publicações envolvendo o design e a síntese de MOFs, análise estrutural e topológica, propriedades e aplicações (Masoomi, 2019). Realizando um levantamento bibliográfico, é possível inferir que, em geral, as MOFs são formadas por metais de transição pertencentes ao bloco ‘d’ da tabela periódica, como por exemplo a intitulada MOF-5, que corresponde a um composto de Zn^{2+} contendo o ligante 1,4-benzeno-dicarboxilato (tereftalato) e está entre os compostos reportados no importante trabalho de Omar Yaghi e colaboradores (Eddaoudi, 2002). Entretanto, nos últimos anos, como uma forma de ampliar as propriedades desses compostos, novos materiais porosos vêm sendo sintetizados utilizando metais do bloco ‘f’, como no trabalho de Xiuju e colaboradores (Yin, 2020), em que foram reportadas três LnOFs, *lanthanide-organic frameworks*, de fórmulas moleculares $[Ln_2(L^1)_2(H_2O)_4].2H_2O$, (Ln = Tb^{3+} MOF-1 e Eu^{3+} MOF-3), e $[Tb_2(L^1)_2(DMF)(H_2O)]$ (L^1 = ácido 2-hidroxiisoftálico) MOF-2, constituídas de alta eficiência, sensibilidade e especificidade no reconhecimento de íons Fe^{3+} em solução aquosa.

Os íons da primeira série dos metais de transição são os mais utilizados como centro metálico, em que a estrutura resultante é dependente do número de coordenação e estado de oxidação assumido, havendo a formação de geometria rígida, em decorrência da pequena variação dos modos de coordenação (Franco, 2014). Em contrapartida, os íons lantanídeos, tendem a apresentar maior número de coordenação, havendo formação de compostos hidratados e permitindo que

moléculas menores de solvente ocupem os sítios de coordenação (Kurmoo, 2009). A temática de LnOFs será abordada no subtópico seguinte.

Os conceitos definidos ao longo dessa introdução geral foram de suma importância para a compreensão da classificação dos compostos de coordenação. Após transcorrermos pelos fundamentos gerais, podemos adentrar nas duas vertentes que foram desenvolvidas nesse estudo, são elas: as redes de coordenação constituídas de íons lantanídeos e o estudo de uma rede de coordenação formada pelo bloco construtor $[Cu(bpca)]^{+}$.

1.1.7 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho consiste na síntese, estudo em solução e caracterização de redes de coordenação a partir da utilização do ligante 2,5-pirazinodicarboxílico (H_2-2,5-pzdc) e sais de íons lantanídeos (Ln^{3+} = Eu^{3+}, Gd^{3+}, Tb^{3+} e Dy^{3+}). Também é um objetivo a síntese, caracterização espectroscópica e térmica e o estudo estrutural de um novo polímero de coordenação heterobimetálico formado através da fixação de dióxido de carbono aéreo pelo bloco construtor $[Cu(bpca)]^{+}$.

2 QUÍMICA COM OS ÍONS LANTANÍDEOS

Na primeira vertente desse trabalho, foi realizada a síntese, estudo em solução e caracterização por difração de raios X por monocristal (DRXM) e difração de raios X por policristais (DRXP) de dez novas redes de coordenação tridimensionais, empregando o ligante 2,5-pirazinodicarboxílico (H_2-2,5-pzdc) e sais de íons lantanídeos (Ln^{3+} = Eu^{3+}, Gd^{3+}, Tb^{3+} e Dy^{3+}). Cabe salientar, que o estudo ainda se encontra em desenvolvimento, buscando a identidade e pureza cristalina do *bulk*, conforme veremos a seguir.

2.1 INTRODUÇÃO

2.1.1 Lnofs

Os lantanídeos são elementos químicos da tabela periódica constituídos de uma série de quinze elementos e são comumente conhecidos por “terras raras”. Tal denominação, utilizada desde 1794, se dá devido aos seus óxidos e por terem sido descobertos a partir de um mineral de difícil extração (Bunzli, 2014).

Os seus íons trivalentes (Ln^{3+}) receberam destaque na Química de Coordenação, uma vez que são ácidos duros de Pearson, capazes de formar complexos estáveis junto a bases também de caráter duro, como, por exemplo, ligantes derivados carboxilatos (Torres, 2023). E ainda, cabe salientar que os lantanídeos, por possuírem um raio iônico elevado quando comparados com metais do bloco ‘d’ e combinados com uma carga também elevada, costumam formar complexos com número de coordenação maiores do que os metais representativos, o que, por consequência, configura geometrias com alto número de coordenação, permitindo a obtenção desde compostos discretos (complexos zero-dimensionais) até redes de coordenação (Dantas Ramos, 2014).

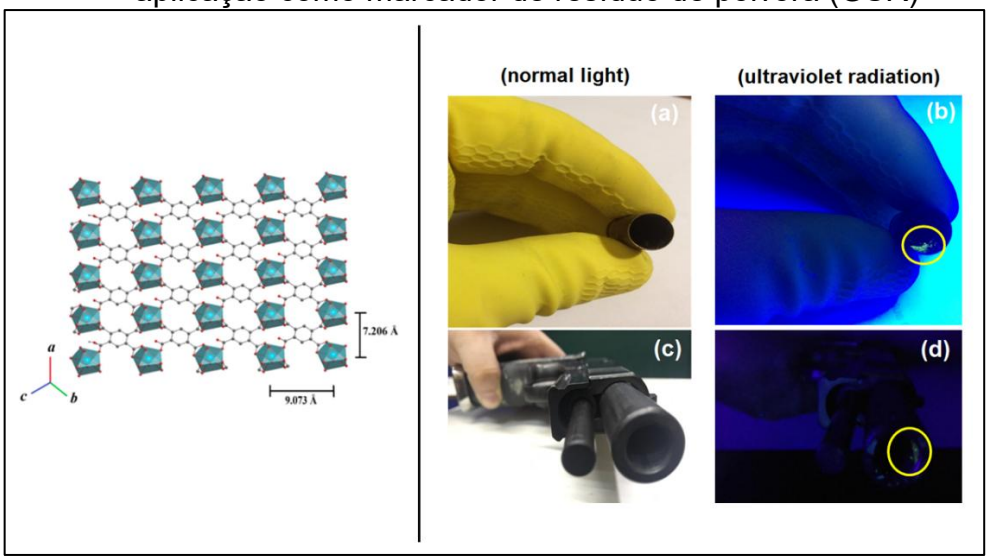
As redes lantanídeos-orgânicos (LnOFs), sigla referente ao inglês *lanthanide-organic frameworks* (Reineke, 1999), correspondem a uma área que tem despertado interesse, devido à variedade e diversidade dos modos de coordenação dos íons lantanídeos. E ainda, tais compostos apresentam características de ácidos de Lewis, o que possibilita a formação de complexos hidratados, esfera de coordenação flexível

e estruturas tridimensionais com áreas superficiais ajustáveis. Além disso, apresentam elevada estabilidade térmica com temperaturas de decomposição acima de 400°C (sendo obtidos em temperaturas inferiores a 250°C), morfologias variáveis e ajustáveis (de acordo com a escolha do ligante orgânico e do íon metálico) e exibem propriedades luminescentes (possibilitando uma ampliação na gama de aplicações dessas redes tridimensionais) (Yan, 2021).

Dentre as muitas aplicações em que estas redes de coordenação estão sendo associadas, merece destaque: novos dispositivos eletrônicos (Medina-Velazquez, 2016); sensor luminescente com alta sensibilidade e seletividade ao mercúrio (Mahmoud, 2020); sensores químicos para espécies agroquímicas e catiônicas (Gomez, 2019); agentes imobilizadores (Mukherjee, 2019); estudos de magnetismo e catálise (Gomez, 2019; Oyarzabal, 2021; Wang, 2023).

Uma outra aplicação de LnOFs reportada na literatura (Silva, 2019) corresponde a utilização como marcador luminescente em resíduo de pólvora, possibilitando seu uso na Química Forense, auxiliando a detecção de resíduo de disparo de arma de fogo (GSR), do inglês *GunShot Residues*, devido suas propriedades luminescentes. Nesse trabalho de 2019, uma rede de coordenação de fórmula $[TbHbtec]_n$ [H_4btec – ácido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico] atua como marcador luminescente de resíduos de pólvora (Figura 7), devido sua elevada estabilidade térmica e alta luminescência.

Figura 7 - Representação estrutural da rede lantanídeo orgânica e sua aplicação como marcador de resíduo de pólvora (GSR)



Fonte: Adaptação (Silva, 2019).
Legenda: a) Estojo de cartucho sob luz normal;

b) Estojo de cartucho após o disparo, sob luz ultravioleta;
c) Dentro da arma de fogo (antes do disparo), sob luz normal;
d) Dentro da arma de fogo (depois do disparo), sob luz ultravioleta.

Um trabalho publicado em 2020 (Chen, 2020) também merece destaque por apresentar quatro novas LnOFs, de fórmula molecular $[Ln_2(1,3\text{-pdta})_2(H_2O)_2]_n$ sendo os íons lantanídeos La^{3+} (1), Ce^{3+} (2), Pr^{3+} (3) e Nd^{3+} (4) e o ligante orgânico 1,3-pdta ($CH_2[CH_2N\text{-}(CH_2CO_2H)_2]_2$). Tais estruturas se destacam por apresentarem canais híbridos, ou seja, com aberturas hidrofóbicas e hidrofílicas simultaneamente, possibilitando trocas iônicas e adsorção seletiva dos gases O_2 e CO_2. Cabe salientar que, foram realizados teste de adsorção em N_2, CH_4 e H_2, entretanto, por meio dos resultados de isotermas, pode-se inferir que os compostos adsorvem pequenas quantidades desses gases, enquanto O_2 e CO_2, à medida que ocorre aumento da pressão há um aumento gradativo da adsorção.

2.1.2 Propriedades gerais dos ligantes orgânicos

Como já mencionado, são diversos os fatores que influenciam a obtenção de compostos de coordenação e suas respectivas funcionalidades. Logo, o planejamento e o estudo de estratégias para a obtenção da estrutura desejável são de suma importância para o alcance de resultados promissores.

Nesse sentido, a escolha do ligante orgânico é de considerável interesse, seja pelas inúmeras possibilidades estruturais que podem se formar através do processo de auto-organização, ou pelo vasto número de aplicações.

Tendo isso em mente e apoiando-se à pesquisa bibliográfica, a classe de ligantes aromáticos carboxilatos se mostra bastante promissora, visto que estes ligantes podem ter grande variedade de forma, rigidez, tamanho e número de átomos doadores, fornecendo a possibilidade de controle do tamanho dos poros e gerando um número elevado de combinações. Além disso, a presença da porção $R\text{-}COO^-$ (grupo carboxilato) é favorável, visto que há uma grande afinidade entre os íons lantanídeos e o oxigênio, em que esses ânions podem balancear a carga catiônica dos metais (Galaço, 2018). Cabe ressaltar, que essa afinidade é explicada pela Teoria de Pearson, em que o sítio do oxigênio doador de elétrons, presente no grupo carboxilato, atua como uma base dura; e o centro metálico do íon lantanídeo atua como um ácido duro (Pearson, 1963).

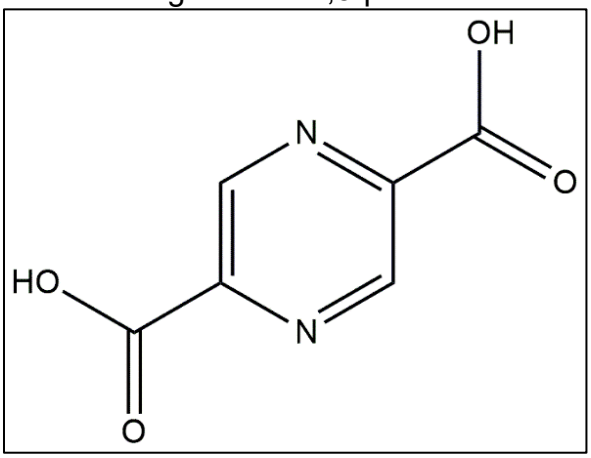
Por fim, a escolha de ligantes carboxilatos com presença de anéis aromáticos também pode ser justificada pela deslocalização eletrônica inerente a essa classe de ligantes, o que culmina na troca de carga entre ligante e metal, promovendo o chamado efeito antena (Galaço, 2018) e ampliando a gama de aplicações.

Como é bem conhecido, íons lantanídeos são ineficientes em absorver energia, e embora sejam luminescentes, apresentam baixa absortividade molar. Para alguns íons lantanídeos apresentarem luminescência, ligantes orgânicos são usados como “antenas”, devido a capacidade de absorção e transferência da energia para o íon lantanídeo. De forma geral, a presença do ligante orgânico favorece a rede de coordenação, pois é capaz de gerar um potencial assimétrico ao redor do íon lantanídeo, o que culmina no relaxamento da regra de Laporte. Além disso, potencializa a intensidade de emissão do íon lantanídeo, através do efeito antena (Monteiro, 2014).

2.1.2.1 Ligante H_2-2,5-pzdc

Para o desenvolvimento da primeira vertente do trabalho foi escolhido um ligante derivado carboxílico denominado ácido 2,5-pirazinodicarboxílico (H_2-2,5-pzdc). A Figura 8 exibe a representação estrutural do ligante selecionado.

Figura 8 - Representação estrutural do ligante H2-2,5-pzdc



Fonte: Autor.

O ligante ácido 2,5-pirazinodicarboxílico (H_2-2,5-pzdc), à presença adicional do grupo carboxilato em sua estrutura, junto ao átomo de nitrogênio do grupo pirazino,

confere a possibilidade de interações não-covalentes, principalmente ligações de hidrogênio, resultando em maior estabilidade e favorecendo a formação do produto. Este ligante é bem conhecido na literatura, devido aos inúmeros artigos relacionados aos polímeros de coordenação com metais de transição (Cepeda, 2012; Liu, 2009). Cabe ressaltar que, por ser um ligante multifuncional, pode se coordenar de diversas maneiras, resultando em uma grande variedade de estruturas e poros com tamanhos distintos, ampliando a possibilidade de novos e diferentes compostos.

Adicionalmente, o ligante H_2-2,5-pzdc possui diferentes sítios de ligação com os átomos de nitrogênio pirazino e átomos de oxigênio da parte carboxilato, os quais possuem afinidade para se coordenarem aos íons lantanídeos, de acordo com o princípio da Teoria de Pearson (Ma, 2020).

Em 2017, um trabalho de Marinho e colaboradores (Marinho, 2017), reportou cinco novas LnOFs, constituídas pelos íons Ln^{3+} (Ln^{3+} = Ce^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Eu^{3+} e Er^{3+}) junto ao ligante H_2-2,5-pzdc, abordando o estudo das propriedades luminescentes (compostos de Eu^{3+} e Nd^{3+}) e magnéticas (Ce^{3+}, Nd^{3+} e Er^{3+}). Tal trabalho demonstra o potencial desse ligante frente a redes de coordenação. Além disso, com o objetivo de consolidar ainda mais a escolha do ligante, foi realizada uma ampla busca literária (2012-2023) mapeando as principais estratégias adotadas para a obtenção de redes de coordenação utilizando o ligante H_2-2,5-pzdc e íons lantanídeos. O material suplementar "*Support Information"* do artigo recentemente publicado na *Dalton Transactions* (COSTA, 2024), exibe os dados bibliográficos coletados no mapeamento e pode ser acessado através do endereço eletrônico: *Intensity and lifetime ratiometric luminescent thermometer based on a Tb(III) coordination polymer - Dalton Transactions (RSC Publishing)* (DOI: 10.1039/d3dt03555g).

Diante deste levantamento bibliográfico, neste trabalho é apresentado a síntese, estudo em solução e caracterização por difração de raios X por monocristal (DRXM) e difração de raios X por policristais (DRXP) de redes de coordenação tridimensionais, empregando o ligante orgânico ácido 2,5-pirazinodicarboxílico (H_2-2,5-pzdc) e sais de íons lantanídeos (Ln^{3+} = Eu^{3+}, Gd^{3+}, Tb^{3+} e Dy^{3+}), onde devido ao ineditismos dos dados e a real complexidade de acompanhar a estabilidade de formação de cristais em solução, o estudo ainda se encontra em desenvolvimento, buscando a identidade e pureza cristalina do bulk.

2.1.3 Objetivos específicos

De forma específica, a primeira vertente deste trabalho apresenta os seguintes objetivos:

a) Síntese dos sulfatos dos íons lantanídeos [$Ln_2(SO_4)_3 \cdot 8(H_2O)$] ($Ln^{3+}$ = Eu^{3+}, Gd^{3+}, Tb^{3+} e Dy^{3+}), a partir dos respectivos óxidos;
b) Síntese de novos materiais cristalinos a partir dos sulfatos dos íons Ln^{3+} e do ligante ácido H_2-2,5-pzdc;
c) Estudo em solução;
d) Obtenção de monocristais com características adequadas para a elucidação estrutural através da técnica de difração de raios X por monocristal (DRXM);
e) Caracterização das redes de coordenação obtidas através da técnica de difração de raios X por policristais (DRXP), buscando a avaliação da pureza do "*bulk".*

2.2 METODOLOGIA

2.2.1 Síntese do sulfato dos íons lantanídeos (Ln^{3+} = Eu^{3+}, Gd^{3+} e Dy^{3+})

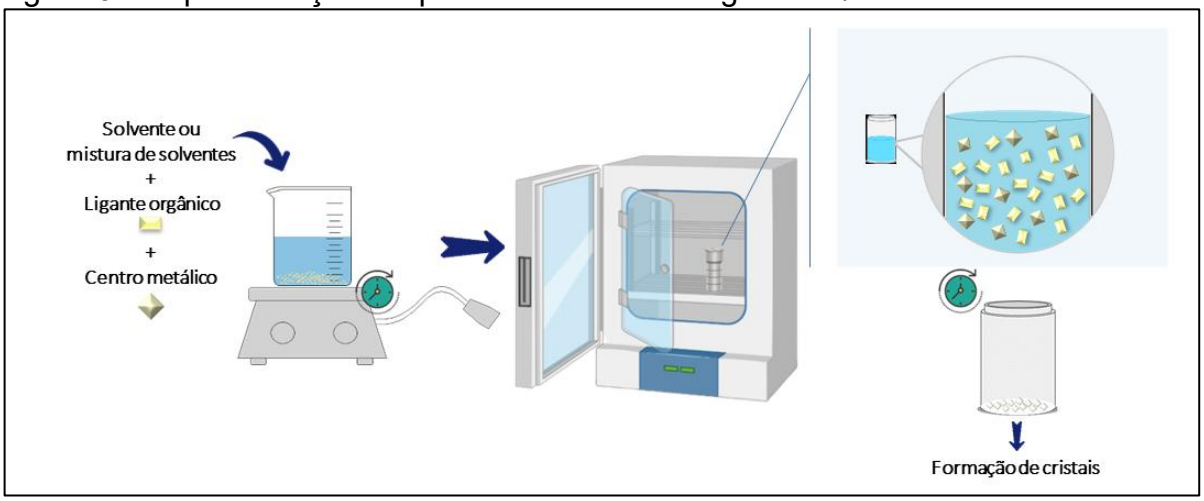
Para a obtenção dos sulfatos dos íons lantanídeo, foi realizada uma adaptação do procedimento descrito na literatura (Júnior, 2011), conforme a seguinte metodologia para o $Eu_2(SO_4)_3.XH_2O$: em um béquer, óxido de európio (III) (500 mg) foi suspenso em água destilada (20 mL) e a suspensão aquecida até 60 °C. Em seguida, foi adicionada quantidade estequiométrica de ácido sulfúrico concentrado (cerca de 1 mL) e a solução obtida foi evaporada por completo. O béquer foi reservado até que ele atingisse temperatura ambiente. Para a retirada do sólido branco obtido, foi adicionado éter etílico (10 mL), o produto foi filtrado à vácuo e seco em temperatura ambiente. Esse procedimento foi seguido para os demais íons lantanídeos, exceto para o sal $Tb_2(SO_4)_3.8H_2O$, o qual foi obtido comercialmente.

2.2.2 Procedimento experimental

Para a síntese das redes de coordenação foi utilizado o método hidro/solvotérmico. O método de síntese hidro/solvotérmico, pode envolver apenas água como solvente (hidrotérmico) ou uma mistura de solventes (solvotérmico) para a realização da reação. Essa metodologia trata de reações que ocorrem em um reator fechado, o qual sofre elevação de temperatura e pressão, com o auxílio de uma estufa de programação (Sun, 2005).

Tal metodologia pode ser descrita da seguinte forma: a reação é transferida para um copo de teflon, o qual é colocado dentro de um reator apropriado para ser usado em uma estufa de programação de rampa de temperatura de aquecimento/resfriamento (Figura 9). O processo hidro/solvotérmico é uma alternativa para a síntese de cristais, pois uma das barreiras encontradas na síntese de polímeros de coordenação é a solubilidade dos componentes orgânicos e inorgânicos (no método hidro/solvotérmico não é necessária que a solução esteja completamente solúvel ao ser colocada na estufa). Através dessa metodologia a elevação da temperatura dentro do reator de teflon melhora a solubilidade dos materiais de partida, bem como a obtenção de materiais cristalinos.

Figura 9 - Representação simplificada da metodologia hidro/solvotérmica



Fonte: Autor.

2.2.2.1 Síntese das redes de coordenação

Os testes sintéticos foram realizados em condições hidrotermal utilizando o sal sulfato dos íons lantanídeos e o ligante ácido 2,5-pirazinodicarboxílico (H_2-2,5-pzdc).

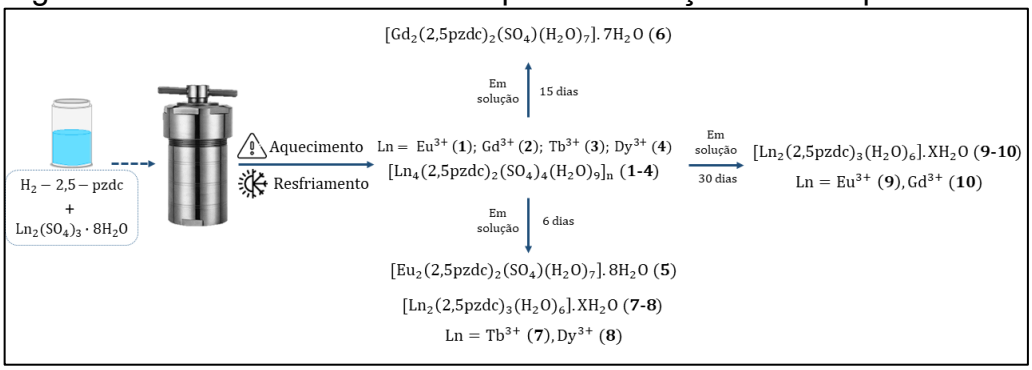
Em um béquer foram adicionados o ligante ácido (H_2-2,5-pzdc), o sal sulfato do íon lantanídeo $Ln_2(SO_4)_3.8H_2O$ e água, utilizando as seguintes quantidades:

1) Ligante:
a. H_2-2,5-pzdc → 20 mg; 0,10 mmol.
2) Reagentes:
a. $Eu_2(SO_4)_3.8H_2O$ → 72 mg; 0,10 mmol;
b. $Gd_2(SO_4)_3.8H_2O$ → 73 mg; 0,10 mmol;
c. $Tb_2(SO_4)_3.8H_2O$ → 73 mg; 0,10 mmol;
d. $Dy_2(SO_4)_3.8H_2O$ → 74 mg; 0,10 mmol.
3) Solvente:
a. H_2O → 15 mL.

O sistema foi deixado em agitação e, posteriormente foi colocado em um recipiente teflon e levado para a estufa com controle de temperatura em função do tempo, onde sofreu aquecimento até a temperatura de 185 °C, manteve essa temperatura por 96 horas e, durante 72 horas, passou por resfriamento até a temperatura de 20 °C. Foram obtidos cristais incolores, os quais foram avaliados em diferentes tempos de repouso em solução. Os produtos foram estudados nos seguintes tempos: 0 dias em solução (ou seja, estes foram filtrados imediatamente após o desligamento da estufa); 6 dias em solução; 11 dias em solução; 15 dias em solução e 30 dias em solução, conforme o esquema da Figura 10.

Os cristais obtidos, nos respectivos tempos de estudo, foram encaminhados para a difração de raios X por monocristal e resultados preliminares apontaram a obtenção de 10 estruturas inéditas (**1-10**), as quais tiveram influência da cinética de transição do íon sulfato dentro da estrutura.

Figura 10 - Procedimento sintético para a obtenção dos compostos **1-10**



Fonte: Autor.

2.2.3 Caracterização

Essa primeira vertente do trabalho encontra-se em desenvolvimento e a etapa atual ocupa-se da avaliação do comportamento desses compostos em solução, apoiando-se na técnica de difração de raios X por policristais.

2.2.3.1 Difração de raios X por monocristal

As coletas de dados de difração de raios X por monocristal foram realizadas na Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), a qual o grupo de pesquisa possui sólida colaboração, e no Laboratório Nacional de Luz Síncroton (LNLS).

Para os compostos **1-6** e **9-10**, as coletas foram feitas em um difratômetro Gemini-Oxford, com fonte de radiação MoKα (λ = 0,71073 Å), instalado no Laboratório de Cristalografia (LaCri) da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Para os compostos **7-8**, a coleta foi realizada empregando um difratômetro que utiliza luz síncrotron como fonte de raios-X monocromático, com detector de placa CCD, instalado na linha de luz IMX do Laboratório de Luz Síncrotron (LNLS).

2.2.3.2 Difração de raios X por policristais

As medidas de difração de raios X por policristais foram realizadas em difratômetro de modelo Ultima IV, Rigaku, pertencente ao Laboratório de Cristalografia da Universidade Federal de Alfenas (Unifal-MG), utilizando comprimento de onda CuKα (λ = 1,5418 Å), a uma tensão de 40 KV e corrente de 30 mA. Cabe salientar que

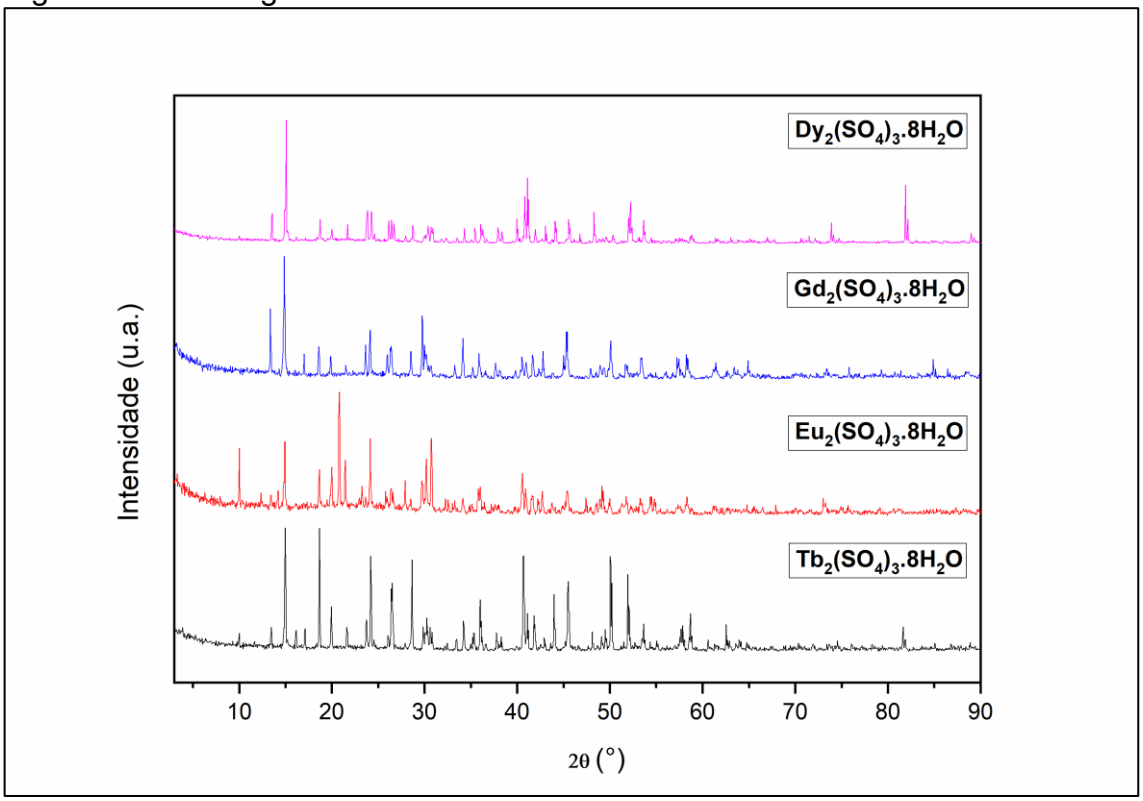
a condição de medida estabelecida para os ensaios foram: step-scan, com varredura angular em 2Θ, de 5° a 50°, passo 0.02°, 20 segundos/passo.

2.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

2.3.1 Sulfato dos íons lantanídeos [$Ln_2(SO_4)_3{\cdot}8(H_2O)$] (Ln = Eu^{3+}, Gd^{3+} e Dy^{3+})

Os sulfatos dos íons lantanídeo [$Ln_2(SO_4)_3{\cdot}8(H_2O)$] (Ln = Eu^{3+}, Gd^{3+} e Dy^{3+}) foram sintetizados, após adaptação do procedimento descrito na literatura (JÚNIOR, 2011), e caracterizados por difração de raios X por policristais, tendo o padrão de difração do sal [$Tb_2(SO_4)_3{\cdot}8(H_2O)$] (comercial) como o difratograma de referência. A Figura a seguir (Figura 11) apresenta os difratogramas experimentais dos compostos em questão. Por meio de sua análise, é possível inferir boa concordância entre os padrões de difração, o que indica o êxito na síntese dos compostos de partida da rota sintética de obtenção das redes de coordenação.

Figura 11 - Difratograma dos sulfatos dos íons lantanídeos



Fonte: Autor.

2.3.2 Redes de coordenação

Em condições hidrotermal, a reação entre $Ln_2(SO_4)_3.8H_2O$ [Ln = Eu^{3+}, Gd^{3+}, Tb^{3+} e Dy^{3+}] e o ligante ácido 2,5-pirazinodicarboxílico (H_2-2,5-pzdc), produziu cristais incolores, os quais foram avaliados em diferentes tempos de repouso em solução. Os produtos foram estudados nos seguintes tempos: 0 dia em solução (ou seja, filtrados após a finalização do tempo na estufa), 6 dias em solução, 15 dias em solução e 30 dias em solução.

Ao fim das análises, foram obtidas 10 estruturas inéditas, as quais tiveram influência da cinética de transição do íon sulfato dentro da estrutura. As estruturas obtidas foram:

a) $[Ln_4(pzdc)_2(SO_4)_4(H_2O)_9]$, sendo [Ln = Eu^{3+} (**1**), Gd^{3+} (**2**), Tb^{3+} (**3**) e Dy^{3+} (**4**)];
b) $[Ln_2(pzdc)_2(SO_4)(H_2O)_7]\cdot XH_2O$, sendo [[Ln = Eu^{3+} (**5**) e Gd^{3+} (**6**)];
c) $[Ln_2(pzdc)_3(H_2O)_6]\cdot XH_2O$, sendo [[Ln = Eu^{3+} (**7**), Gd^{3+} (**8**), Tb^{3+} (**9**) e Dy^{3+} (**10**)].

Cabe salientar que na primeira etapa do projeto, os compostos obtidos foram encaminhados para a difração de raios X por monocristal, para a elucidação das estruturas cristalinas. Logo, as fórmulas moleculares propostas acima correspondem aos resultados prévios desta etapa. Porém os dados da difração por monocristal ainda se encontram em fase de refinamento, portanto serão apenas introduzidos nesta sessão de resultados.

Em paralelo, com o objetivo de avaliar a pureza do *bulk* e o comportamento dos cristais nos diferentes tempos em solução, os compostos foram avaliados por difração de raios X por policristais, conforme a seguir.

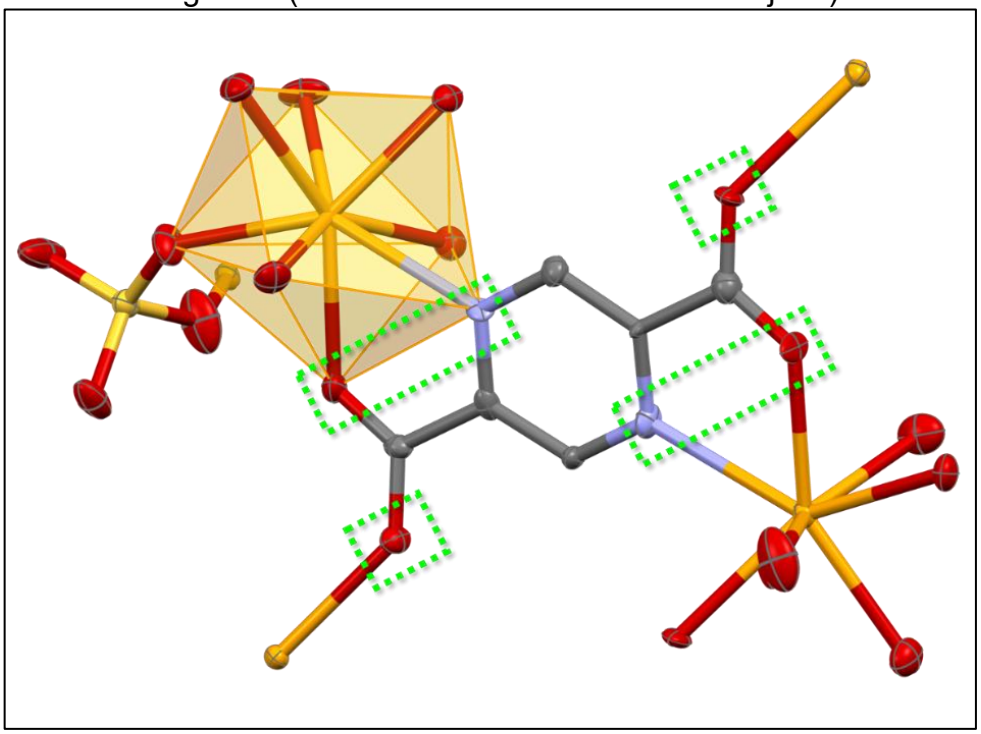
2.3.2.1 $Ln_4(pzdc)_2(SO_4)_4(H_2O)_9$ | Ln-sulfato

De acordo com os resultados preliminares fornecidos pela difração de raios X por monocristal, as unidades assimétricas de **1**-**4**, cujas estruturas chamaremos de Ln-sulfato, compreendem quatro íons Ln^{3+}, dois íons 2,5-$pzdc^{2-}$, quatro íons SO_4^{2-} e nove moléculas de água de coordenação. Os íons metálicos estão envoltos em uma geometria prisma trigonal distorcido (NC = 9), sendo coordenados de forma quelada e monodentada pelo ligante 2,5-$pzdc^{2-}$, coordenados de forma monodentada pelo íon

sulfato e apresentando as moléculas de água como ligantes terminais. O ligante 2,5-pirazinodicarboxílico atua como uma ponte entre os íons metálicos ao longo da direção [010], enquanto os íons sulfato atuam como ponte entre os íons metálicos ao longo da direção (-101), formando uma rede tridimensional e em forma de espinha de peixe.

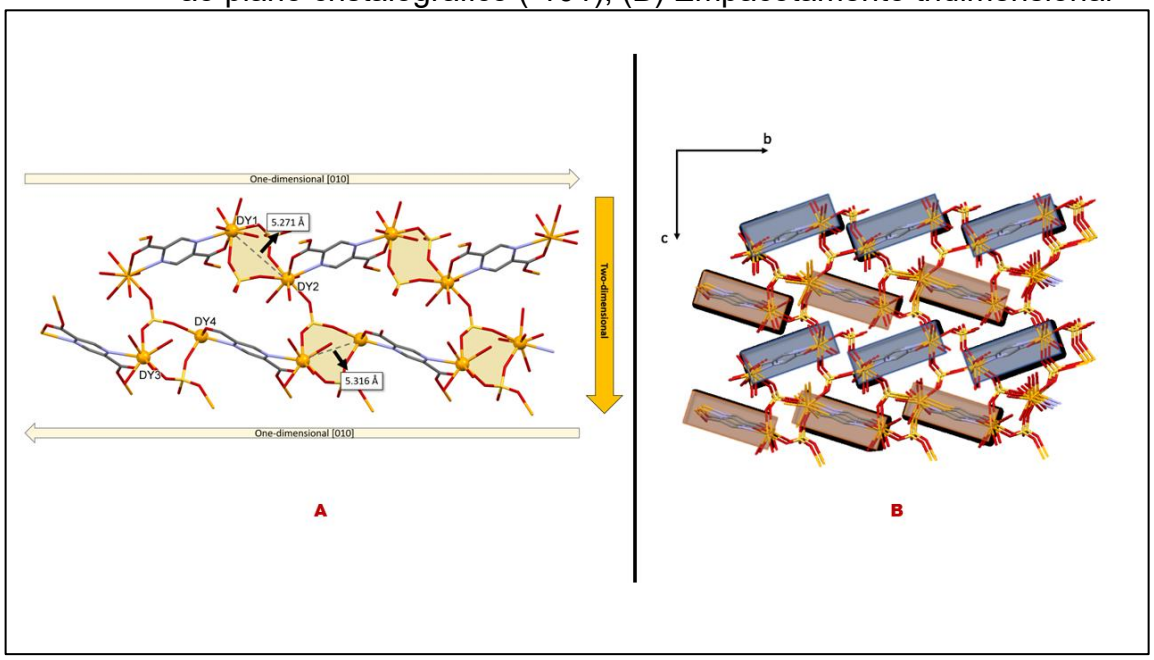
Tendo em vista que as estruturas do grupo de sulfato estão sendo consideradas isomorfas, a estrutura do composto **4** será utilizada como representativa dos demais. A Figura 12 apresenta um fragmento deste composto, ilustrando a geometria ao redor do centro metálico de Dy^{3+} e a Figura 13 ilustra o empacotamento e a arquitetura tridimensional descritos.

Figura 12 - Fragmento do composto **4**, mostrando a geometria ao redor do centro metálico (geometria prisma trigonal distorcido) e os respectivos modos de coordenação dos ligantes (destacados em caixa verde tracejada)



Fonte: Autor.

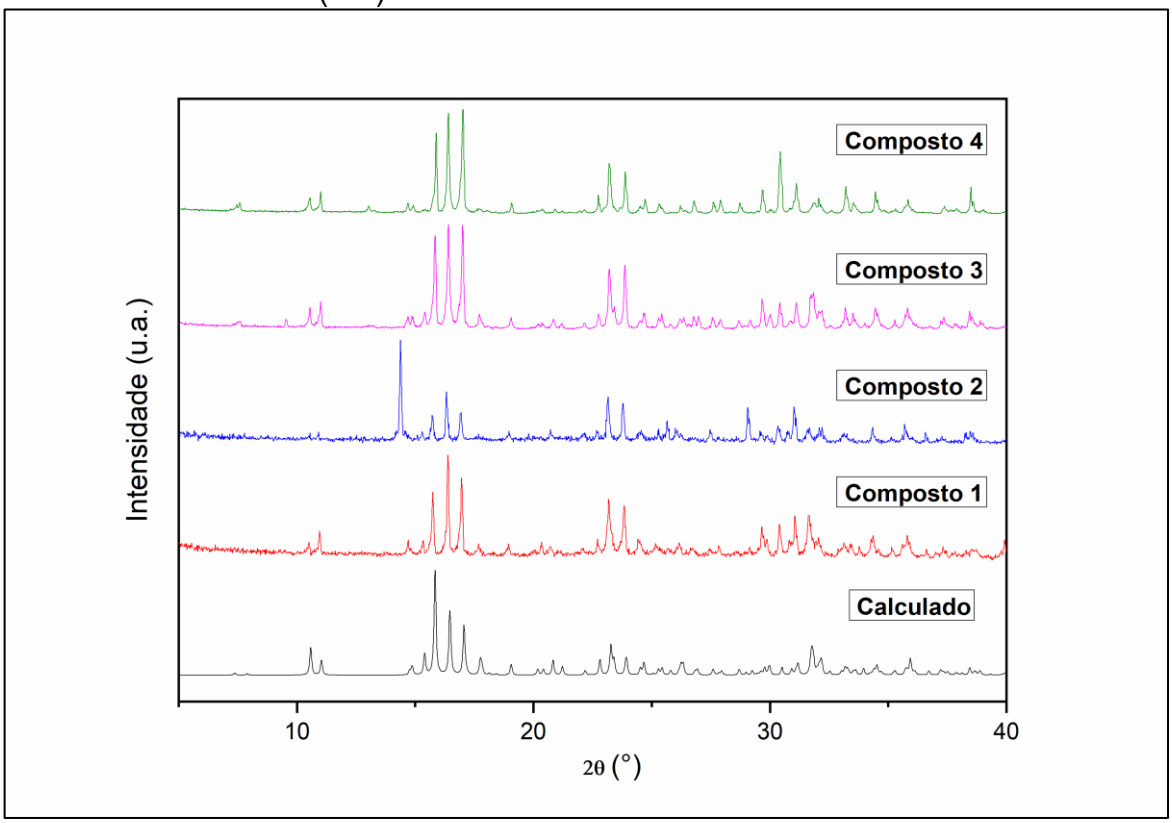
Figura 13 - (A) Construção dos Compostos **1-4** pela formação de cadeias 1D ao longo do plano [010], que se estendem para uma rede 2D paralela ao plano cristalográfico (-101); (B) Empacotamento tridimensional



Fonte: Autor.

Cabe salientar que as estruturas **1-4** apresentam a mesma composição química, exceto pelo íon metálico e cristalizam no mesmo grupo espacial (P1), com células unitárias e coordenadas atômicas muito semelhantes. Sendo assim, as estruturas **1-4**, como já mencionado, podem ser caracterizadas como isomorfas. Além disso, através dos dados fornecidos pela difração de raios X por policristais (Figura 14), é possível observar uma tendência de que os compostos possam ser isoestruturais, visto que há semelhança entre os padrões de difração.

Figura 14 - Difratograma de raios X por policristais dos compostos com presença de sulfato (**1-4**)



Fonte: Autor.

Os dados estão sendo tratados e revisados, com o objetivo de garantir a pureza do *bulk* e confirmar se os produtos são isoestruturais, visto que os resultados apresentados mostram alguns picos com deslocamento, em relação ao padrão esperado, o que pode significar alteração da esfera de coordenação.

2.3.2.2 $[Ln_2(pzdc)_2(SO_4)(H_2O)_7]\cdot XH_2O$ | Ln-semi sulfato

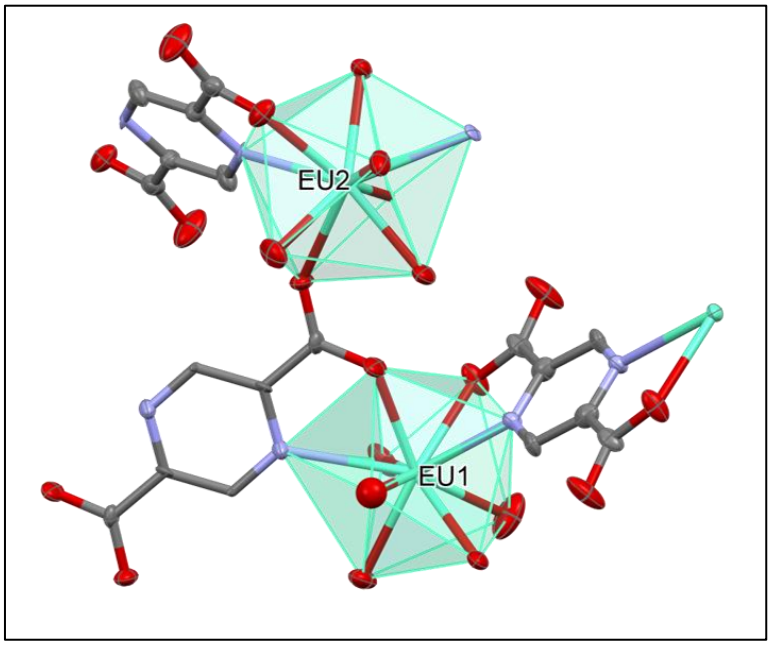
As unidades assimétricas de **5-6**, cujas estruturas chamaremos de Ln-semi sulfato, compreendem dois íons Ln^{3+}, quatro frações (metades) de íons $pzdc^{2-}$, um íon SO_4^{2-}, sete moléculas de água de coordenação e cinco moléculas de água de hidratação.

Os íons metálicos estão envoltos em uma geometria trigonal prismática biapicada (NC = 8), sendo coordenados de forma quelada e de forma monodentada pelo ligante $pzdc^{2-}$, monodentada pelos íons sulfato e apresentando as moléculas de água como ligantes terminais. Os ligantes 2,5-pirazinodicarboxilatos atuam como

ponte entre os íons metálicos, gerando uma rede bidimensional do tipo parede de tijolos paralela ao plano (101). Interessante verificar que, ao contrário da rede $[Ln_4(pzdc)_2(SO_4)_4(H_2O)_9]$, em que o íon sulfato atuava como ponte entre os íons metálicos, nesta rede em questão, os íons sulfato também atuam como ligantes terminais.

Utilizando o mesmo racional da série de compostos anterior, as estruturas do grupo semi-sulfato também estão sendo consideradas isomorfas. A estrutura do composto **5** será utilizada como exemplo representativo. A Figura 15 apresenta um fragmento deste composto, ilustrando a geometria ao redor do centro metálico de Eu^{3+}.

Figura 15 - Esfera de coordenação ao redor do centro metálico de Eu^{3+}

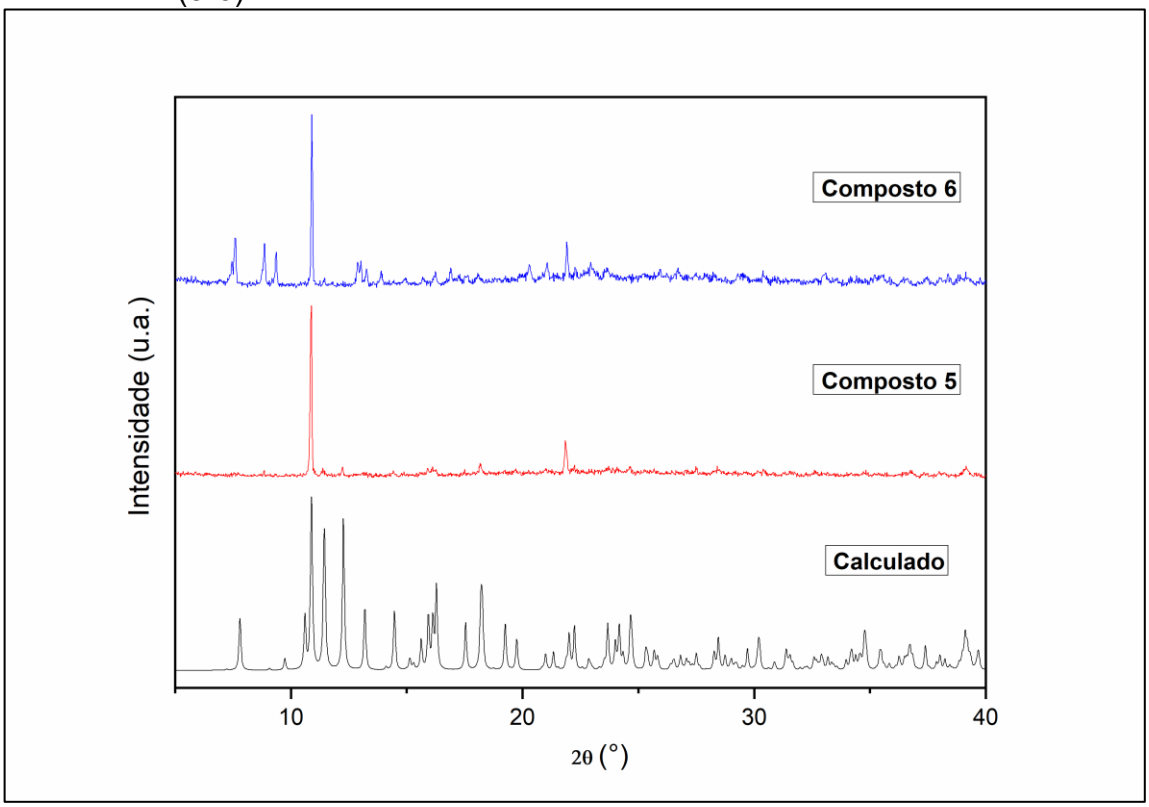


Fonte: Autor.

Cabe ressaltar que os compostos de Tb^{3+} e Dy^{3+} não passam por esta fase transitória de perda dos íons sulfato, uma vez que esta cinética de perda é mais rápida e os fatores estão sendo investigados.

Por fim, analisando os dados fornecidos pela difração de raios X por policristais (Figura 16), também é possível observar uma tendência de que os compostos venham a ser isoestruturais. Além da revisão dos dados, estratégias estão sendo adotadas com o objetivo de confirmar os resultados preliminares e melhorar os resultados da difração de raios X por policristais, por exemplo variação do tempo dos compostos em solução e avaliação da cinética presente nestes sistemas.

Figura 16 - Difratograma de raios X por policristais dos compostos semi-sulfato (**5-6**)



Fonte: Autor.

2.3.2.3 $[Ln_2(pzdc)_3(H_2O)_6]\cdot XH_2O$ | Ln-sem sulfato

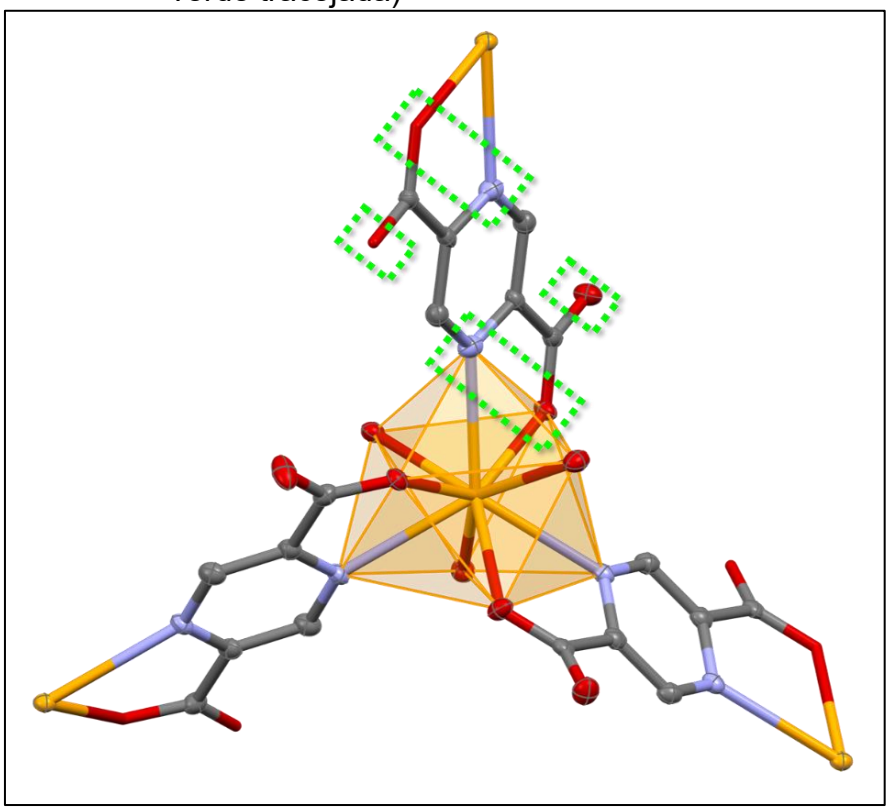
As unidades assimétricas de **7-10**, cujas estruturas chamaremos de Ln-sem sulfato, compreendem um íon Ln^{3+}, um íon $pzdc^{2-}$, três moléculas de água de coordenação e cinco moléculas de água de hidratação. Os íons metálicos estão envoltos em uma geometria trigonal prismática triapicada (NC = 9), sendo coordenados de forma quelada pelo ligante pzdc e apresentando as moléculas de água como ligantes terminais. Seis ligantes 2,5-pirazinodicarboxilato atuam como pontes entre seis íons metálicos, de modo a formar uma rede bidimensional do tipo favo de mel paralela ao plano (-101).

Todas as estruturas **7-10** apresentam a mesma composição química, exceto pelo íon metálico e cristalizam no mesmo grupo espacial (P-1), com células unitárias e coordenadas atômicas muito semelhantes, podendo ser caracterizadas como isomorfas.

Conforme as séries anteriores, as estruturas do grupo sem-sulfato também estão sendo consideradas isomorfas. A estrutura do composto **8** será utilizada como

modelo representativo. A Figura 17 apresenta um fragmento deste composto, ilustrando a geometria ao redor do centro metálico de Gd^{3+}.

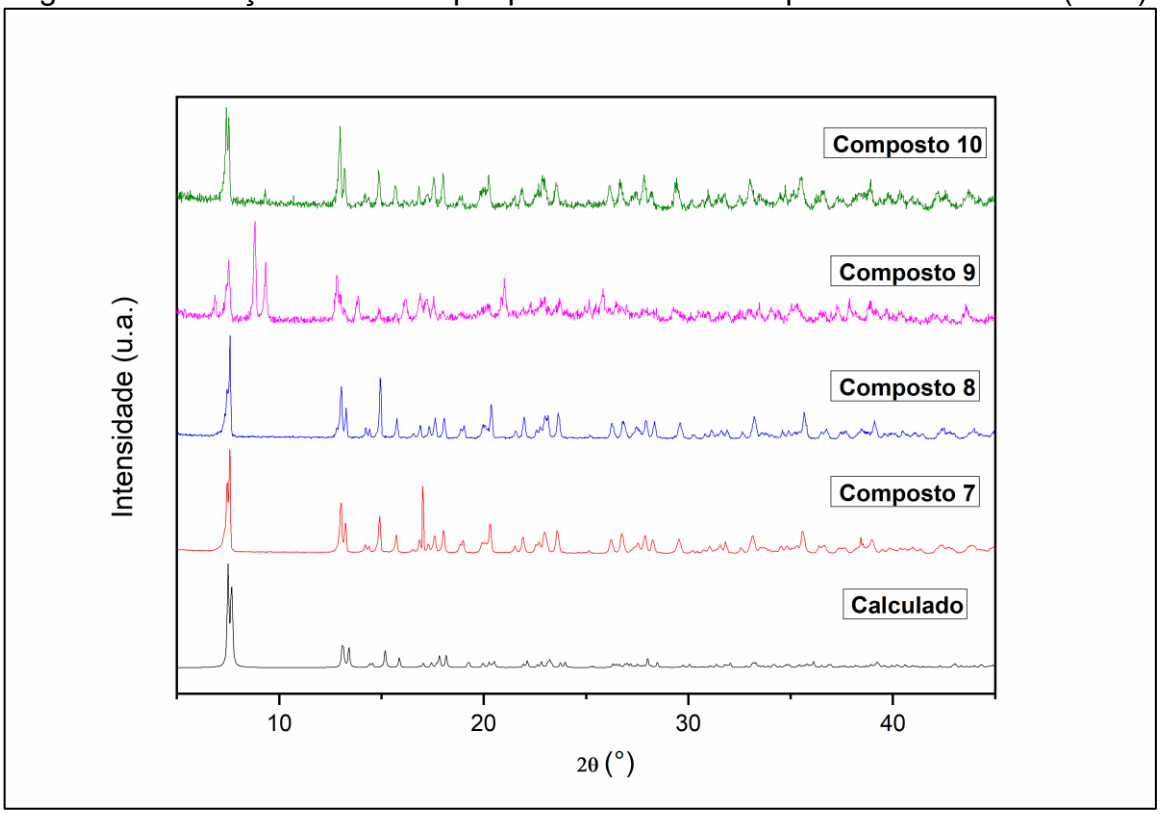
Figura 17 - Fragmento do composto **8** mostrando a geometria ao redor do centro metálico e os modos de coordenação dos ligantes (destacados em caixa verde tracejada)



Fonte: Autor.

Por fim, avaliando os dados fornecidos pela difração de raios X por policristais (Figura 18), também é possível observar a tendência de que os compostos possam ser isoestruturais. A pureza do *bulk* ainda está em fase de verificação considerando que os resultados apresentados evidenciam picos divergentes dos esperados, o que pode indicar impureza e/ou alteração da esfera de coordenação.

Figura 18 - Difração de raios X por policristais dos compostos sem-sulfato (**7-10**)



Fonte: Autor.

2.4 PERSPECTIVAS

Essa primeira vertente do trabalho de dissertação, possui como perspectivas, além dos pontos já mencionados da construção dos resultados (destaco o estudo da cinética e comportamento dos compostos em solução e a confirmação e finalização dos dados de difração), a caracterização do material através das técnicas de análise elementar (CHN), análises térmicas (TG/DTA) e espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV). E, considerando a real necessidade de sustentabilidade ambiental, como perspectiva adicional, temos o interesse da avaliação das redes tridimensionais porosas e estudo de sua capacidade de adsorção.

3 QUÍMICA DO BPCA

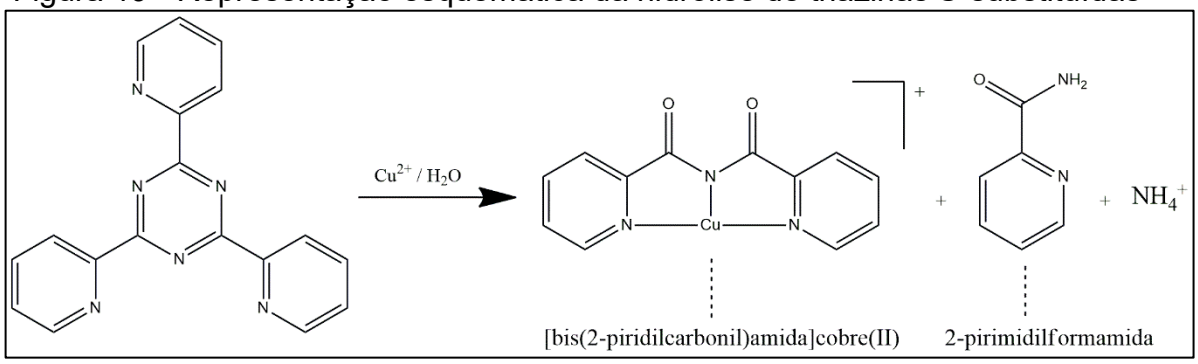
Na segunda vertente desse trabalho, foi realizada a síntese e caracterização de um novo polímero de coordenação heterobimetálico de fórmula molecular $\{[Na(H_2O)_2][Cu_2(bpca)_2(CO_3)(HCO_3)]\}_n$ [Hbpca = bis(2-piridilcarbonil)amida], o qual foi obtido através da fixação de dióxido de carbono aéreo pelo complexo pré-formado $[Cu(bpca)]^+$ em uma mistura básica de água/solvente DMSO (dimetilsulfóxido). Tal estudo foi publicado em 2023 na *New Journal of Chemistry (*https://doi.org/10.1039/D2NJ05268G) e recebeu destaque ocupando *inside front cover* da edição de sua publicação.

3.1 INTRODUÇÃO

Desde a primeira aparição de triazinas S-substituídas como 2,4,6-tris(2-piridil)-1,3,5-triazina (tpyt) e a 2,4,6-tris(2-pirimidil)-1,2,3-triazina (tpymt) por Case e Koft (Francis Case; Koft, 1950), a Química de Coordenação tem sido objeto de interesse, devido a presença do sistema π, o qual possibilita a estabilidade de estruturas supramoleculares, e também aos seus múltiplos sítios de coordenação e capacidade de atuarem como ligantes em ponte, devido a presença de fragmentos de terpiridina (tpyt e tpymt) e bipiridina (tpyt) (Abdi, 2014; Safin, 2015; Therrien, 2011).

Essa classe de compostos corresponde a moléculas muito estáveis, sendo necessárias condições drásticas para a ocorrência de hidrólise. Entretanto, nos anos 70, Lerner e Lippard observaram que sais de cobre (II) promoviam a hidrólise dessas triazinas, em condições brandas, resultando na formação dos seguintes produtos: 2-piridilformamida e [bis(2-piridilcarbonil)amida]cobre (II) [piridil (tpyt) e pirimidil (tpymt)] (Lener and Lippard, 1976) (Figura 19).

Figura 19 - Representação esquemática da hidrólise de triazinas S-substituídas



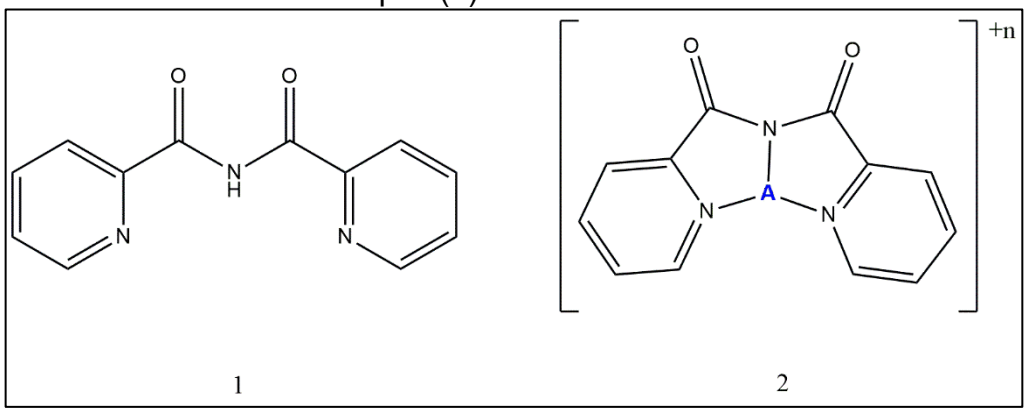
Fonte: Adaptação (Ribeiro, 2017).

Blocos construtores ou SBUs, referente à sigla em inglês *Secondary Building Units*, são formados pela união de íons metálicos e ligantes orgânicos e têm sido amplamente utilizados como precursores para a formação de novos complexos e polímeros de coordenação de diferentes dimensionalidades (Dantas Ramos, 2014; Kitagawa, 2004), em que o uso das espécies como $[Cu(bpca)]^+$ {[bis(2-piridilcarbonil)amida]cobre(II)} têm sido largamente mencionado na literatura como bloco construtor utilizado no preparo de compostos homo- e heteropolimetálicos (Dantas Ramos, 2014). Cabe ressaltar que a capacidade de suas carbonilas periféricas de agir como um ligante bidentado, além da possibilidade de coordenação ao metal pelo nitrogênio das piridinas, confere ao ligante Hbpca a oportunidade de desenvolver novos magnetos (Simões, 2013).

Através do mapeamento bibliográfico desse complexo $[Cu(bpca)]^+$, pode-se observar sua caracterização por difração de raios X por monocristal com diferentes ânions, em que a composição dos produtos é comumente monitorada pela razão molar cobre(II) : ligante triazina (Castro, 1991).

A estabilidade da espécie $[Cu(bpca)(H_2O)_2]^+$ em solução, juntamente com a fácil substituição das moléculas de água coordenadas por átomos doadores mais fortes, tornaram possível a sua utilização como base de Lewis e, devido seu potencial em atuar como ponte mono- ou poliatômica (ligantes orgânicos), torna-se comum a utilização do complexo como ligante. Dessa forma o uso das espécies $[M(bpca)_2]^{X+}$, onde M = Cu^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+} ou Ni^{2+}, tem sido largamente reportado na literatura como bloco construtor no preparo de compostos homo- (Vangdal, 2002) e heteropolimetálicos (Simões, 2013). O ligante livre e o complexo metálico contendo bpca estão indicados na Figura 20.

Figura 20 - Estrutura do ligante Hbpca (1) e do complexo metálico contendo o bpca (2)



Fonte: Adaptação (Vangdal, 2002).
Legenda: A = Cu^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+} ou Ni^{2+}.

A partir da perspectiva do desenvolvimento de novos polímero de coordenação utilizando o ligante Hbpca e considerando as características químicas do cátion $[Cu(bpca)(H_2O)_2]^+$, neste trabalho reportamos a utilização desse bloco construtor, em meio básico, havendo a captação de CO_2 do ar e formação de uma rede de coordenação de fórmula molecular $\{[Na(H_2O)_2][Cu_2(bpca)_2(CO_3)(HCO_3)]\}_n$, que incorporou ânions de carbonato e bicarbonato como ligantes.

3.1.1 Objetivos Específicos

De forma específica, a segunda vertente deste trabalho apresenta os seguintes objetivos:

a) Síntese do precursor [bis-(2-piridilcarbonil)-amida]cobre(II) $\{[Cu(bpca)]^+\}$, o qual atua como bloco construtor na formação da rede de coordenação;
b) Síntese da rede de coordenação;
c) Caracterização espectroscópica, estrutural e térmica, da rede de coordenação;

3.2 METODOLOGIA

3.2.1 Síntese do Precursor $[Cu(bpca)(H_2O)_2]\cdot NO_3\cdot 2H_2O$

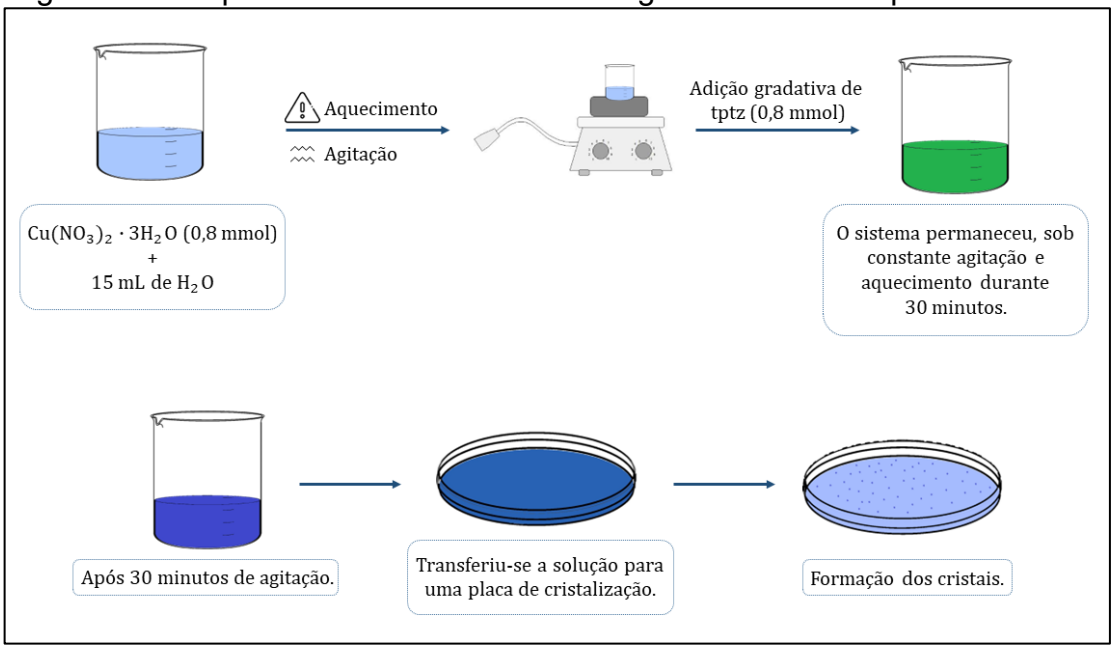
A síntese do precursor foi executada conforme metodologia reportada na literatura (Castro, 1991): em um béquer, solubilizou-se $Cu(NO_3)_2\cdot 3H_2O$ (0,8 mmol) em

água destilada (15 mL), a uma temperatura de 60 °C. Em seguida, manteve-se a solução sob agitação e aquecimento, e adicionou-se, aos poucos, o ligante tris(2-piridilcarbonil)1,3,5-triazina (tpyt) (0,8 mmol). Após a adição, observou-se uma mudança de coloração, de azul para verde escuro. Por fim, deixou-se a mistura sob constante agitação e aquecimento (60 °C), por durante 30 minutos.

Ao longo do tempo de agitação, foi possível observar a mudança gradativa de coloração indo do verde escuro para o azul escuro. Ao final desse tempo, a mistura foi filtrada e transferida para uma placa de petri, sendo mantida em temperatura ambiente até que ocorresse a formação dos cristais.

Após cerca de 10 dias, verificou-se a formação do produto cristalino, o qual foi filtrado e reservado. A Figura 21 ilustra o procedimento descrito.

Figura 21 - Esquema ilustrativo da metodologia de síntese do precursor



Fonte: Autor.

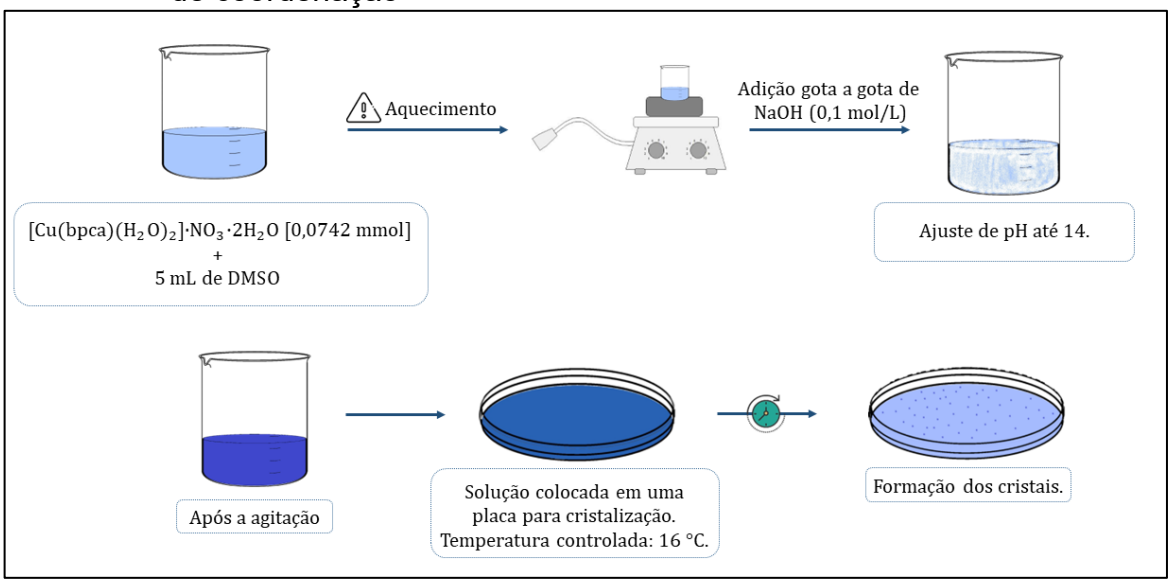
3.2.2 Síntese da rede de coordenação $\{[Na(H_2O)_2][Cu_2(bpca)_2(CO_3)(HCO_3)]\}_n$

A síntese da rede de coordenação foi executada conforme metodologia reportada na literatura (Da Silva, 2022): em um béquer, solubilizou-se o precursor $[Cu(bpca)(H_2O)_2]\cdot NO_3\cdot 2H_2O$ (0,0742 mmol) em dimetilsulfóxido (DMSO) (5 mL), sob a temperatura de 35 °C, durante 30 minutos. Em seguida, adicionou-se, gota a gota, solução aquosa de NaOH (0,1 mol/L) (4 mL), ajustando seu pH até 14.

Ao final desse tempo, a mistura foi filtrada e transferida para uma placa de petri, sendo mantida em temperatura controlada (16 °C), a fim de que a evaporação ocorresse mais lentamente, até a formação dos cristais.

Após cerca de 30 dias, verificou-se a formação do produto cristalino. A Figura 22 exemplifica a metodologia descrita.

Figura 22 – Esquema ilustrativo da metodologia de síntese para a obtenção da rede de coordenação



Fonte: Autor.

3.2.3 Caracterização

Para a caracterização dos compostos obtidos nesta segunda vertente do trabalho, foram utilizadas as seguintes técnicas: análise elementar (CHN), espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV), análise termogravimétrica (TG), análise térmica diferencial (DTA), difração de raios X por monocristal (DRXM) e difração de raios X por policristais (DRXP).

3.2.3.1 Espectroscopia Vibracional Na Região Do Infravermelho (IV)

As medidas de infravermelho foram realizadas utilizando o equipamento Nicolet iS50 FT-IR – Thermo Scientific, pertencente a Universidade Federal de Alfenas (Unifal-MG), pela técnica de refletância total atenuada (ATR – sigla inglesa para Attenuated total reflectance) na região do infravermelho de 400 a 4000 cm^{-1}, que compreende a

região dos grupos funcionais (região de maior número de onda) e impressão digital da molécula (região de menor número de onda).

3.2.3.2 Análise Térmica – Termogravimétrica (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

As curvas TG e DTA foram obtidas através do módulo de análise térmica simultâneo, utilizando uma termobalança (modelo EXSTAR SII TG/DTA 7000), pertencente a Universidade Federal de Alfenas (Unifal-MG), com intervalo de temperatura de 35 – 1100 °C, utilizando aproximadamente 10 mg de amostra, em um cadinho de alumina, com rampa de aquecimento de 10 °C/min e fluxo de nitrogênio (100 mL/min).

3.2.3.3 Difração De Raios X Por Monocristal (DRXM)

Os dados cristalográficos foram recolhidos em um difratômetro Oxford, modelo GEMINI-Ultra, com fonte de radiação MoKα (λ = 0,71073 Å), instalado no Laboratório de Cristalografia (LaCri) da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Para a coleta dos dados, refinamento estrutural e tratamento das informações foram utilizados, respectivamente, Bruker Instrument Service vV6.2.12, APEX3 e SAINT.

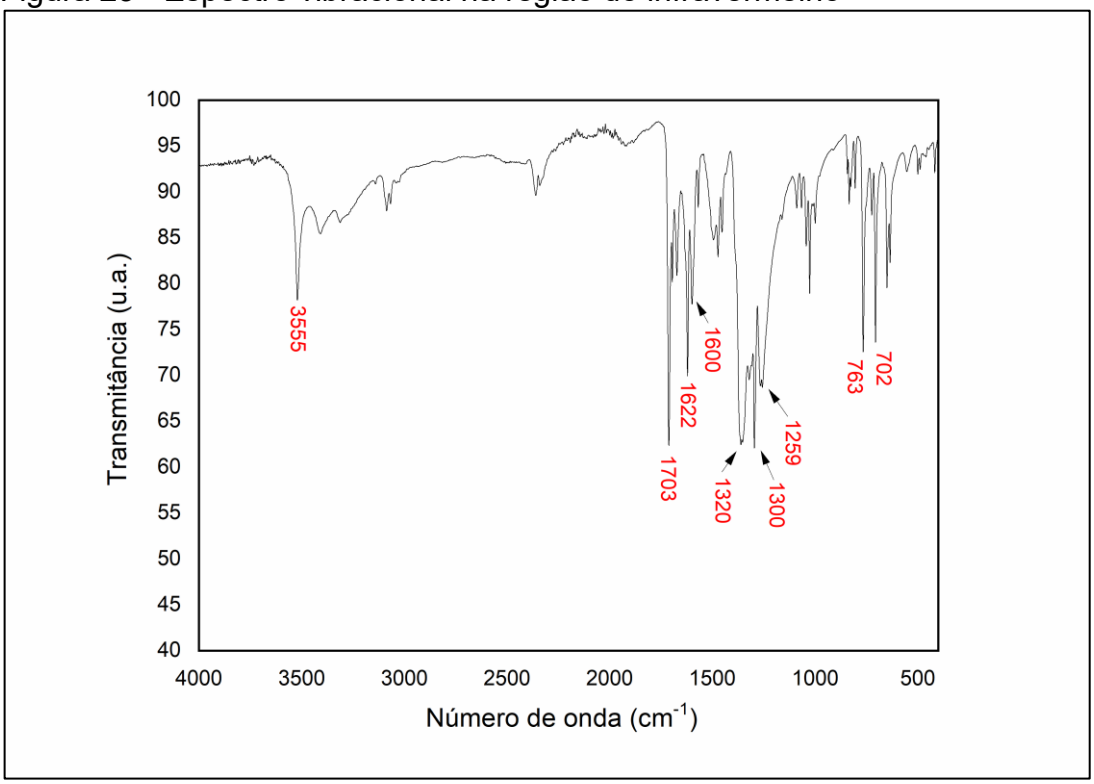
3.2.3.4 Difração De Raios X Por Policristais (DRXP)

As medidas de difração de raios X por policristais foram realizadas em difratômetro de modelo Ultima IV, Rigaku, instalado no Laboratório de Cristalografia da Universidade Federal de Alfenas (Unifal-MG), utilizando comprimento de onda CuKα (λ = 1,5418 Å), a uma tensão de 40 KV e corrente de 30 mA. Cabe salientar que a condição de medida estabelecida para os ensaios foram: modo contínuo, com varredura angular em 2Θ, com intervalo de 5° - 50°, ao passo de 0.05° e 5° por minuto.

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

a) Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV)

Figura 23 - Espectro vibracional na região do infravermelho

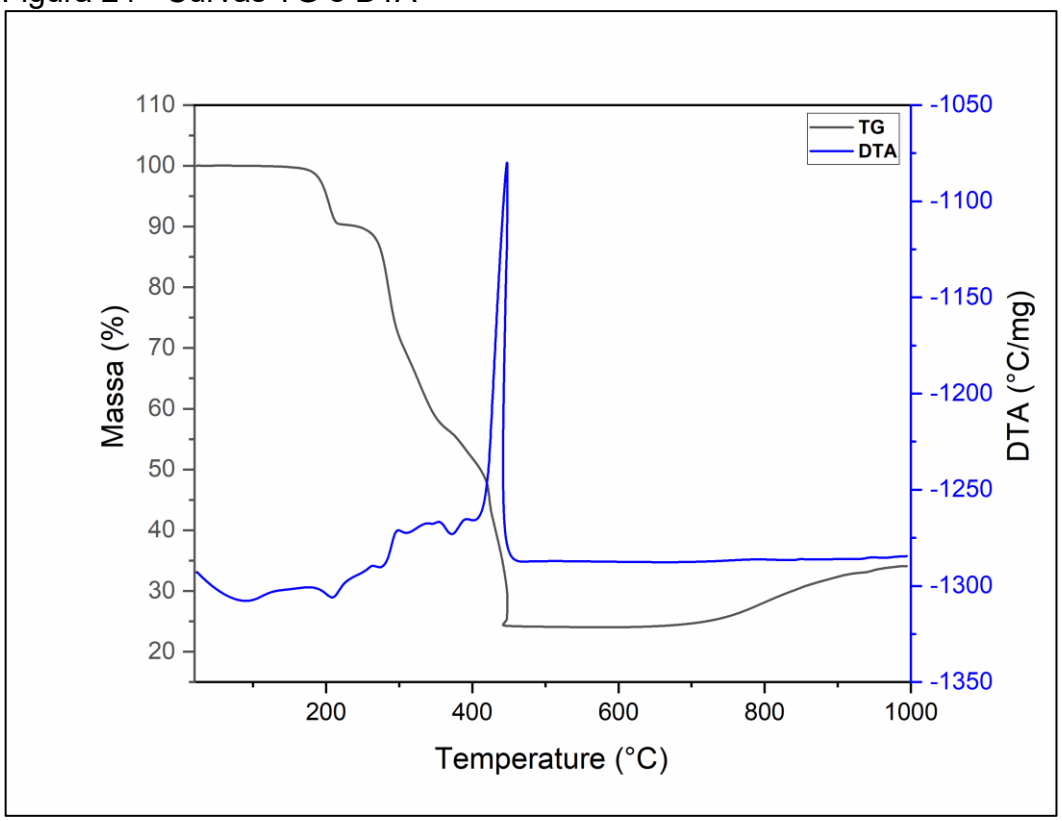


Fonte: Autor.

O espectro de infravermelho apresentado na Figura 23 para o composto sintetizado de fórmula molecular $\{[Na(H_2O)_2][Cu_2(bpca)_2(CO_3)(HCO_3)]\}_n$, apresenta uma banda de absorção de intensidade média em 3555 cm^{-1}, a qual pode ser atribuída ao estiramento O-H do ligante bicarbonato (Garand, 2010). As bandas que cobrem a faixa de 3500 – 3100 cm^{-1} podem ser atribuídas a presença de água associada à ligações de hidrogênio (Fujita, 1962). A banda intensa em 1703 cm^{-1} observada no espectro, pode ser atribuída ao estiramento υ(C=O) do grupo amida do ligante bpca, sendo de suma importância, por indicar a formação do ligante Hbpca = bis(2-piridilcarbonil)amida] (Ribeiro, 2017). Além disso, também podemos observar bandas características dos ligantes carbonato e bicarbonato, são elas: estiramento antissimétrico $\upsilon_{as}(COO^-)$ em 1673 cm^{-1} e estiramento simétrico $\upsilon_s(COO^-)$ em 1259 cm^{-1}, característicos do ligante bicarbonato, bem como o estiramento antissimétrico $\upsilon_{as}(COO^-)$ em 1622 e 1600 cm^{-1} e o estiramento simétrico $\upsilon_s(COO^-)$ em 1320 e 1300 cm^{-1}, característicos do ligante carbonato. E ainda, há presença de bandas em 763 e 702 cm^{-1} relativas à deformação angular [$\delta(COO^-)$] no plano do íon carbonato, característica do grupo (Fujita, 1962).

b) Análise térmica – termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTA)

Figura 24 - Curvas TG e DTA



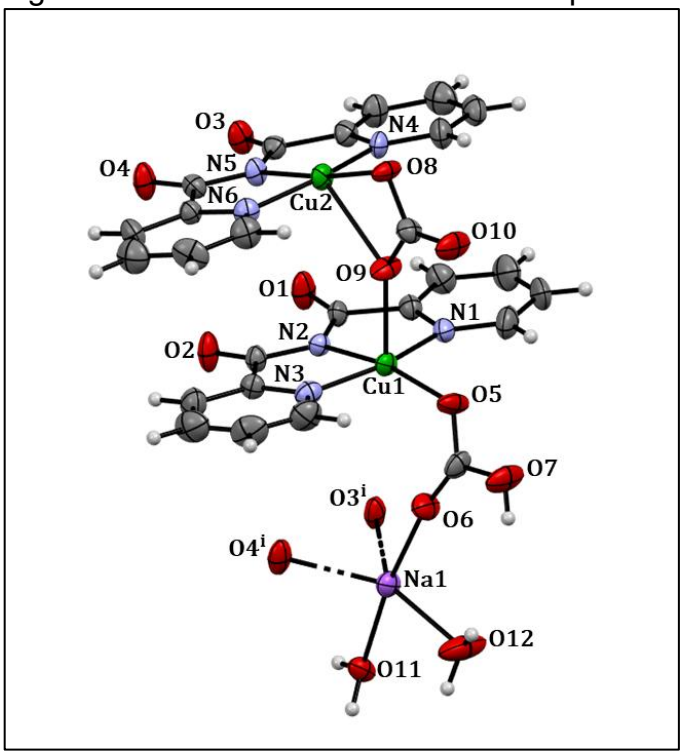
Fonte: Autor.

Através da avaliação das curvas TG/DTA apresentadas na Figura 24, é possível inferir que o composto é termicamente estável até 173 °C, ocorrendo a primeira perda de massa na faixa de temperatura de 173 – 223 °C, seguida de mais duas perdas de massa, que ocorrem entre 244 e 452 °C e correspondem a uma perda acentuada de 75,4 % de massa, a qual pode ser ligada ao colapso da estrutura, provavelmente associado à decomposição de dois ligantes bpca e a um resíduo sólido de $CuCO_3$ (calculado 75,8 %). Cabe salientar que esta perda acentuada de massa é acompanhada de um evento exotérmico (calculado 448 °C), que é evidenciado pela curva DTA. Após esses eventos, é possível observar decomposição lenta e liberação de CO_2 em temperaturas mais elevadas, sendo, portanto, inconclusiva a identificação do resíduo.

c) Difração de raios X por monocristal (DRXM)

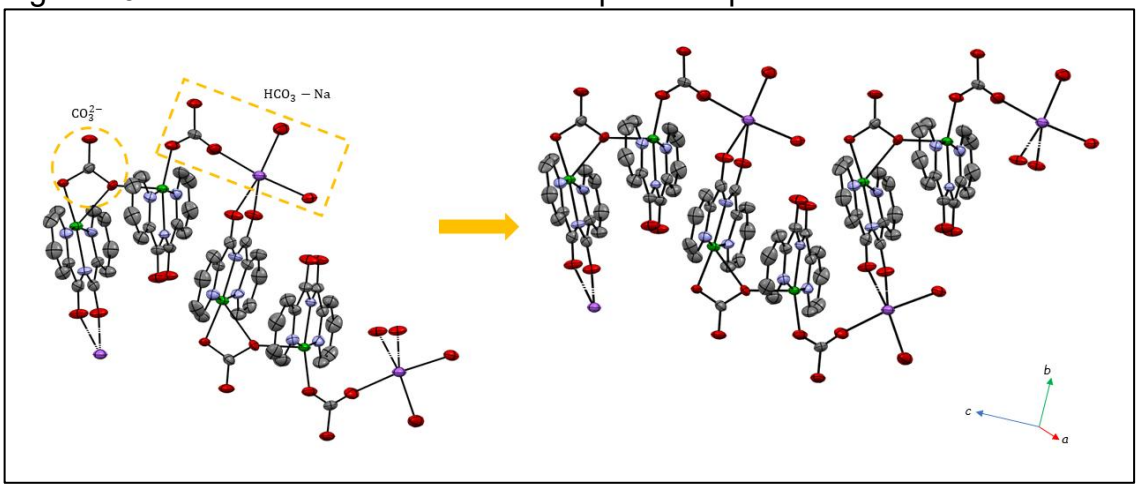
A estrutura cristalina do composto contendo o bloco construtor $[Cubpca]^{+}$, tem fórmula geral $\{[Na(H_2O)_2][Cu_2(bpca)_2(CO_3)(HCO_3)]\}_n$, e sua unidade assimétrica é composta por dois íons Cu^{2+} (Cu1 e Cu2), dois íons $bpca^{-}$ (bpca), um ânion CO_3^{2-}, um ânion HCO_3^{2-}, um cátion Na^{+} e duas moléculas de água de coordenação, como demonstrado na Figura 25. Além disso, é possível observar que, devido a atuação em ponte assumida pelos ligantes CO_3^{2-}, HCO_3^{-} e $bpca^{-}$, trata-se de uma estrutura em cadeia *zigzag*, que se estende ao longo do eixo cristalográfico *c*. Um dado interessante, ao que tudo indica, é que esta é a primeira estrutura cristalina de um composto de cobre (II), onde os íons CO_3^{2-} e HCO_3^{-} coexistem como ligantes (https://doi.org/10.1039/D2NJ05268G). Detalhes da cadeia unidimensional estão disponíveis na Figura 25 e os principais dados cristalográficos estão sumarizados na Tabela 1.

Figura 25 - Unidade assimétrica do composto



Fonte: (Da Silva, 2022).

Figura 26 - Estrutura de cadeia assumida pelo composto



Fonte: (Da Silva, 2022).

Tabela 1 - Principais dados cristalográficos obtidos para o composto sintetizado.

Fórmula Empírica	$C_{23}H_{21}Cu_2N_6NaO_{12}$
Massa molecular	759,56 g/mol
Temperatura	293(2) K
Comprimento de onda	0,71073 Å
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	*Cc*
Parâmetros de cela	a = 15,5439(9) Å
	b = 13,3273(6) Å
	c = 13,7634(7) Å
	β = 98,924(5)°
Volume	2816,7(3) $Å^3$
Z / Z'	4 / 1
Densidade calculada	1,791 Mg/m^3
Coeficiente de absorção	1,604 mm^{-1}

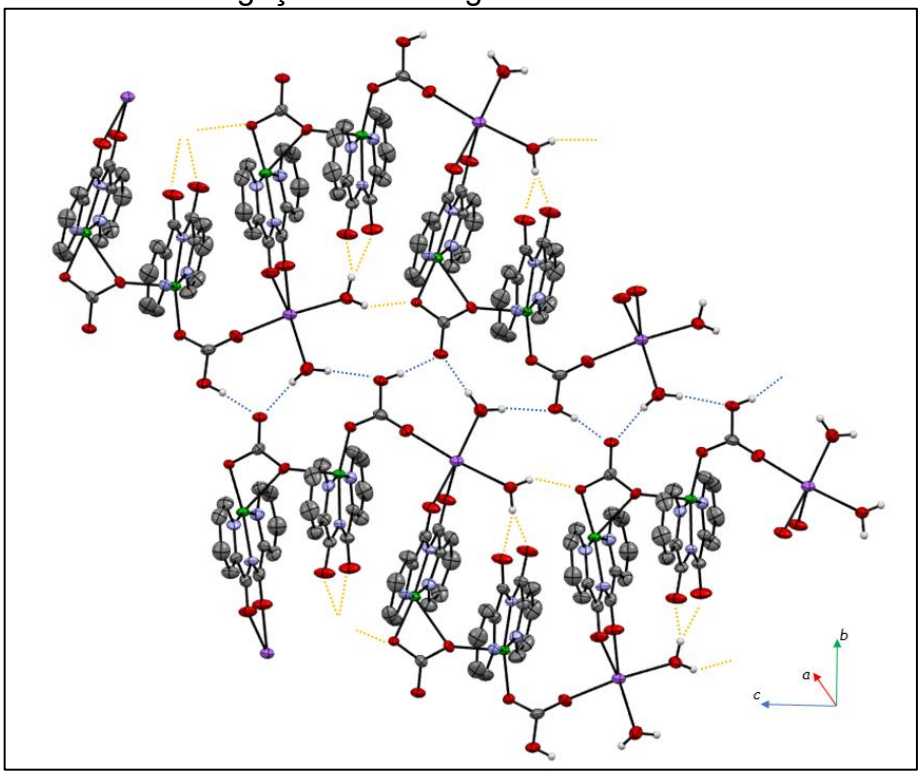
F(000)	1536
Reflexões coletadas / Reflexões independentes	11941 / 5326 [R(int) = 0.0563]
Número de parâmetros	424
Qualidade de ajuste (S)	1,106
Índices de discordância [I>2sigma(I)]	R1 = 0,0514, wR2 = 0,1132
Índices de discordância (todos os dados)	R1 = 0,0685, wR2 = 0,1281

Os íons Cu^{2+} (Cu1 e Cu2) apresentam número de coordenação igual a 5, envoltos por uma geometria de pirâmide de base quadrada, em ambiente ligeiramente distorcidos, com índice de trigonalidade (τ_5) 0,035 para o Cu1 e 0,177 Cu2. Vale lembrar que o índice de trigonalidade é um número que indica qual geometria um centro de coordenação possui para o caso de centros metálicos com número de coordenação igual a 5, indicando, quando o índice se encontra próximo de 0, que a geometria se aproxima da pirâmide de base quadrada, e quando o índice se encontra próximo de 1, que a geometria se aproxima da bipirâmide trigonal (Addison, 1984).

De acordo com a geometria apresentada e com os dados de comprimento de ligação, é possível inferir que os três átomos de nitrogênio, provenientes do ligante $bpca^-$ (Cu1) e um átomo de oxigênio, proveniente do ligante bicarbonato, ocupam as posições no plano equatorial; enquanto o outro arranjo de átomos de nitrogênio, provenientes do ligante $bpca^-$ (Cu2) e o átomo de oxigênio, proveniente do carbonato, ocupam os sítios axiais.

As moléculas de água de ambos os ânions CO_3^{2-} e HCO_3^- são responsáveis pela formação de uma rede supramolecular bidimensional através da formação de ligações de hidrogênio intra- e intermoleculares, que se estendem paralelamente ao plano cristalógrafo (100), como pode ser observado na Figura 27.

Figura 27 - Rede supramolecular bidimensional formada através de ligações de hidrogênio intra- e intermoleculares

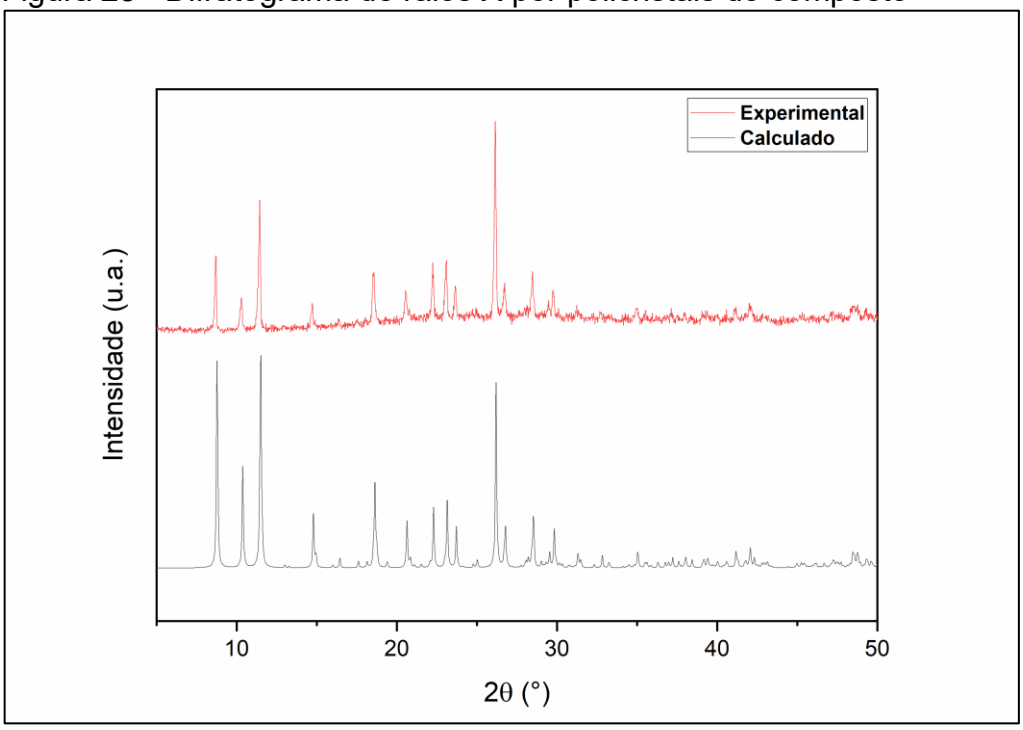


Fonte: (Da Silva, 2022).

d) Difração de raios X por policristais (DRXP)

A identidade e pureza do *bulk* do composto sintetizado foi confirmada através dos dados de difração de raios X por policristais, uma vez que comparando os padrões de difração calculado e experimental (Figura 28), podemos observar grande semelhança entre eles, com as reflexões de Bragg ocupando as mesmas posições.

Figura 28 - Difratograma de raios X por policristais do composto



Fonte: Autor.

3.4 CONCLUSÃO

Na segunda vertente do trabalho, foi relatada a síntese e caracterização de um novo polímero de coordenação heterobimetálico de fórmula molecular $\{[Na(H_2O)_2][Cu_2(bpca)_2(CO_3)(HCO_3)]\}_n$, o qual foi obtido por meio da fixação de CO_2 atmosférico, realizada pelo bloco construtor $[Cu(bpca)]^+$, em meio básico.

O produto obtido foi caracterizado por espectroscopia vibracional na região do infravermelho (para identificação dos grupos funcionais), análises térmicas TG/DTA (para avaliação da estabilidade térmica do composto), difração de raios X por monocristal (para elucidação estrutural) e difração de raios X por policristais (para análise da pureza do *bulk*, bem como identificação do produto obtido através da comparação entre os difratogramas calculado e experimental).

Através dos resultados descritos neste trabalho, pode-se concluir que o composto formado constitui uma cadeia *zigzag* heterobimetálica, que se estende através do eixo *c* cristalográfico, onde ânions de carbonato, bicarbonato e bpca atuam em ponte com alternância regular das unidades de $[Cu(bpca)]^+$ e um fragmento $[Na(H_2O)_2]^-$. Esta parte do trabalho está disponível em *New Journal of Chemistry*, 47, 1066–1075, 2022.

REFERÊNCIAS

LENER, E. I. and LIPPARD, S. J.. 2,4,6-Tris(2-pyrimidyl)-and 2,4,6-Tris(2-pyridyl)-1,3,5-triazines hydrolyze in the presente of Copper(II) to form a novel bis(aryl)carboximidato chelate complex. **Journal of the American Chemical Society**, Nova York, v. 98, p. 5397–5398, 1976.

ABDI, K. et al. Mono- and polynuclear copper(II) complexes based on 2,4,6-tris(2-pyridyl)- 1,3,5-triazine and its hydrolyzed form. **Inorganica Chimica Acta**, Viena, v. 416, p. 109–121, 2014.

ADDISON, A. W. et al. Synthesis, structure, and spectroscopic properties of copper(II) compounds containing nitrogen-sulphur donor ligands; the crystal and molecular structure of aqua[1,7-bis(N-methylbenzimidazol-2′;-yl)-2,6-dithiaheptane]copper(II) perchlorate. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, Burgos, v. 7, p. 1349–1356, 1984.

AGUIRRE-DÍAZ, L. M. et al. The Effect of Auxiliary Nitrogenated Linkers on the Design of New Cadmium-Based Coordination Polymers as Sensors for the Detection of Explosive Materials. **Chemistry - A European Journal**, [*S.l.*], v. 27, n. 16, p. 5298–5306, 2021.

AHMED, F.; DUTTA, B.; MIR, M. H. Electrically conductive 1D coordination polymers: Design strategies and controlling factors. **Dalton Transactions**, [*S.l.*], v. 50, n. 1, p. 29–38, 2021.

BATTEN, S. R. et al. Coordination polymers, metal-organic frameworks and the need for terminology guidelines. **CrystEngComm**, [*S.l.*], v. 14, n. 9, p. 3001–3004, 2012.

BATTEN, S. R. et al. Terminology of metal-organic frameworks and coordination polymers (IUPAC recommendations 2013). **Pure and Applied Chemistry**, [*S.l.*], v. 85, n. 8, p. 1715–1724, 2013.

BENESPERI, I.; SINGH, R.; FREITAG, M. Copper coordination complexes for energy-relevant applications. **Energies**, [*S.l.*], v. 13, n. 9, p. 1–19, 2020.

BU, F. X. et al. Coordination polymers for catalysis: Enhancement of catalytic activity through hierarchical structuring. **Chemical Communications**, v. 50, n. 62, p. 8543–8546, 2014.

BÜNZLI, J. C. G. Review: Lanthanide coordination chemistry: From old concepts to coordination polymers. **Journal of Coordination Chemistry**, [*S.l.*], v. 67, n. November, p. 3706–3733, 2014.

CASTRO, I. et al. Complex Formation between Squarate (c404'-) and Cu"L [L = 2,2'-bipyridyl, 2,2' : 6',2"-terpyridyl or bis(2-pyridyl-carbony1)amide anion (bpca)] in Dimethyl Sulphoxide Solution. Crystal Structure of [Cu(bpca).(H_20)(C_4O_4)]. **Dalton Transactions**, [*S.l.*], v. 3, p. 891-897, 1990.

CEPEDA, J. et al. Structure-directing effect of organic cations in the assembly of anionic In(III)/diazinedicarboxylate architectures. **Crystal Growth and Design**, [*S.l.*], v. 12, n. 3, p. 1501–1512, 2012.

CHEN, M. L. et al. Metal-Organic Frameworks with Double Channels for Rapid and Reversible Adsorption of 1,2-Ethylenediamine and Gases. **ACS Applied Materials and Interfaces**, [*S.l.*], v. 12, n. 1, p. 1412–1418, 2020.

CHI, H. B. et al. Cu(II) and Ni (II) coordination polymers: magnetic properties and protective activity on Parkinson disease. **Journal of Polymer Research**, [*S.l.*], v. 28, n. 7, p. 1–9, 2021.

COSTA, A. I. et al. Intensity and lifetime ratiometric luminescent thermometer based on a Tb(III) coordination polymer. **Dalton Transactions**, [*S.l.*], v. 53, n. 9, p. 3994-4004, 2024.

DA SILVA, R. M. R. et al. Carbon dioxide uptake by $[Cu(bpca)]^{+}$: synthesis, crystal structure, and magnetic properties of $\{[Na(H_2O)_2][Cu_2(bpca)_2(CO_3)(HCO_3)]\}n$ [Hbpca = bis(2-pyridylcarbonyl)amide]. **New Journal of Chemistry**, [*S.l.*], v. 47, n. 3, p. 1066–1075, 2022.

DANTAS RAMOS, A. L.; TANASE, S.; ROTHENBERG, G. Redes metalorgânicas e suas aplicaçõões em catálise. **Quimica Nova**, [*S.l.*], v. 37, n. 1, p. 123–133, 2014.

DE ALMEIDA, F. B.; DE ABREU, H. A.; DINIZ, R. Theoretical calculations of a porous coordination polymer formed by isonicotinylhydrazine, 1,4-benzenedicarboxylic and Co^{2+}: electronic properties, lithium doping, and H_2 adsorption studies. **Structural Chemistry**, [*S.l.*], v. 30, n. 6, p. 2369–2377, 2019.

DE CAMPOS, N. R. et al. Magneto-structural versatility of copper(ii)-3-phenylpropionate coordination polymers with N-donor coligands. **Dalton Transactions**, [*S.l.*], v. 45, n. 1, p. 172–189, 2015.

DE CAMPOS, N. R. et al. Building-up host-guest helicate motifs and chains: a magneto-structural study of new field-induced cobalt-based single-ion magnets. **Dalton Transactions**, [*S.l.*], v. 50, n. 31, p. 10707–10728, 2021.

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

ESCRIVÁ, J. M. Caminho. [*S.l.*], n. 1, p. 9, 1939.

FAN, L. et al. Luminescence sensing, electrochemical, and magenetic properties of 2D coordination polymers based on the mixed ligands: P -terphenyl-2,2″,5″,5‴-tetracarboxylate acid and 1,10-phenanthroline. **New Journal of Chemistry**, [*S.l.*], v. 43, n. 34, p. 13349–13356, 2019.

FRANCIS CASE, B. H.; KOFT, E. The Synthesis Of Certain Substituted 1,3,5-Triazines Containing The Ferroin Grouporg. Syntheses. **Journal of the American Chemical Society**, [*S.l.*], v. 81, p. 905-906, 1959.

FRANCO, C. H. DE J. Síntese e caracterização de polímeros de coordenação por Difração de raios X. [*S.l.*], p. 114, 2014.

FUJITA, J.; MARTELL, A. E.; NAKAMOTO, K. Infrared spectra of metal chelate compounds. VIII. Infrared spectra of Co(III) carbonato complexes. **The Journal of Chemical Physics**, [*S.l.*], v. 36, n. 2, p. 339–345, 1962.

G. R. DESIRAJU. Strength and linearity of C−H···O bonds in molecular crystals: a database study of some terminal alkynes. **Journal of the Chemical Society**. [*S.l.*], n. 454, p. 454–455, 1990.

GALAÇO, A. R. B. S.; LIMA, J. F.; SERRA, O. A. Os lantanídeos nas redes metalorgânicas: uma nova classe de materiais porosos. **Química Nova**, [*S.l.*], v. 41, n. 6, p. 678–690, 2018.

GARAND, E. et al. Infrared spectroscopy of hydrated bicarbonate anion clusters: HCO 3-(H2O)1-10. **Journal of the American Chemical Society**, [*S.l.*], v. 132, n. 2, p. 849–856, 20 jan. 2010.

GE, Y. et al. A luminescent metal-organic framework with helical SBUs for highly effective detection of Fe^{3+} ions. **Inorganic Chemistry Communications**, [*S.l.*], v. 93, p. 52–55, 2018.

GOMEZ, G. E. et al. Luminescent lanthanide metal organic frameworks as chemosensing platforms towards agrochemicals and cations. **Sensors (Switzerland)**, [*S.l.*], v. 19, n. 5, 2019.

GRANCHA, T. et al. Oxamato-based coordination polymers: Recent advances in multifunctional magnetic materials. **Chemical Communications**, [*S.l.*], v. 50, n. 57, p. 7569–7585, 2014.

GULATI, A.; KAKKAR, R. DFT studies on storage and adsorption capacities of gases on MOFs. **Physical Sciences Reviews**, [*S.l.*], v. 3, n. 8, p. 1–18, 2019.

JÚNIOR, F. A. S. Síntese e propriedades fotoluminescentes de complexos bis-dicetonatos de íons lantanídeos trivalentes com ligantes fosfinóxidos. [*S.l.*], p. 124–125, 2011.

KHAN, S. et al. Synthesis, characterization and applications of schiff base chemosensor for determination of Cu^{2+} ions. **Journal of Saudi Chemical Society**, [*S.l.*], v. 26, n. 4, 2022.

KITAGAWA, S.; KITAURA, R.; NORO, S. I. Functional porous coordination polymers. **Angewandte Chemie - International Edition**, [*S.l.*], v. 43, n. 18, p. 2334–2375, 2004.

KURMOO, M. Magnetic metal–organic frameworks. **Chemical Society Reviews**, [*S.l.*], v. 38, n. 5, p. 1353–1379, 2009.

LEHN, J.-M. Supramolecular Chemistry. Concepts and perspectives. **Wiley**, [*S.l.*], p. 1995, 1995.

LI, Z. et al. Synthesis, structure, and luminescent and magnetic properties of novel lanthanide metal-organic frameworks with zeolite-like topology. **Inorganic Chemistry**, [*S.l.*], v. 46, n. 13, p. 5174–5178, 2007.

LIU, F. Q. et al. Studies on two coordination polymers $[M(\mu_4\text{-pz25dc})]_n$ (M = Cd or Zn, pz25dc = pyrazine-2,5-dicarboxylato) with three-dimensional pillared-layer three-nodal framework: Synthesis, structural characterization, strong optical non-linearities and optical limiti. **Journal of Organometallic Chemistry**, [*S.l.*], v. 694, n. 22, p. 3653–3659, 2009.

LÓPEZ-MOLINO, J.; AMO-OCHOA, P. Gas Sensors Based on Copper-Containing Metal-Organic Frameworks, Coordination Polymers, and Complexes. **ChemPlusChem**, [*S.l.*], v. 85, n. 7, p. 1564–1579, 2020.

MA, Z. J. et al. Syntheses, structures and properties of a series of heterometallic-organic frameworks based on pyridinedicarboxylic acids. **Journal of Solid State Chemistry**, [*S.l.*], v. 285, p. 121-248, 2020.

MAHMOUD, M. E. et al. Lanthanides based metal organic frameworks for luminescence sensing of toxic metal ions. **Journal of Solid State Chemistry**, [*S.l.*], v. 281, p. 121031, 2020.

MAI, Z.; LIU, D. Synthesis and Applications of Isoreticular Metal-Organic Frameworks IRMOFs-n (n = 1, 3, 6, 8). **Crystal Growth and Design**, [*S.l.*], v. 19, n. 12, p. 7439–7462, 2019.

MARINHO, M. V. et al. Photoluminescent and Slow Magnetic Relaxation Studies on Lanthanide(III)-2,5-pyrazinedicarboxylate Frameworks. **Inorganic Chemistry**, [*S.l.*], v. 56, n. 4, p. 2108–2123, 2017.

MARINHO, M. V. et al. Photoluminescent and Slow Magnetic Relaxation Studies on Lanthanide(III)-2,5-pyrazinedicarboxylate Frameworks. **Inorganic Chemistry**, [*S.l.*], v. 56, n. 4, p. 2108–2123, 2017.

MASOOMI, M. Y. et al. Mixed-Metal MOFs: Unique Opportunities in Metal–Organic Framework (MOF) Functionality and Design. **Angewandte Chemie - International Edition**, [*S.l.*], v. 58, n. 43, p. 15188–15205, 2019.

MEDINA-VELAZQUEZ, D. Y. et al. An alkaline one-pot reaction to synthesize luminescent Eu-BTC MOF nanorods, highly pure and water-insoluble, under room conditions. **Journal of Nanoparticle Research**, [*S.l.*], v. 18, n. 12, 2016.

MIESSLER, G. L.; FISCHER, P. J.; TARR, D. A. **Química inorgânica básica**.

MONTEIRO, K. S. H. J. Propriedades fotofísicas de complexos de íons lantanídeos no estado sólido e em solução aquosa: imagiamento e atividade citotóxicaTese de doutorado. Instituto de química. Universidade Estadual de Campinas- Campinas.

MORENO-ALCÁNTAR, G.; CASINI, A. Bioinorganic supramolecular coordination complexes and their biomedical applications. **FEBS Letters**, [*S.l.*], v. 597, n. 1, p. 191–202, 2023.

MOROZOV, I. V.; SEREZHKIN, V. N.; TROYANOV, S. I. Modes of coordination and stereochemistry of nitrate groups in organic and organometallic nitrates. **Russian Chemical Bulletin**, [*S.l.*], v. 58, n. 12, p. 2407–2417, 2009.

MUKHERJEE, S. et al. Green Synthesis of Self Assembled Nanospherical Dysprosium MOFs: Selective and Efficient Detection of Picric Acid in Aqueous and Gas Phase. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, [*S.l.*], v. 7, n. 1, p. 819–830, 2019.

OYARZABAL, I. et al. Exploring the slow magnetic relaxation of a family of photoluminescent 3d lanthanide–organic frameworks based on dicarboxylate ligands. **Magnetochemistry**, [*S.l.*], v. 7, n. 3, 2021.

PEARSON, R. G. Hard and Soft Acids and Bases. **Journal of the American Chemical Society**, [*S.l.*], v. 85, n. 22, p. 3533–3539, 1963.

REINEKE, T. M. et al. A Microporous Lanthanide-Organic Framework. **Angew Chem Int Ed Engl**, [*S.l.*], v. 38, p. 2590-2594, 1999.

RIBEIRO, E. O. et al. Study of the complex formation between the [Cu(bpca)]+ secondary building unit and the aromatic N donors 2,3,5,6-tetra(2-pyridyl)pyrazine (tppz) and 1,3-bis(4-pyridyl)propane (bpp). [*S.l.*], 19, n. 36, p. 5460–5472, 2017.

SAFIN, D. A.; FROST, J. M.; MURUGESU, M. The renaissance of 2,4,6-tris(2-pyrimidyl)-1,3,5-triazine (TPymT) coordination chemistry. **Dalton Transactions**, [*S.l.*], v. 47, 2015.

SHARMA, J. et al. Applications of coordination compounds having Schiff bases: A review. **AIP Conference Proceedings**, [*S.l.*], v. 2142, 2019.

SHI, Y. S. et al. Three water-stable luminescent two-dimensional CdII-based coordination polymers as sensors for highly sensitive and selective detection of Cr2O72-and CrO42-anions. **CrystEngComm**, [*S.l.*], v. 22, n. 29, p. 4875–4886, 2020.

SILVA, M. A. et al. A new photoluminescent terbium(III) coordination network constructed from 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid: Synthesis, structural characterization and application as a potential marker for gunshot residues. **Inorganica Chimica Acta**, [*S.l.*], v. 495, p. 118-967, 2019.

SIMÕES, T. R. G. et al. Copper(II) assembling with bis(2-pyridylcarbonyl)amidate and N,N′-2,2-phenylenebis(oxamate). **Dalton Transactions**, [*S.l.*], v. 42, n. 16, p. 5778–5795, 2013.

SUN, D. et al. Synthesis, characterization, and photoluminescence of isostructural Mn, Co, and Zn MOFs having a diamondoid structure with large tetrahedral cages and high thermal stability. **Chemical Communications**, [*S.l.*], v. 21, p. 2663–2665, 2005.

THERRIEN, B. Coordination chemistry of 2,4,6-tri(pyridyl)-1,3,5-triazine ligands. **Journal of Organometallic Chemistry**, 2011.

TOMA, H. E. Alfred Werner e heinrich rheinboldt: Genealogia e legado científico. **Quimica Nova**, [*S.l.*], v. 37, p. 574–581, 2014.

TORRES, J.; KREMER, C. Coordination chemistry of lanthanide ions with X-(CH2-COO-)2 (X = O, NH, S) ligands: The leading role of X as carboxylate-connecting group. **Coordination Chemistry Reviews**, [*S.l.*], v. 494, p. 215347, 2023.

VANGDAL, B. et al. Syntheses, crystal structures and magnetic properties of copper(II) dicyanamide complexes; dinuclear, chain and ladder compounds. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, [*S.l.*], v. 4, p. 566–574, 2002.

WANG, S. et al. Dual-Functional Ln-OFs for Efficient Luminescence Sensing and Photoreduction of Cr(VI) without Additional Photosensitizers and Cocatalysts. **Crystal Growth and Design**, [*S.l.*], v. 23, n. 6, p. 4115–4129, 2023.

WANG, Y. et al. Synthesis of La and Ce modified X zeolite from rice husk ash for carbon dioxide capture. **Journal of Materials Research and Technology**, [*S.l.*], v. 9, n. 3, p. 4368–4378, 2020.

YAN, B. Luminescence response mode and chemical sensing mechanism for lanthanide-functionalized metal-organic framework hybrids. **Inorganic Chemistry Frontiers**, [*S.l.*], v. 8, n. 1, p. 201–233, 2021.

YIN, X.; LI, S.; LIAO, B. Water-stable Ln-exclusive metal-organic framework for highly selective sensing of Fe^{3+} ions. **Dyes and Pigments**, [*S.l.*], v. 174, p. 108-235, 2020.

YUAN, S. et al. Stable Metal–Organic Frameworks: Design, Synthesis, and Applications. **Advanced Materials**, [*S.l.*], v. 30, n. 37, p. 1–35, 2018.

ZAREBA, J. K.; NYK, M.; SAMOĆ, M. Nonlinear optical pigments. Two-photon absorption in crosslinked conjugated polymers and prospects for remote nonlinear optical thermometry. **Polymers**, [*S.l.*], v. 12, n. 8, p. 1–21, 2020.

ZHOU, S. et al. Ultrasensitive Point-of-Care Test for Tumor Marker in Human Saliva Based on Luminescence-Amplification Strategy of Lanthanide Nanoprobes. **Advanced Science**, [*S.l.*], v. 8, n. 5, p. 1–7, 2021.