

## Síntese e caracterização de microcristais de soluções precursoras de redes gadolínio-orgânicas dopadas com $\text{Eu}^{3+}$

Alanis Joanna Silva Melo, Jakson Ney Costa Reis  & Jarley Fagner Silva do Nascimento 

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte, Rua das Margaridas 300, Conjunto COHAB 59500-000, Macau, Rio Grande do Norte, Brasil. E-mail: [jakson.reis@ifrn.edu.br](mailto:jakson.reis@ifrn.edu.br), [jarley.nascimento@ifrn.edu.br](mailto:jarley.nascimento@ifrn.edu.br)

Melo A.J.S., Reis J.N.C. & Nascimento J.F.S. (2022) Síntese e caracterização de microcristais de soluções precursoras de redes gadolínio-orgânicas dopadas com  $\text{Eu}^{3+}$ . *Pesquisa e Ensino em Ciências Exatas e da Natureza*, 6: e1861. <http://dx.doi.org/10.29215/pecen.v6i0.1861>

**Editor acadêmico:** Guilherme Leocárdio Lucena dos Santos. **Recebido:** 08 fevereiro 2022. **Aceito:** 03 abril 2022. **Publicado:** 13 abril 2022.

**Resumo:** As redes metalorgânicas (MOF's – do inglês *Metal-Organic Frameworks*) são híbridos, normalmente cristalinos, constituídos por espécies metálicas ou *clusters*, conectados por ligantes orgânicos politópicos de forma contínua e repetitiva, originando estruturas bi ou tridimensionais. Reportou-se neste trabalho, uma síntese de baixo custo e com eficiência de tempo na obtenção de soluções precursoras (SP\_Gd/Eu-MOF) de MOFs contendo íons lantanídeos (*Lanthanide-organic framework* - LOFs), utilizando como ligante o ácido tereftálico e os nitratos obtidos *in situ* contendo os íons  $\text{Gd}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$ . A caracterização dos microcristais formados nas soluções, foi acelerado pela adição de etanol que atuou como agente precipitante, resultando num rendimento de 49% para o processo. Os microcristais obtidos, foram caracterizados a partir da análise de difração de raios-X (DRX) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR). Existem relatos na literatura, de estruturas com características similares as obtidas nesse trabalho, no entanto essas foram obtidas a partir de sínteses hidro(solvo)térmica em temperaturas em torno de 120°C e tempo de 3 a 7 dias. As SP\_GD/Eu-MOF, por possuírem microcristais de LOFs na sua composição, apresentam elevado potencial para atuar como tintas luminescentes em processos de anti-falsificação e serão testadas em trabalhos futuros.

**Palavras chave:** MOFs, LOFs, lantanídeos, híbrido.

### Synthesis and characterization of microcrystals from precursor solutions of gadolinium-organic frameworks doped with $\text{Eu}^{3+}$

**Abstract:** Metal-organic frameworks (MOF's) are hybrids, usually crystalline, made up of metallic species or clusters, connected by polytopic organic ligands in a continuous and repetitive manner, originating bi or three-dimensional structures. In this work, a low cost and time-efficient synthesis was reported in obtaining precursor solutions (SP\_Gd/Eu-MOF) of MOFs containing lanthanide ions (Lanthanide-organic framework - LOFs), using terephthalic acid and nitrates obtained *in situ* containing the  $\text{Gd}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  ions. The characterization of the microcrystals formed in the solutions, was accelerated by the addition of ethanol that acted as a precipitating agent, resulting in a 49% yield for the process. The obtained microcrystals were characterized from the analysis of X-ray diffraction (XRD) and infrared spectroscopy with Fourier transform (FTIR-ATR). There are reports in the literature, of structures with similar characteristics to those obtained in this work, however these were obtained from hydro(solvo)thermal syntheses at temperatures around 120°C and time of 3 to 7 days. The SP\_GD/Eu-MOF, because they have LOFs crystals in their composition, have high potential to act as luminescent inks in anti-counterfeiting processes and will be tested in future works.

**Key words:** MOFs, LOFs, lanthanides, hybrid.

## Introdução

O elevado potencial das MOFs como materiais emissores de luz tem sido intensamente investigado na última década (Cui *et al.* 2011; Barros *et al.* 2015; Yang *et al.* 2015; Leite *et al.* 2017; Nascimento *et al.* 2017, 2018). Este interesse é justificado pelo fato que as MOFs apresentam, em geral, elevadas cristalinidade e estabilidade, singularidade na obtenção de diferentes estruturas químicas e uma vasta gama de possíveis aplicações. Desta forma, esses materiais tornaram-se uma importante alternativa no campo de interação, entre a química sintética e a ciência de materiais (Papaefstathiou & MacGillivray 2003), pois apresentam excelente grau de previsibilidade estrutural e ambiente químico bem definido, oferecido para grupos orgânicos e centros metálicos (Cui *et al.* 2011; Wang *et al.* 2011).

A previsibilidade estrutural permite a geração de numerosos fenômenos ópticos incomuns em convencionais materiais inorgânicos emissores de luz (Cui *et al.* 2011; Wang *et al.* 2011). Entre centenas de MOFs luminescentes reportados até agora, inquestionavelmente, MOFs contendo íons lantanídeos, redes lantanídeos-orgânicas (LMOFs), podem ser as mais promissoras devido as suas propriedades espectroscópicas (Papaefstathiou & MacGillivray 2003). Esses materiais combinam estruturas bastante interessantes, estabilidade termodinâmica, e as bem estabelecidas propriedades espectroscópicas dos íons  $\text{Ln}^{3+}$  (Wang *et al.* 2011). Além disso, eles podem assumir um papel multifuncional combinando suas propriedades ópticas, magnéticas e estruturais para aplicações como sensores (Taylor *et al.* 2008; Pélle *et al.* 2010; Yang *et al.* 2015), agentes de imagem multimodal (Taylor *et al.* 2008) e tintas luminescentes em processos de anti-falsificação (Da Luz *et al.* 2015).

Uma sucessão de ligantes têm sido apresentados e empregados na síntese de novas Ln-MOFs, dentre eles, os policarboxilatos aromáticos são reservadamente interessantes devido as suas propriedades fotofísicas e robustez química (Lin *et al.* 2006). O ácido tereftálico (1,4- $\text{H}_2\text{BDC}$ ) desempenha um valioso papel na construção de redes metalorgânicas, uma vez que pode atuar como ponte entre os centros metálicos e amparar abundantes modos de coordenação, dando origem a estruturas uni, bi ou tridimensionais (1D, 2D e 3D) (Wang *et al.* 2011).

Uma vez que, diversas propriedades, tal como a fotoluminescência, dependem de características estruturais e morfológicas, é de extrema importância entender os mecanismos de automontagem e aglomeração das partículas, que determinam respectivamente essas características dos materiais preparados, bem como sua influência sobre outras propriedades de interesse (Bian & Huang 2010; Decadt *et al.* 2012). Este trabalho reporta uma investigação acerca da síntese e caracterização dos microcristais formados em uma solução precursora de uma LMOF, sintetizada em triplicata a partir do ácido tereftálico e dos nitratos sintetizados em *situ* contendo  $\text{Gd}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  contendo 5% molar do dopante, e utilizando como solvente a dimetilformamida (DMF) e como agente precipitante o etanol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ) via agitação magnética por 20 minutos. Os materiais obtidos serão testados em trabalhos futuros, como tintas luminescentes na codificação de segurança de documentos oficiais e papel moeda, a partir de impressoras a jato de tinta convencionais. Os materiais tem potencial para atuarem de tal forma, uma vez que a dopagem com  $\text{Eu}^{3+}$ , propicia a emissão de cor vermelha característica desse íon lantanídeo sensibilizada a partir do efeito antena.

## Metodologia

### Reagentes e materiais

Todos os reagentes e solventes que foram utilizados não receberam purificação adicional. Para síntese do material foram utilizados os reagentes, Ácido tereftálico (1,4- $\text{H}_2\text{BDC}$ ), óxido de gadolínio ( $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ) e óxido de európio ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ) que foram obtidos da Sigma-aldrich. N,N-dimetilformamida, ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ , 65%) e Álcool Etilico (99.8%) foram obtidos da Vetec.

Os microcristais formados foram caracterizados e a partir da análise de difração de raios-X (DRX) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR), estes apresentam fórmula  $[\text{Gd}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(1,4\text{-BDC})(\text{DMF})]$  que já foi relatada em trabalho anterior

(Nascimento *et al.* 2017), onde foram gastos de 3 a 7 dias numa estufa a temperatura de 120°C com reator de teflon com camisa de aço para obtenção de tal material.

### Síntese da solução precursora da MOF

A síntese da solução precursora tem como base trabalhos anteriores (Nascimento *et al.* 2017, 2018). Foram dissolvidos em HNO<sub>3</sub> a 70°C sob agitação constante, 0.19 mmol de óxido de gadolínio (Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e 0.01 mmol de óxido de Európio (Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) em um béquer. Após a obtenção dos nitratos via solubilização dos referidos óxidos, foram adicionados neste mesmo béquer a temperatura ambiente 1.6 mmol de ácido tereftálico (ligante) e 7.5 ml de DMF (Dimetilformamida). O sistema foi mantido sob agitação constante à temperatura ambiente até homogeneização da mistura. Foi adicionado posteriormente 2.5 ml de etanol, em alíquotas de 0.5 ml para atuar como agente precipitante, em intervalos de 1 minuto, onde o agente precipitante tem o papel de acelerar a formação da MOF. Após a adição o sistema foi mantido sob agitação constante à temperatura ambiente durante 20 minutos. As soluções obtidas foram centrifugadas a 3600 rpm e os microcristais obtidos com rendimento de 49%, foram secos a temperatura ambiente e posteriormente caracterizados por FTIR-ATR e DRX.

### Caracterização das amostras

Para avaliar a forma como os centros metálicos foram coordenados pelo ligante, utilizamos um Espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier e refletância total atenuada (FTIR-ATR), em um equipamento Bruker Vertex 70/V para caracterizar a SP\_Gd/EuMOF.

Os microcristais resultantes foram caracterizados por difração de raios-X (DRX) com o intuito de avaliar as fases presentes e a cristalinidade do material, em um difratômetro Bruker D2 Phaser utilizando radiação CuK $\alpha$  ( $\lambda=1.54\text{\AA}$ ) com um filtro de Ni, com passo de 0.02°, corrente de 10mA e voltagem de 30kV.

### Resultados e Discussão

Os microcristais das soluções precursoras sintetizadas da SP\_Gd/EuMOF, foram caracterizadas via FTIR-ATR, com o intuito de identificar as bandas referentes aos principais modos de coordenação entre o ligante e os centros metálicos, que são apresentados na **Figura 1**. A ausência da banda em 1670 cm<sup>-1</sup> correspondente a vibração de estiramento da ligação C=O no grupo COOH, confirmam que os grupos carboxilatos estão coordenados ao centro metálico (Nascimento *et al.* 2017) As bandas na região entre 1555 e 1501 cm<sup>-1</sup> e em 1384 cm<sup>-1</sup>, são atribuídas, respectivamente ao estiramento assimétricos ( $\nu_{as}$ ) e simétricos ( $\nu_s$ ) correspondente aos grupos COO. As diferenças entre o ( $\nu_{as}$ ) e ( $\nu_s$ ) são respectivamente 171 cm<sup>-1</sup> e 117 cm<sup>-1</sup> o que indica modos de coordenação do tipo quelato ponte bidentado e tridentado (Nascimento *et al.* 2017). A banda em torno de 1668, está relacionada a vibração de estiramento C=O das moléculas de DMF coordenadas (Yang *et al.* 2015). As bandas em 3421 e 513 cm<sup>-1</sup> estão relacionadas ao estiramento M-OH<sub>2</sub>, o que sugere a existência de moléculas de água coordenadas. Já as bandas de absorção presentes a aproximadamente 3600 cm<sup>-1</sup>, são atribuídas a vibração de estiramento O-H, de moléculas de água não coordenadas.

Na **Figura 2** pode-se observar que a intensidade e a posição dos picos das amostras preparadas SP\_Gd/EuMOF, são completamente distintas das observadas no difratograma do ligante livre 1,4-H<sub>2</sub>BDC o que demonstra que nas três sínteses realizadas ocorreu formação da LMOF, corroborando os resultados obtidos no FTIR-ATR. Ainda na **Figura 2**, são apresentados os difratogramas de raios-X das amostras preparadas, bem como padrões simulados preparados a partir do *Cambridge Crystallographic Data Centre* (CCDC), identificadas como [Ln<sub>2</sub>(BDC)<sub>3</sub>(DMF)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] e Ln<sub>2</sub>(BDC)<sub>3</sub>(DMF)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O).DMF. Ao analisar o padrão simulado [Ln<sub>2</sub>(BDC)<sub>3</sub>(DMF)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)], que foi calculado sem considerar as moléculas de DMF nos poros, observa-se que a taxa de intensidade entre os picos de difração de 9.3 e 9.6 é bastante semelhante

à taxa de intensidade observada nos padrões experimentais, sugerindo a ausência de moléculas de solvente não coordenadas na estrutura (Nascimento *et al.* 2018). No entanto, todos os padrões analisados combinam bem com o padrão simulado da estrutura de cristal  $[\text{Ln}_2(\text{BDC})_3(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})\cdot\text{DMF}]$ , relatado anteriormente por Decadt *et al.* (2012). Conforme descrito pelos autores, essa estrutura foi obtida a partir de um experimento de baixa temperatura (100K), o que justifica a mudança de pico e o deslocamento mais à direita, quando é feita a comparação com os dados experimentais de DRX coletados a temperatura ambiente. Como os raios iônicos de  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Gd}^{3+}$  são próximos (1.07 Å e 1.05 Å, respectivamente), a acomodação do dopante ( $\text{Eu}^{3+}$ ) ocorre sem alterações significativas na estrutura (Nascimento *et al.* 2017). Contudo, vale ressaltar que a razão de intensidade entre os picos de difração de 9.3 e 9.6 (2 $\theta$ ), atribuídos aos planos de cristal é menor no padrão simulado quando comparado aos padrões experimentais.

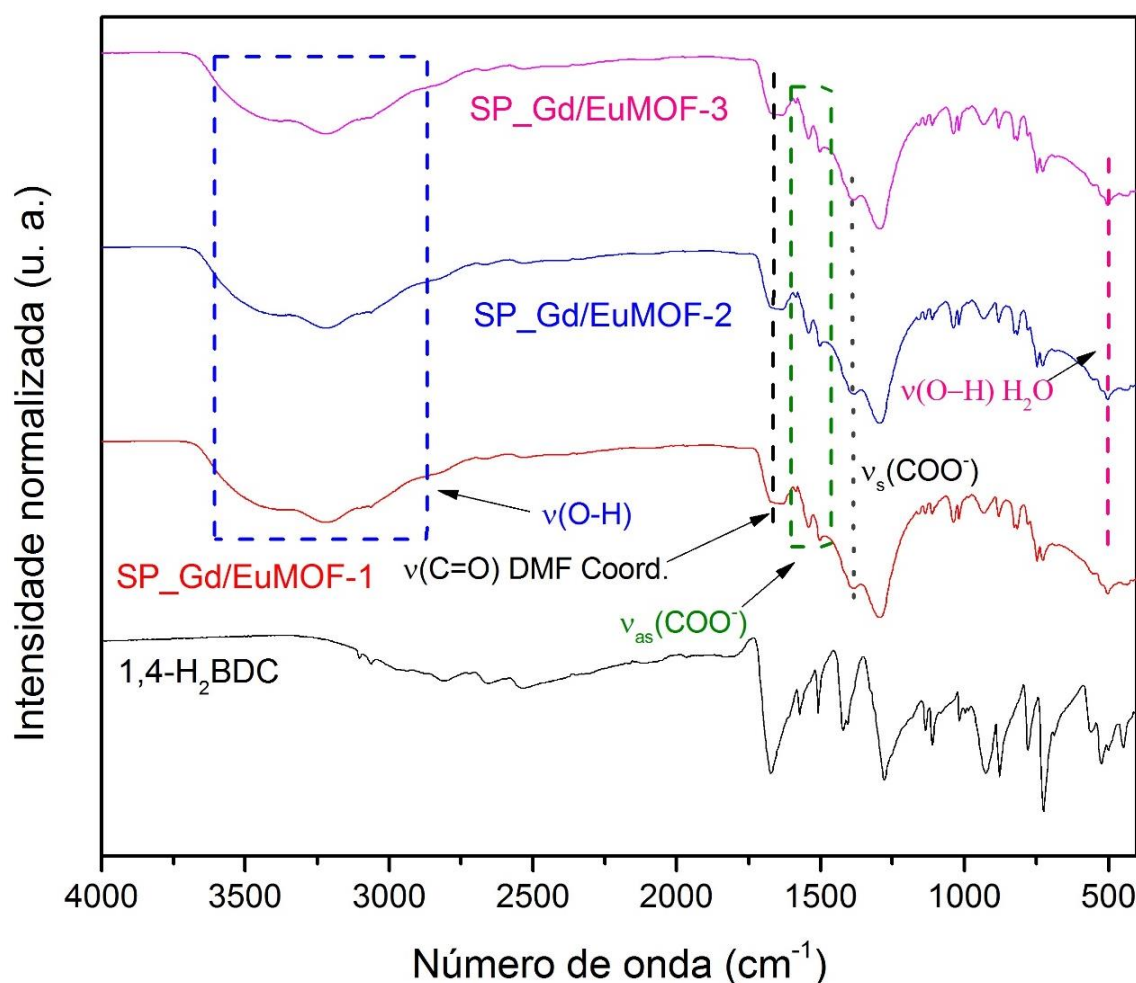
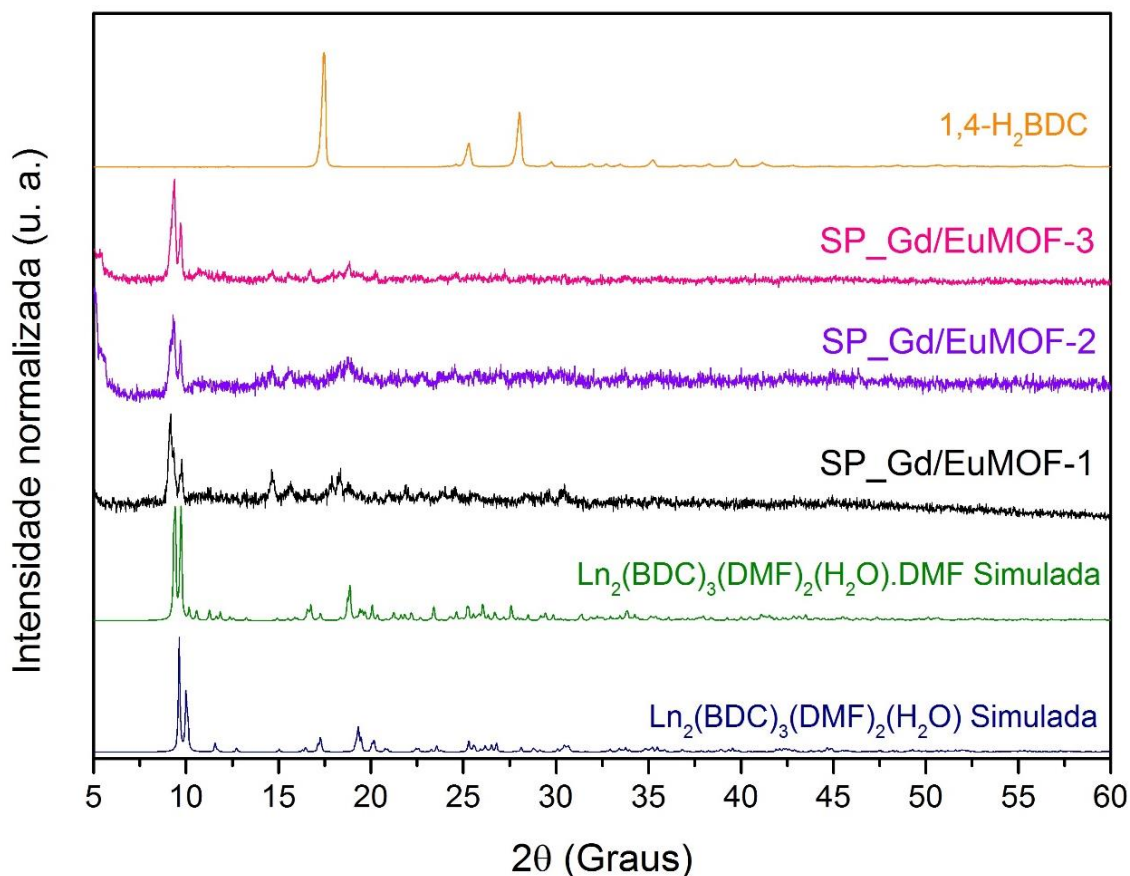


Figura 1. Comparação dos espectros de FTIR da LMOF com o 1,4-H<sub>2</sub>BDC puro.

## Conclusões

Foram sintetizadas, soluções precursoras de LOFs (SP\_Gd/Eu-MOF) a partir de uma proposta rápida de formação de microcristais via agitação magnética a partir da adição de etanol (agente precipitante), que apresentou papel importante, promovendo uma nucleação rápida na formação dos microcristais em apenas 5 minutos após sua adição. A partir dos resultados relacionados as caracterizações de DRX e FTIR-ATR, observa-se que este método apresenta boa reprodutibilidade de síntese e que os materiais preparados apresentam majoritariamente uma única fase. Dessa forma, foi demonstrado uma estratégia de baixo custo e com eficiência de

tempo, para obtenção de soluções precursoras contendo íons lantanídeos, com potencial para atuar como tintas luminescentes em processos de anti-falsificação.



**Figura 2.** Difração de raios-X da SP\_Gd/EuMOF em comparação com os difratogramas do ligante livre e dos padrões simulados.

## Agradecimentos

Agradecemos aos revisores pelas críticas construtivas ao manuscrito.

## Referências

- Barros B.S., Chojnacki J., Soares A.A.M., Kulesza J., da Luz L.L. & Júnior S.A. (2015) Thermostability and photophysical properties of mixed-ligand carboxylate/benzimidazole Zn (II)-coordination polymers. *Materials Chemistry and Physics*, 162: 364–371. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.05.079>
- Bian Z. & Huang C. (2010) Electroluminescence Based on Lanthanide Complexes. Singapura: John Wiley & Sons. 571 p.
- Cui Y., Yue Y., Qian G. & Chen B. (2011) Luminescent functional metal–organic frameworks. *Chemical reviews*, 112(2): 1126–1162. <https://doi.org/10.1021/cr200101d>
- da Luz L.L., Milani R., Felix J.F., Ribeiro I.R., Talhavini M., Neto B.A., Chojnacki J., Rodrigues M.O. & Júnior S.A. (2015) Inkjet printing of lanthanide–organic frameworks for anti-counterfeiting applications. *ACS applied materials & interfaces*, 7(49): 27115–27123. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b06301>
- Decadt R., Van Hecke K., Depla D., Leus K., Weinberger D., Van Driessche I. & Van Deun R. (2012) Synthesis, crystal structures, and luminescence properties of carboxylate based rare-earth coordination polymers. *Inorganic chemistry*, 51(21): 11623–11634. <https://doi.org/10.1021/ic301544q>

- Leite A.K.P., Barros B.S., Kulesza J., Nascimento J.F.S.D., Melo D.M.D.A. & Oliveira A.A.S.D. (2017) Modulator Effect of Acetic Acid on the Morphology of Luminescent Mixed Lanthanide-Organic Frameworks. *Materials Research*, 20: 681–687.  
<https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2016-1015>
- Lin Z., Wragg D.S. & Morris R.E. (2006) Microwave-assisted synthesis of anionic metal–organic frameworks under ionothermal conditions. *Chemical communications*, 19: 2021–2023.  
<https://doi.org/10.1039/b600814c>
- Nascimento J.F.S., Barros B.S., Kulesza J., de Oliveira J.B.L., Leite A.K.P. & de Oliveira R.S. (2017) Influence of synthesis time on the microstructure and photophysical properties of Gd-MOFs doped with Eu<sup>3+</sup>. *Materials Chemistry and Physics*, 190: 166–174.  
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.01.024>
- Nascimento J.F.S., de Araújo A.M.U., Kulesza J., de Farias Monteiro A.F., Júnior S.A. & Barros B.S. (2018) Solid-state tunable photoluminescence in gadolinium-organic frameworks: effects of the Eu<sup>3+</sup> content and co-doping with Tb<sup>3+</sup>. *New Journal of Chemistry*, 42(7): 5514–5522.  
<https://doi.org/10.1039/C7NJ04625A>
- Papaefstathiou G.S. & MacGillivray L.R. (2003) Inverted metal–organic frameworks: solid-state hosts with modular functionality. *Coordination chemistry reviews*, 246(1): 169–184.  
[https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(03\)00122-X](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(03)00122-X)
- Pellé F., Aschehoug P., Surblé S., Millange F., Serre C. & Férey G. (2010) Interactions between Eu<sup>3+</sup> ions in inorganic–organic hybrid materials. *Journal of Solid State Chemistry*, 183(4): 795–802. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2010.01.028>
- Taylor K.M., Jin A. & Lin W. (2008) Surfactant-Assisted Synthesis of Nanoscale Gadolinium Metal–Organic Frameworks for Potential Multimodal Imaging. *Angewandte Chemie*, 47(40): 7722–7725. <https://doi.org/10.1002/anie.200802911>
- Wang C., Zhang T. & Lin W. (2011) Rational synthesis of noncentrosymmetric metal–organic frameworks for second-order nonlinear optics. *Chemical reviews*, 112(2): 1084–1104.  
<https://doi.org/10.1021/cr200252n>
- Yang L., Zhang S., Qu X., Yang Q., Liu X., Wei Q., Xie G. & Chen S. (2015) Synthesis, crystal structure and photoluminescence property of Eu/Tb MOFs with mixed polycarboxylate ligands. *Journal of Solid State Chemistry*, 231: 223–229.  
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.08.037>