



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

CRISTIANE KELLY DE OLIVEIRA

NOVAS REDES DE COORDENAÇÃO COM ÍONS LANTANÍDEOS: SÍNTESES *IN SITU*, EFEITO DO SUBSTITUINTE E PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS

TESE DE DOUTORADO

RECIFE – 2012



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

CRISTIANE KELLY DE OLIVEIRA*

NOVAS REDES DE COORDENAÇÃO COM ÍONS LANTANÍDEOS: SÍNTESES *IN SITU*, EFEITO DO SUBSTITUINTE E PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS

Tese apresentada ao
Programa de Pós-Graduação
em Química da Universidade
Federal de Pernambuco
como parte dos requisitos
para obtenção do título de
Doutor em Química

ORIENTADORA: PROF.^A DRA. IVANI MALVESTITI

CO-ORIENTADOR: PROF. DR. SEVERINO ALVES JÚNIOR

***Bolsista CNPq**

RECIFE – 2012

Catálogo na fonte
Bibliotecária Alice Maria dos Santos Costa CRB4-711

- O48n Oliveira, Cristiane Kelly de.
Novas redes de coordenação com íons lantanídeos: sínteses *in situ*,
efeito do substituinte e propriedades espectroscópicas / Cristiane Kelly de
Oliveira. – Recife: O Autor, 2012.
184 f.: il., fig..
- Orientadora: Ivani Malvestiti.
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN.
Química Fundamental, 2012.
Inclui referências e anexos.
1. Química inorgânica. 2. Terras raras. 3. Luminescência. I. Ivani
Malvestiti (Orientadora). II. Título.

546

CDD (22. ed.)

UFPE-FQ 2014-56

Tese submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Doutor em Química.

Aprovada:

Prof. Severino Alves Junior
(Co-Orientador)
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a Rosa Maria Souto Maior
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Eduardo Henrique Lago Falcão
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a Ingrid Távora Weber
Instituto de Química
Universidade de Brasília

Prof. Luiz Gonzaga de França Lopes
Departamento de Química Orgânica e Inorgânica
Universidade Federal do Ceará

*"Novas redes de coordenação com íons lantanídeos: sínteses *in situ*, efeitos do substituinte e propriedades espectroscópicas"*

Por

Cristiane Kelly de Oliveira

Departamento de Química Fundamental
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Universidade Federal de Pernambuco
Recife-PE-Brasil
13 de Fevereiro de 2012

*À MINHA MÃE PELO EXEMPLO
DE DEDICAÇÃO E CORAGEM.*

AGRADECIMENTOS

A Deus por estar sempre presente em minha vida;

Ao meu marido, Ednaldo, e meus filhos, Erik e Lucas, pelo amor, compreensão e principalmente pela paciência diante das minhas faltas;

Aos meus pais pelo apoio irrestrito;

A minha irmã, Paula, por todo suporte dado aos meus filhos diante da minha ausência;

Aos professores Ivani Malvestiti e Severino Alves Júnior pela orientação e amizade;

Aos Professores Ana Paula Paim, Ricardo Longo, Ricardo Freire e Ricardo Oliveira pela colaboração;

Aos Professores Carlos Alberto de Simone (USP-São Carlos) e Robert Burrow (UFSM) pelas caracterizações por raios-X de monocristal;

Ao professor Luiz Antônio de Oliveira Nunes (IF-USP-São Carlos) pela realização de medidas espectroscópicas;

Aos Professores Sidney Ribeiro (Unesp-Araraquara) pela acolhida em seu laboratório para realização de medidas espectroscópicas;

A Professora Rute (Universidade de Aveiro) pela realização das medidas de rendimento quântico.

Aos amigos Zohio (Professor Marcelo), Marcelo (analítica), Carlos (BSTR), Robson (Unesp), Lippy (Unesp), Juliano Vicenti (UFSM), Juliano Rufino, Thiago, Joilton, Rubens pela colaboração em várias etapas deste trabalho;

Aos amigos sempre presentes nas horas difíceis e de descontração, Suzana, Norinha, Lívia, Gilmara, Ricardo, Ceça (central), Julix, Juliano, Anderson (Bac), Michelle, Filhinho, Iane;

Aos companheiros do LMS: Rodolfo, Thiago, Ronaldo, Lourinaldo, Edilânio, Gilson, Vivi, Marcus, Rubens, pelo excelente convívio;

Aos técnicos da Central Analítica: Ceça, Eliete, Seu Lúcio, Abene, Érida e Severino;

Ao CNPq pela bolsa concedida, ao INAMI, RENAMI e PRONEX/FACEPE/CNPq pelo apoio financeiro.

Enfim, gostaria de agradecer a todos que de alguma forma contribuíram para realização deste trabalho.

Resumo

Compostos e redes de coordenação com íons lantanídeos são importantes em Química e Materiais devido a suas propriedades ópticas, magnéticas e catalíticas.

Realizamos a síntese, determinação estrutural por raios-X, caracterização e estudo espectroscópico de 18 compostos e redes de coordenação ou MOFs (*metal-organic frameworks*), dos quais 14 são inéditos, obtidos com Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+} , a partir dos ligantes: ácido fumárico, ácido 2-(metiltio)benzóico, ácido 4-(metiltio)benzóico e ácido 2-(metilsulfinil)benzóico. Os compostos e MOFs foram classificados em: grupo 1- MOFs obtidas a partir do ácido fumárico sob condições hidrotermais; grupo 2- compostos e redes obtidas a partir dos ácidos 2- e 4-(metiltio)benzóico na temperatura ambiente; e grupo 3- MOFs obtidas a partir do ácido 2-(metilsulfinil)benzóico sob condições hidrotermais com variação de temperatura. Para o grupo 1 realizamos estudos inéditos para a identificação de intermediários reativos e elucidação da formação de ligante oxalato *in situ*, uma vez que foi observada que a formação das MOFs $[\text{Ln}_2(\text{Fum})_3(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_n$ ou $[\text{Ln}_2(\text{Fum})_2(\text{Ox})_4(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n$ depende do meio e das condições reacionais. Demonstramos que o intermediário reativo responsável pela formação da rede $[\text{Ln}_2(\text{Fum})_3(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_n$ é o hidróxido de lantanídeo. Na formação das MOFs $[\text{Ln}_2(\text{Fum})_2(\text{Ox})_4(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n$ demonstramos a necessidade de tratamento hidrotérmico, da presença de lantanídeo trivalente e de agente oxidante (nitrato ou hipoclorito) para a formação *in situ* do oxalato a partir do ácido fumárico. Além disso, investigamos a utilização da rede $[\text{Eu}_2(\text{Fum})_3(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_n$ como catalisador em reação de alilação de nitrobenzaldeído com aliltrifluoroborato de potássio, em que constatamos a sua eficiência e reciclabilidade. Para o grupo 2 estudamos a influência da posição do substituinte ($-\text{SCH}_3$) nas estruturas dos compostos e redes formadas. Obtivemos estruturas poliméricas com o ligante *o*-substituído e diméricas para o *p*-substituído. Com o sistema *p*-substituído, sintetizamos dímeros heteronucleares (Tb^{3+} - Eu^{3+}), em que os estudos de luminescência sugerem a existência de transferência de energia $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$. Estudamos ainda no grupo 3 a influência da variação de temperatura (95°C e 120°C) na obtenção de novas estruturas, sendo evidenciadas diferenças nos parâmetros de rede e orientação do ligante, o ácido 2-(metilsulfinil)benzóico). Comparamos as propriedades fotofísicas das redes com substituinte sulfeto ($-\text{SCH}_3$ do grupo 2) com aquelas das MOFs contendo sulfóxido (-

S(O)CH₃ do grupo 3) e constatamos que a troca do grupo sulfeto pelo grupo sulfóxido diminui a luminescência tanto do íon térbio quanto do íon európio. Em relação a estrutura, nos dois grupos (2 e 3) redes de coordenação são obtidas, sendo que o sulfóxido permitiu a formação de uma rede bidimensional, enquanto com o grupo sulfeto foi obtido uma rede unidimensional.

Palavras Chaves: Redes de coordenação. Lantanídeo. Síntese *in situ*. Luminescência. Sulfóxido.

Abstract

Lanthanides coordination compounds and frameworks are important in Chemistry and Material Sciences due to their optical, magnetic and catalytic properties.

The synthesis, characterization, structure determination by X-ray and spectroscopic studies of 18 coordination compounds and frameworks, with being 14 new systems, were performed with Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+} ions and the ligands: fumaric acid, acid 2-(methylthio)benzoic, acid 4-(methylthio)benzoic and acid 2-(methylsulfinyl)benzoic. The compounds and frameworks were classified in: group-1 frameworks obtained from fumaric acid under hydrothermal conditions; group-2 compounds and frameworks obtained from acid 2-(methylthio)benzoic and acid 4-(methylthio)benzoic at room temperature; and group-3 frameworks obtained from acid 2-(methylsulfinyl)benzoic under hydrothermal conditions at two different temperatures. For group 1, studies were performed aiming the identification of intermediates and the understanding of *in situ* formation of the oxalate ligand, since the formation of the MOFs $[\text{Ln}_2(\text{Fum})_3(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_n$ or $[\text{Ln}_2(\text{Fum})_2(\text{Ox})_4(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n$ depend upon the reaction conditions. The study demonstrated that the intermediate responsible for the formation of the MOF $[\text{Ln}_2(\text{Fum})_3(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_n$ was lanthanide hydroxide $\text{Ln}(\text{OH})_3$. Syntheses of MOFs $[\text{Ln}_2(\text{Fum})_2(\text{Ox})_4(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n$ require hydrothermal treatment, trivalent lanthanide ion and an oxidant agent (nitrate or hypochlorite) in order to generate oxalate from fumaric acid. A mechanism based on known reactions and NMR analyses was proposed. The solid $[\text{Eu}_2(\text{Fum})_3(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_n$ was showed to be an efficient catalyst for the allylation reaction of *p*-nitrobenzaldehyde with potassium allyltrifluoroborate and it can be recycled at least six times without considerable loss of activity. For group 2, the effects of the substituent (-SCH₃) position was analyzed on the structure of the coordination compounds obtained, where polymeric structures were observed with the *ortho*-substituted ligand and dimers with the *para*-substituted ligand. For the *para*-substituted ligand heteronuclear dimers with Tb^{3+} - Eu^{3+} were prepared by changing the initial ratio of the two ions and preliminary spectroscopic studies suggest energy transfer from Tb^{3+} to Eu^{3+} . For group 3, the influence of the temperature (95°C e 120°C) during the hydrothermal synthesis of the coordination polymers of the lanthanides and the ligand acid 2-(methylsulfinyl)benzoic was studied. The new frameworks showed

differences in orientation of the substituents in the ligand and distinct lattice parameters determined by powder X-ray analysis.

Analyzing the spectroscopic properties of the compounds obtained in the group 2- (substituent 2-SCH₃) and group 3- (substituent 2-S(O)CH₃) it was observed that the change of a sulfide to a sulfoxide group led to a reduction of the luminescence of the terbium compound as well as of the europium. In both groups, coordination polymers were obtained, but the sulfoxide group allowed the formation of a second dimension yielding a two-dimensional framework.

Keywords: Coordination frameworks. lanthanide. *In situ* synthesis. Luminescence. sulfoxide.

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 2.1: Síntese de 4 a partir da oxidação do ácido 2-(metiltio)benzóico.....	52
Esquema 3.1.1: Experimentos realizados para verificar em que condições se obtém o composto $[\text{Eu}_2(\text{fum})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4]_n \cdot 3n\text{H}_2\text{O}$ (1AEu).....	81
Esquema 3.1.2: Principais rotas reacionais propostas para a formação de ácido oxálico a partir do ácido fumárico em soluções aquosas (em pH ácido) de íons lantanídeos trivalentes e oxidantes (nitrato ou hipoclorito de sódio) sob condições hidrotermais.....	93
Esquema 3.1.3: Reação de alilação do <i>p</i> -nitrobenzaldeído(1) com aliltrifluoroborato de potássio (2).....	96

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Representação de alguns ligantes utilizados na síntese das MOFs, adaptado da referência [6].	26
Figura 1.2: Representação dos modos de coordenação adotados pelos íons carboxilatos: (a) η^1 , (b) η^2 , (c) μ : η^1 - η^1 Z-Z (O,O'), (d) μ : η^1 - η^1 (O,O), (e) μ : η^1 - η^1 Z-E, (f) μ : η^1 - η^1 E-E, (g) μ : η^2 - η^1 .	27
Figura 1.3: Representação da variação do espaço interno (esfera amarela) em função do espaçador utilizado. Adaptado da referência [7].	27
Figura 1.4: Estrutura do polímero obtido com ácido benzóico em DMF. Adaptado da referência [25].	32
Figura 1.5: Estrutura do polímero obtido com ácido <i>m</i> -nitrobenzóico em DMF. Adaptado da referência [25].	33
Figura 1.6: a) espectro de excitação (λ_{sem} 545 nm) e emissão (λ_{exc} 334 nm) do dímero de térbio e b) espectro de excitação, imagem inserida, (λ_{ems} 612 nm) e emissão (λ_{exc} 308 nm) do dímero de európio. Adaptado da referência [31].	37
Figura 1.7: Estrutura do dímero $\text{Tb}_2(\text{L})_6(\text{H}_2\text{O})_4$ (L=dibenzilamino benzoato), adaptado da referência [31].	38
Figura 1.8: Estruturas dos ácidos utilizados no estudo.	40
Figura 1.9: Ilustração da cavidade, dos sítios metálicos e da catálise por ácidos de Lewis da aldol de Mukaiyama, adaptado da referência [46].	43
Figura 1.10: Representação da reação de abertura do óxido de estireno com metanol ou etanol resultando no 2-alcóxi-álcool.	44
 Figura 2. 1: Representação do reator utilizado nas sínteses hidrotermais e forno programável.	 48
 Figura 3.1.1: Unidade assimétrica da rede de coordenação $[\text{Eu}_2(\text{fum})_3(\text{H}_2\text{O})_4]_n \cdot 3n\text{H}_2\text{O}$ (1AEu).	 60
Figura 3.1.2: Estrutura do composto $[\text{Gd}_2(\text{fum})_2\text{Ox}(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ (1BGd).	64
Figura 3.1.3: Espectro de Infravermelho de $[\text{Eu}_2(\text{fum})_3(\text{H}_2\text{O})_4]_n \cdot 3n\text{H}_2\text{O}$ (1AEu), $[\text{Tb}_2(\text{fum})_3(\text{H}_2\text{O})_4]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ (1ATb) e $[\text{Gd}_2(\text{fum})_3(\text{H}_2\text{O})_4]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ (1AGd).	65
Figura 3.1.4: Espectros de infravermelho dos compostos $[\text{Eu}_2(\text{fum})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1BEu – preto), $[\text{Tb}_2(\text{fum})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1BTb - vermelho), e $[\text{Gd}_2(\text{fum})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1BGd – azul).	66

Figura 3.1.5: Curva termogravimétrica de $[\text{Eu}_2(\text{fum})_3(\text{H}_2\text{O})_4]_n \cdot 3n\text{H}_2\text{O}$ (1AEu-preto), $[\text{Tb}_2(\text{fum})_3(\text{H}_2\text{O})_4]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ (1ATb-vermelho) e $[\text{Gd}_2(\text{fum})_3(\text{H}_2\text{O})_4]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ (1AGd-azul).	67
Figura 3.1.6: Curva Termogravimétrica de $[\text{Eu}_2(\text{fum})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$ (1BEu-preto), $[\text{Tb}_2(\text{fum})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$ (1BTb-vermelho) e $[\text{Gd}_2(\text{fum})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$ (1BGd-verde).....	67
Figura 3.1.7: Espectro de excitação de $[\text{Eu}_2(\text{fum})_3(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})]$ (1AEu)monitorando em 616 nm.....	68
Figura 3.1 8: Espectro de excitação de $[\text{Tb}_2(\text{fum})_3(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]$ (1ATb) monitorando em 545 nm.....	69
Figura 3.1.9: Espectro de fosforescência de $[\text{Gd}_2(\text{fum})_3(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]$ (1AGd) com excitação em 300 nm na temperatura ambiente.	70
Figura 3.1.10: Espectro de emissão de $[\text{Eu}_2(\text{fum})_3(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})]$ (1AEu)com excitação em 393 nm.....	71
Figura 3.1.11: Espectro de emissão de $[\text{Tb}_2(\text{fum})_3(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]$ (1ATb) excitado em 352 nm.	71
Figura 3.1.12: Espectro de excitação de $[\text{Eu}_2(\text{fum})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$ (1BEu) monitorado em 616 nm.....	72
Figura 3.1.13: Espectro de excitação de $[\text{Tb}_2(\text{fum})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$ (1BTb) monitorado em 545 nm.....	73
Figura 3.1.14: Espectro de fosforescência de $[\text{Gd}_2(\text{fum})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$ (1BGd) excitado em 396 nm a 77K.	74
Figura 3.1.15: Espectro de emissão de $[\text{Eu}_2(\text{fum})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$ (1BEu).	74
Figura 3.1.16: Espectro de emissão de $[\text{Tb}_2(\text{fum})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$ (1BTb) excitando em 334 nm.....	75
Figura 3.1.17: Difrátogramas de raios-X de pó das amostras obtidas por síntese hidrotermal em forno de micro-ondas em comparação com 1AEu.	77
Figura 3.1.18: Micrografias das amostras obtidas em forno de micro-ondas. As amostras 7 e 8 apresentam partículas mais densas com forma piramidal.	78
Figura 3.1.19: Comparação entre os espectros de emissão das reações em micro-ondas excitados em 391 nm: entradas 7 e 3 (30 s) e entradas 8 e 4 (60 s).	79
Figura 3.1.20: Difrátogramas de raios-X de pó do composto 1AEu e do produto obtido no experimento 6.....	83
Figura 3.1.21: Difrátogramas de raios-X de pó do $\text{Eu}(\text{OH})_3$ sintetizado, da conversão de Eu_2O_3 em $\text{Eu}(\text{OH})_3$ e do Eu_2O_3	83
Figura 3.1.22: Difrátogramas do experimento 7 a temperatura ambiente, após tratamento hidrotérmico e do composto 1AEu.....	84

Figura 3.1.23: Difrátogramas do experimento 8 na temperatura ambiente, após tratamento hidrotérmico e do composto 1AEu.....	85
Figura 3.1.24: Difrátogramas de raios-X de pó de 1BEu; experimento 6 (EuCl ₃ , H ₂ Fum, NaClO, hidrotermal);experimento 8 (EuCl ₃ , H ₂ Fum, Na ₂ SO ₄ , hidrotermal); experimento 9 (EuCl ₃ , H ₂ Fum , NaClO, t.a.).....	91
Figura 3.2.1: Difrátogramas de raios-x de pó dos compostos 2Eu e 2Tb.	101
Figura 3.2.2: Estrutura do composto [Ln ₂ (2-MeSBz) ₆ (H ₂ O) ₄](2Tb).....	102
Figura 3.2.3: Estrutura do composto[Eu ₂ (4-MeSBz) ₆ (DMSO) ₂ (H ₂ O) ₂] (3Eu).	103
Figura 3.2.4: Ligação de hidrogênio intermolecular e intramolecular em 3Eu.	105
Figura 3.2.5: Espectros de infravermelho dos compostos da série 2 em comparação com o sal 2-(metiltio)benzoato de sódio.	108
Figura 3.2.6: Espectros de infravermelho dos compostos da série 3 em comparação com o sal 4-(metiltio)benzoato de sódio.	109
Figura 3.2.7: Espectro de excitação do composto 2Eu monitorando a transição ⁵ D ₀ → ⁷ F ₂ em 616 nm.....	110
Figura 3.2.8: Espectro de emissão de 2Eu excitado em 391 nm.	110
Figura 3.2.9: Espectros de emissão dos compostos [Ln(TDTD)(TFMS)(H ₂ O)]·2TDTD·2TFMS e [Eu(VL) ₈](ClO ₄) ₃ em simetria D _{2d} , adaptado da referência [8].	111
Figura 3.2.10: Curva de decaimento para o nível excitado ⁵ D ₀ → ⁷ F ₀ do composto 2Eu.	112
Figura 3.2.11: Espectro de excitação de 2Tb monitorando a transição ⁵ D ₄ → ⁷ F ₅ em 545 nm. ..	113
Figura 3.2.12: Espectro de emissão de 2Tb excitando em 353 nm.	114
Figura 3.2.13: Curva de decaimento para o nível emissor ⁵ D ₄ do composto 2Tb.....	114
Figura 3.2.14: Espectro de fosforescência do composto 2Gd temperatura ambiente.....	115
Figura 3.2.15: Espectro de excitação do composto 3Eu obtido na temperatura ambiente e monitorado em 616 nm.	116
Figura 3.2.16: Espectro de excitação do composto 3Tb obtido na temperatura ambiente e monitorado em 545 nm.	117
Figura 3.2.17: Espectro de fosforescência do composto 3Gd obtido na temperatura ambiente.	118
Figura 3.2.18: Espectro de emissão de 3Eu obtido na temperatura ambiente e com fonte de excitação em 345 nm. Imagem inserida emissão do cristal.	119
Figura 3.2.19: Espectro de emissão do composto 3Tb obtido na temperatura ambiente e com fonte de excitação em 335 nm. Imagem inserida emissão do cristal.....	119

Figura 3.2.20: Espectros de excitação do composto misto 3TbEu50 monitorados nas transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ Eu ³⁺ (preto) e $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ Tb ³⁺ (vermelho).....	123
Figura 3.2.21: Espectros de excitação do composto misto 3TbEu75 monitorados nas transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ Eu ³⁺ (preto) e $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ Tb ³⁺ (vermelho).....	123
Figura 3.2.22: Espectros de excitação do composto misto 3TbEu90 monitorados nas transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ Eu ³⁺ (preto) e $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ Tb ³⁺ (vermelho).....	124
Figura 3.2.23: Espectros de emissão dos compostos mistos 3TbEu50 (amarelo), 3TbEu75 (laranja) e 3TbEu90 (vermelho) com excitação no máximo da banda associada ao ligante no espectro de excitação. A imagem inserida ilustra a emissão do cristal de 3TbTbEu50.	125
Figura 3.3.1: Espectro de infravermelho do ligante ácido 2-(metilsulfinil)benzóico (4).....	128
Figura 3.3.2: Espectro de ¹ H RMN do ácido 2-(metilsulfinil)benzóico (4) em DMSO-d ₆	128
Figura 3.3.3: Ambiente coordenação ao redor do íon gadolínio (em destaque) no composto 4Gd120.....	130
Figura 3.3.4: Empacotamento ao longo do eixo <i>c</i> e direção adotada pelos ligantes nas duas camadas no composto 4Gd120.....	132
Figura 3.3.5: Difrátogramas de raios-X de pó dos compostos 4Gd120 (preto), 4Tb120 (vermelho) e 4Gd120 simulado (azul).	133
Figura 3.3.6: Orientação adotada pelos ligantes nas bicamadas no composto 4Eu95.....	134
Figura 3.3.7: Espectros de infravermelhos dos compostos 4Eu95 (preto), 4Tb95 (vermelho) e 4Gd95 (azul).....	137
Figura 3.3.8: Espectros de infravermelhos dos compostos 4Eu120 (preto), 4Tb120 (vermelho) e 4Gd120 (azul).....	137
Figura 3.3.9: Fosforescência do composto 4Gd120 a temperatura ambiente.....	139
Figura 3.3.10: Espectro de excitação do composto 4Eu120 monitorando a emissão em 616 nm.	140
Figura 3.3.11: Espectro de excitação do composto 4Tb120 monitorando a emissão em 545 nm.	140
Figura 3.3.12: Espectro de emissão de 4Eu120. A imagem inserida mostra a ampliação das áreas de 390 a 590 nm.	141
Figura 3.3.13: Espectro de emissão de 4Eu120 a 6K. A imagem inserida mostra a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	143
Figura 3.3.14: Espectro de emissão de 4Eu95 obtido na temperatura ambiente. A imagem inserida mostra a ampliação da área de 420 a 510 nm.	144

Figura 3.3.15: Espectro de emissão de ${}^4\text{Eu}95$ a 6K. A imagem inserida mostra a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$	145
Figura 3.3.16: Espectros de emissão de ${}^4\text{Tb}120$ obtidos a 300K e 6K.	146
Figura 3.3.17: Espectros de emissão de ${}^4\text{Tb}95$ obtidos a 300K e 6K.	147

LISTA DE TABELAS

Tabela 2. 1: Condições reacionais.....	49
Tabela 2. 2: Materiais de partida dos experimentos controle.....	50
Tabela 3.1.1: Dados cristalográficos sumarizados da rede de coordenação [Eu ₂ (fum) ₃ .(H ₂ O) ₄] _n .3nH ₂ O] (1AEu).....	61
Tabela 3.1.2: Distâncias (Å) e ângulos (°) selecionados nos poliedros de coordenação de (1AEu).....	62
Tabela 3.1.3: Dados cristalográfico sumarizados para o composto 1BGd.....	64
Tabela 3.1.4: Experimentos de controle realizados.....	86
Tabela 3.1. 5: Reações globais envolvidas nos mecanismos <i>a</i> e <i>b</i> com correspondente potencial padrão de redução, <i>E</i> ⁰ em V, das etapas de oxidação.....	93
Tabela 3.1.6: Dependência do rendimento com a relação ao solvente (proporção CH ₂ Cl ₂ :H ₂ O) e o tempo para a reação se completar para uma quantidade fixa de catalisador (10% mmol, (7,72 mg).	97
Tabela 3.1.7: Dependência do tempo para a reação se completar e do rendimento com a quantidade de catalisador (1AEu) para o meio CH ₂ Cl ₂ :H ₂ O na proporção 1:0,1.	98
Tabela 3.1.8: Dependência do tempo de reação para a reação se completar e do rendimento com o número de vezes que uma quantidade fixa (10% mmol, 7,72 mg) do catalisador 1AEu foi reutilizada. Meio reacional: CH ₂ Cl ₂ :H ₂ O na proporção 1:0,05.....	99
Tabela 3.2.1: Dados cristalográficos dos compostos 3Eu, 3Tb e 3Gd.....	103
Tabela 3.2.2: Distâncias selecionadas das ligações Ln – O no composto [Ln ₂ (4-MeSBz) ₆ (DMSO) ₂ (H ₂ O) ₂].	104
Tabela 3.2.3: Estruturas obtidas através das diferentes sínteses para o ácido <i>p</i> -nitrobenzóico.	107
Tabela 3.2.4: Valores experimentais das taxas radiativas (<i>A</i> _{rad}) e não radiativas (<i>A</i> _{nr}), tempo de vida (<i>τ</i>), e eficiência quântica (<i>η</i>) para os compostos 2Eu e 3Eu.....	120
Tabela 3.2.5: Comparação entre os tempos de vida (<i>τ</i>) dos compostos diméricos homonucleares (3Eu e 3Tb) e heteronucleares(3TbEu50, 3TbEu75 e 3TbEu90). <i>R</i> ² é o coeficiente de ajuste de uma única função exponencial. <i>τ</i> _{Eu} e <i>τ</i> _{Tb} são os tempos de vida obtidos monitorando-se as transições ⁵ D ₀ → ⁷ F ₂ para Eu ³⁺ e ⁵ D ₄ → ⁷ F ₅ para Tb ³⁺	126

LISTA DE ANEXOS

Figura A 1: Espectro de ^1H NMR da água-mãe da síntese hidrotérmica de 1BEu (nitrato de európio e ácido fumárico) com adição de 3-(trimetilsilil)propionato-2,2,3,3,- d_4 de sódio (TSP) como padrão interno.....	167
Figura A 2: Espectro de ^{13}C NMR da água-mãe da síntese hidrotérmica de 1BEu (nitrato de európio e ácido fumárico) com adição de 3-(trimetilsilil)propionato-2,2,3,3,- d_4 de sódio (TSP) como padrão interno.....	168
Figura A 3: Espectro de ^1H NMR da água-mãe do experimento 2 (cloreto de európio e ácido fumárico) com adição de 3-(trimetilsilil)propionato-2,2,3,3,- d_4 de sódio (TSP) como padrão interno.	169
Figura A 4: Espectro de ^{13}C NMR da água-mãe do experimento 2(cloreto de európio e ácido fumárico) com adição de 3-(trimetilsilil)propionato-2,2,3,3,- d_4 de sódio (TSP) como padrão interno.	170
Figura A 5: Espectro de ^1H NMR da água-mãe do experimento 3 (nitrato de sódio e ácido fumárico) com adição de 3-(trimetilsilil)propionato-2,2,3,3,- d_4 de sódio (TSP) como padrão interno.	171
Figura A 6: Espectro de ^1H NMR da água-mãe do experimento 3 (nitrato de sódio e ácido fumárico) com adição de 3-(trimetilsilil)propionato-2,2,3,3,- d_4 de sódio (TSP) como padrão interno.	172
Figura A 7: Espectro de ^1H NMR da água-mãe do experimento 4 (cloreto de európio, nitrato de sódio e ácido fumárico) com adição de 3-(trimetilsilil)propionato-2,2,3,3,- d_4 de sódio (TSP) como padrão interno.....	173
Figura A 8: Espectro de ^1H NMR da água-mãe do experimento 2 (cloreto de európio e ácido fumárico) com adição de álcool isopropílico e 3-(trimetilsilil)propionato-2,2,3,3,- d_4 de sódio (TSP) como padrão interno.	174
Figura A 9: Espectro de ^1H NMR da água-mãe do experimento 7 (cloreto de európio, ácido fumárico e peróxido de hidrogênio) com adição de 3-(trimetilsilil)propionato-2,2,3,3,- d_4 de sódio (TSP) como padrão interno.....	175
Figura A 10: Espectro de ^{13}C NMR da água-mãe do experimento 7 (cloreto de európio, ácido fumárico e peróxido de hidrogênio) com adição de 3-(trimetilsilil)propionato-2,2,3,3,- d_4 de sódio (TSP) como padrão interno.....	176
Figura A 11: Espectro de ^1H NMR da água-mãe do experimento 7 (cloreto de európio, ácido fumárico e peróxido de hidrogênio) com adição de 3-(trimetilsilil)propionato-2,2,3,3,- d_4 de sódio (TSP) como padrão interno.....	177

Figura A 12: Espectro de ^1H NMR da água-mãe do experimento 8 (cloreto de európio, ácido fumárico e sulfato de sódio) com adição de 3-(trimetilsilil)propionato-2,2,3,3,- d_4 de sódio (TSP) como padrão interno.....	178
Figura A 13: Espectro de ^1H NMR da água-mãe do experimento 9 (cloreto de európio, ácido fumárico e hipoclorito de sódio) com adição de 3-(trimetilsilil)propionato-2,2,3,3,- d_4 de sódio (TSP) como padrão interno.	179
Figura A 14: Espectro de ^{13}C NMR da água-mãe do experimento 9 (cloreto de európio, ácido fumárico e hipoclorito de sódio) com adição de 3-(trimetilsilil)propionato-2,2,3,3,- d_4 de sódio (TSP) como padrão interno.	180
 Tabela A 1: Crystal data and structure refinement for RB_UFPE_CO_CKDIII_33 (1BGd)...	181
Tabela A 2: Crystal data and structure refinement for RB_UFPE_CO_CKDIII_18 (3Gd).....	182
Tabela A 3: Crystal data and structure refinement for RB_UFPE_IM_CKDIII67B_Tb (2Tb).	183
 Artigo publicado.....	184

LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

MOF – *metal Organic Frameworks*

BDC – Benzenodicarboxílico

DEF – Dietilformamida

FUM – Fumarato

OX – Oxalato

BTC - Benzenotricarboxílico

DMF – Dimetilformamida

DMSO – Dimetilsulfóxido

DMSO-d₆ – Dimetilsulfóxido deuterado

(1) – Ácido fumárico

(2) – Ácido 2-(metiltio)benzóico

(3) – Ácido 4-(metiltio)benzóico

(4) – Ácido 2-(metilsulfinil)benzóico

Série 1A - Reações realizadas com ácido fumárico que resultaram na formação de MOF contendo apenas o íon fumarato

Série 1B - Reações realizadas com ácido fumárico que resultaram formação de MOF contendo o íon fumarato e o íon oxalato

Série 2 – Reações realizadas com ácido 2-(metiltio)benzóico

2Eu – Eu₂(2MeSBz)₆(H₂O)₂

2Tb – Tb₂(2MeSBz)₆(H₂O)₂

2Gd – Gd₂(2MeSBz)₆(H₂O)₂

Série 3 – Reações realizadas com ácido 4-(metiltio)benzóico

3Eu – Eu₂(4MeSBz)₆(H₂O)₂(DMSO)₂

3Tb – Tb₂(4MeSBz)₆(H₂O)₂(DMSO)₂

3Gd – Gd₂(4MeSBz)₆(H₂O)₂(DMSO)₂

3TbEu50 – TbEu(4MeSBz)₆(H₂O)₂(DMSO)₂

3TbEu75 – Tb_{1.5}Eu_{0.5}(4MeSBz)₆(H₂O)₂(DMSO)₂

3TbEu90 – Tb_{1.8}Eu_{0.2}(4MeSBz)₆(H₂O)₂(DMSO)₂

o- orto

m- meta

p- para

2-MeSBzNa - 2-(metiltio)benzoato de sódio

4-MeSBzNa - 4-(metiltio)benzoato de sódio

Série 4 – Reações realizadas com p ácido 2-(metilsulfinil)benzóico (4)

4Ln120 – Reações hidrotermais realizadas a 120°C

4Ln95 – Reações hidrotermais realizadas a 95°C

$\Delta\nu$ – diferença entre as frequências vibracionais assimétrica e simetria do íon carboxilato

ν_{as} – frequência assimétrica

ν_s – frequência simétrica

mmol – Milimols

mL – Milimilitros

1D – Unidimensional

2D – Bidimensional

3D – Tridimensional

exc – Excitação

ems – Emissão

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

μ s – Microsegundos

ms – Milisegundos

ppm – Partes por milhão

nm – Nanômetros

η - Eficiência quântica

Φ – Rendimento Quântico

SUMÁRIO

1	Introdução	25
1.1	Redes ou polímeros de coordenação e Metal-Orgânicas (MOFs).....	25
1.2	Ligantes benzoatos e seus derivados na síntese de compostos de coordenação com lantanídeos.....	30
1.3	Aplicação de MOFs em Catálise	41
2	Procedimento Experimental	46
2.1	2 Preparação do hidróxido de európio.....	47
2.2	Síntese dos compostos obtidos a partir do ácido fumárico (1).....	47
2.2.1	Série 1A.....	47
2.2.2	Série 1B.....	49
2.3	Síntese dos compostos obtidos a partir dos ácidos 2 e 4-(metiltio)benzóico (2 e 3)..	50
2.3.1	Série 2 – $[\text{Ln}_2(2\text{-MeSBz})_6(\text{H}_2\text{O})_4]$	50
2.3.2	Série 3 – $[\text{Ln}_2(4\text{-MeSBz})_6(\text{DMSO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	51
2.4	Síntese do ácido 2-(metilsulfinil)benzóico (4) a partir do ácido 2-(metiltio)benzóico (2)	52
2.4.1	Série 4 – $4\text{Ln}95$ e $4\text{Ln}120$ ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$, Tb^{3+} e Gd^{3+})	53
2.6	Instrumentação	54
2.6.1	Análise elementar	54
2.6.2	Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho	54
2.6.3	Análise Termogravimétrica.....	55
2.6.4	Difração de Raios-X de Monocristal e de Pó	55
2.6.5	Espectroscopia de Luminescência.....	56
2.6.5.1	Taxa de Transições Radiativas e não-Radiativas	56
2.6.6	Microscopia eletrônica de varredura	58
2.6.7	Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e ^{13}C	58
3	Resultados e Discussão	59
3.1	Resultados e Discussão I.....	59
3.1.1	Estruturas Cristalográficas	59

3.1.1.1	Série A.....	59
3.1.1.2	Série B.....	63
3.1.2	Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho	65
3.1.3	Análise termogravimétrica	66
3.1.4	Propriedades Luminescentes	68
3.1.5.1	Série A: Composto 1AEu – Comparações das metodologias sintéticas e investigação dos intermediários	76
	Experimentos-controle na investigação da formação do intermediário reativo	79
3.1.5.2	Série B: Composto 1BEu – Investigação da formação do íon oxalato <i>in situ</i>	85
3.1.6	Aplicação da MOF 1AEu.....	96
3.2	Resultados e Discussão II – Séries 2 (ácido 2-(metiltio)benzóico) e 3 (ácido 4- (metiltio)benzóico).....	100
3.2.1	Difração de Raios-X de Monocristal.....	100
3.2.1.1	Compostos da Série 2 $[Ln_2(2\text{-MeSBz})_6(H_2O)_4]$	100
3.2.1.2	Compostos da Série 3 $[Ln_2(4\text{-MeSBz})_6(DMSO)_2(H_2O)_2]$	102
3.2.2	Espectroscopia vibracional de Infravermelho	107
3.2.3	Propriedades Espectroscópicas	109
3.2.3.2	Série 3 $[Ln_2(4\text{-MeSBz})_6(DMSO)_2(H_2O)_2]$	115
3.3	Resultados e Discussão III – Série 4 (ácido 2-(metilsulfinil)benzóico)	127
3.3.1	Obtenção do ligante.....	127
3.3.2	Caracterização do Ligante	127
3.3.4	Estrutura de raios-X de monocristal dos compostos	129
3.3.3	Espectroscopia Vibracional de Infravermelho	136
3.3.4	Propriedades espectroscópicas	138
4	Conclusões e Perspectivas.....	149
4.1	Conclusões.....	149
4.2	Perspectivas	151
	Referências.....	153
	Anexos.....	167

1 Introdução

1.1 Redes ou polímeros de coordenação e Metal-Orgânicas (MOFs)

A síntese de redes ou polímeros de coordenação cristalinos porosos metal-orgânicos, também denominados de *metal-organic frameworks* (MOFs), tem recebido considerável atenção nas últimas décadas, não só devido à grande variedade de arquiteturas e topologias, mas principalmente pelo potencial de aplicação em diversas áreas como catálise [1], armazenamento e separação de gases [2], carreadores de drogas, sensores luminescentes e sondas estruturais [3]. Esses compostos são materiais híbridos orgânico-inorgânicos cristalinos, compostos por moléculas orgânicas e íons metálicos conectados para formar uma rede infinita mono, bi e tridimensional, onde o metal atua como nó e a molécula orgânica como ponte para a formação da rede¹[4].

Ligantes orgânicos com diferentes grupos funcionais têm sido empregados nas sínteses desses materiais, como por exemplo: grupo ciano, piridil, fosfato ou carboxilato, como ilustrado na figura 1.1. Dentre esses ligantes, os ácidos carboxílicos têm se destacado, porque seu ânion interage fortemente com os metais. Além disso, a diversidade de modos de coordenação do íon carboxilato, figura 1.2, possibilita a formação de estruturas variadas.

O termo MOF está associado a algumas atribuições como: ligações metal-ligante fortes, que conferem robustez à rede; unidades ligantes suscetíveis a modificação pós-sintética; e estrutura geometricamente definida, onde esta última implica dizer que o sólido deve ser altamente cristalino, um importante critério para tentar estabelecer uma correlação entre estrutura e propriedade [5]. Mas, como prever a estrutura do material obtido diante, por exemplo, dos modos de coordenação do carboxilato? E dos inúmeros fatores sintéticos, como temperatura, solvente, método de síntese, reagentes?

¹ Em 2009, a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) deu início ao projeto “Coordination polymers and metal organic frameworks: terminology and nomenclature guidelines”, visando uniformizar a linguagem a ser adotada ao se fazer referência a polímeros de coordenação e MOFs e dirimir as divergências entre pesquisadores (uma vez que são encontradas na literatura diferentes definições para estes tipos de compostos, que em alguns casos são considerados termos sinônimos). A IUPAC ainda não chegou a um consenso, mas o fim do projeto está previsto para 24 de maio de 2012, na reunião final do mesmo na cidade de Estocolmo, na Suécia. (Em: <http://www.iupac.org/web/ins/2009-012-2-200>. Acesso em: 10/01/2012). Neste trabalho, no entanto, assume-se que MOFs são polímeros ou redes de coordenação porosos e cristalinos.

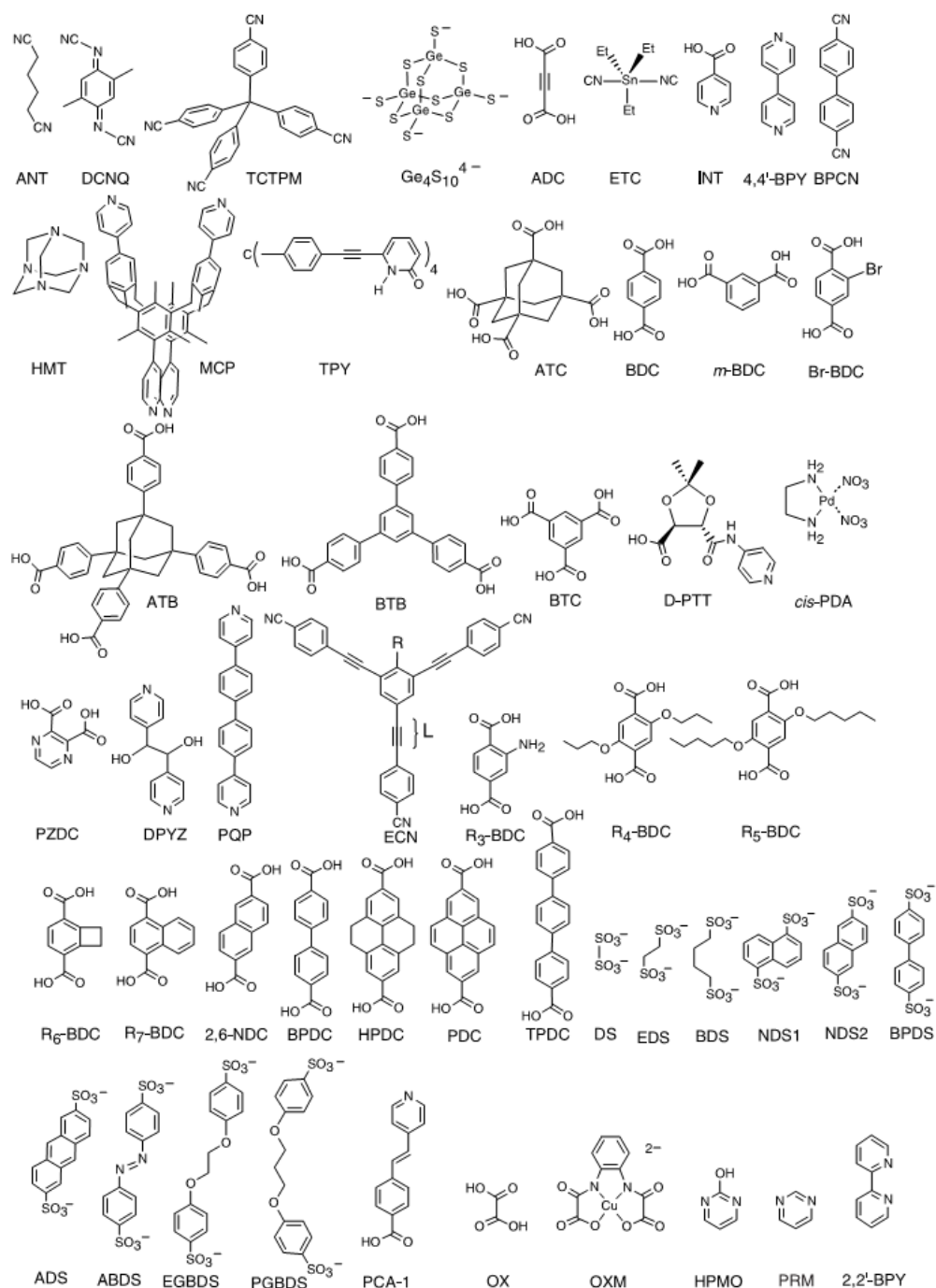


Figura 1.1: Representação de alguns ligantes utilizados na síntese das MOFs, adaptado da referência [6].

Diante da imprevisibilidade das estruturas, uma abordagem que pode ser usada na obtenção desses materiais é a síntese reticular, que consiste na arquitetura lógica de redes de coordenação (MOFs) a partir de unidades de construção secundária ou SBU (do inglês *Secondary Building Units*). Para tanto, é necessário um protocolo de

identificação do modo de coordenação, baseado nas SBUs, sob uma dada condição sintética, pois dessa maneira seria possível prever como o sistema se organizará. Além disso, esta metodologia permitiria, a partir da escolha do espaçador (ligante), a obtenção de MOFs com variação do tamanho de canal. Este procedimento foi demonstrado por Yaghi e colaboradores [7], baseado na obtenção da MOF-5, figura 1.3.

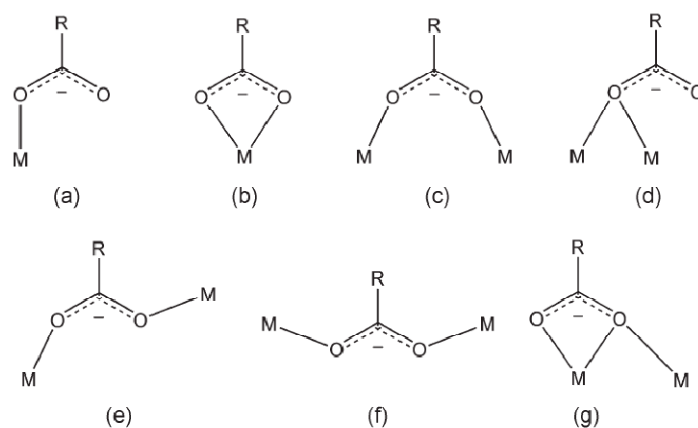


Figura 1.2: Representação dos modos de coordenação adotados pelos íons carboxilatos: (a) η^1 , (b) η^2 , (c) μ : η^1 - η^1 Z-Z (O,O'), (d) μ : η^1 - η^1 (O,O), (e) μ : η^1 - η^1 Z-E, (f) μ : η^1 - η^1 E-E, (g) μ : η^2 - η^1 .

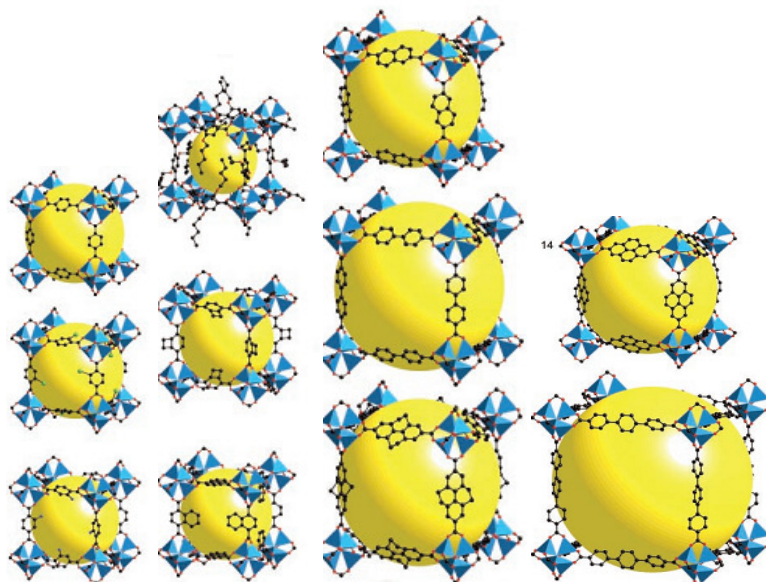


Figura 1.3: Representação da variação do espaço interno (esfera amarela) em função do espaçador utilizado. Adaptado da referência [7].

A síntese das MOFs deve ser realizada em condições brandas, quando comparado às sínteses de materiais vítreos, para que não ocorra destruição dos espaçadores nem mudança de conformação do ligante. São empregadas diversas metodologias sintéticas, como por exemplo, difusão[8], síntese hidrotermal ou solvotermal em forno programável [9] e hidrotermal assistida por microondas [10]. Entretanto, o método hidrotermal em forno programável é o mais utilizado, pois mimetiza processos geológicos de cristalização, permitindo alcançar as altas energias de ativação necessárias para iniciar o processo de nucleação de fase metaestável de complexos termodinamicamente raros, tornando possível seu isolamento e caracterização. As sínteses são realizadas em condições subcríticas onde as propriedades da água sofrem modificações tais como aumento do produto iônico, redução da polaridade e viscosidade, favorecendo a solubilização de substâncias normalmente insolúveis neste meio. O *design* de redes de coordenação depende fortemente da compreensão dos mecanismos de reação, os quais são muito complexos em situações sintéticas próximas à condição crítica ($T=374,2^{\circ}\text{C}$, $P=22,05\text{ MPa}$) ou subcrítica ($100^{\circ} < T < 374,2^{\circ}\text{C}$). Ademais, sob essas condições, reações indesejáveis e/ou secundárias podem ocorrer, dentre as quais podemos destacar a clivagem de ligação C-S [11], reações de oxidação [12], hidrólises e clivagens oxidativas [13], cicloadições [14] e hidroxilações [15].

Apesar dos esforços para entender a síntese desses materiais, tem sido observado que mesmo pequenas alterações nos parâmetros sintéticos podem levar a estruturas distintas [16],[17]. Dentre esses parâmetros podemos listar o material do recipiente da reação, volume do solvente utilizado, a natureza do solvente, pureza dos reagentes, etc. Para exemplificar a complexidade associada à síntese das MOFs e as dificuldades enfrentadas na preparação desses novos materiais, podemos citar o trabalho de Liao e colaboradores [18] que obtiveram, a partir dos mesmos materiais de partida, $(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ e ácido 1,2-benzenodicarboxílico (BDC) a 80°C) compostos distintos a partir de uma pequena variação na natureza do solvente. A síntese realizada em dimetilformamida (DMF) levou à MOF $\text{Zn}_5(\text{OH})_4(\text{BDC})_3 \cdot 2\text{DMF}$; ao passo que a síntese que empregou dietilformamida (DEF) teve como produto a rede $\text{Zn}_3(\text{OH})_2(\text{BDC})_2 \cdot (\text{DEF})_2$. Outro exemplo interessante é o de Loiseau e colaboradores [19], que pela substituição do $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ por $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, utilizando o mesmo procedimento para obtenção da MOF-5, obteve a MOF-69C ($\text{Zn}_3(\text{OH})_2(\text{BDC})_2 \cdot 2\text{DEF}$). Por outro lado, Rosi e colaboradores [20] mostraram que a MOF-69C também pode ser

obtida utilizando a metodologia sintética da MOF-5 mas, com a adição de pequenas quantidades de água e base.

Contudo, nem toda modificação, sutil ou não, resulta em produtos distintos, pois também são vistos exemplos que demonstram o contrário, onde grandes variações levaram à formação do mesmo produto. Como exemplos, podem ser citados os trabalhos de Zou e colaboradores[21] e Yang e colaboradores [22], que utilizaram em suas sínteses o ácido fumárico e que, apesar de empregarem rotas sintéticas distintas obtiveram a MOF $[\text{Eu}_2(\text{FUM})_3(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]_n$. Enquanto Zou sintetizou a MOF via refluxo em etanol utilizando o ácido fumárico, $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaOH e bipyridina, Yang a obteve através da síntese hidrotermal do ácido com Eu_2O_3 . Paralelamente a Yang, Chaudhuri e colaboradores [23] sintetizaram a MOF isoestrutural, com o íon gadolínio, fazendo uso também da síntese hidrotermal, mas partindo do fumarato de sódio e do $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Os dois autores estudaram a estabilidade térmica de suas MOFs com fumarato e a reversibilidade do processo de desidratação-hidratação. Como resultado, ficou evidenciado que para a MOF com íon európio o processo é reversível enquanto que para a MOF com íon gadolínio é irreversível, pois sofre colapso sob a remoção das moléculas de água, como evidenciado por difração de raios-X de pó. Nesta tese, a formação da MOF $[\text{Eu}_2(\text{FUM})_3(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]_n$ também foi investigada, sob diversas condições sintéticas, hidrotermal, refluxo, hidrotermal assistida por micro-ondas e a temperatura ambiente, onde foi constatada a formação preferencial da mesma.

Outro exemplo envolvendo a variação sintética na obtenção do mesmo produto, trata de MOFs mistas (dois ligantes), que também foi objeto de estudo nesta tese. No presente trabalho, foram obtidas MOFs isoestruturais, para os íons európio, térbio e gadolínio, de fórmula: $\text{Ln}_2(\text{fum})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ via reação hidrotermal do ácido fumárico com o nitrato de lantanídeo correspondente, onde foi observada a formação *in situ* do segundo ligante, o íon oxalato. Vale ressaltar que a referida MOF já havia sido descrita anteriormente por Gao e colaboradores [24]. Os autores sintetizaram as MOFs com os íons európio e térbio via tratamento hidrotermal da mistura dos ácidos oxálico e fumárico com o respectivo nitrato de lantanídeo. Esses exemplos demonstram o quão difícil e complexo é o mecanismo sintético desses materiais.

1.2 Ligantes benzoatos e seus derivados na síntese de compostos de coordenação com lantanídeos

Ácidos carboxílicos aromáticos, de modo geral, sempre foram bastante atrativos quando se trata da síntese de compostos de coordenação com íons lantanídeos. Este interesse é atribuído ao fato de que o grupo carboxilato interage fortemente com os íons lantanídeos oxofílicos, resultando em compostos termicamente estáveis. Além disso, sistema de elétrons π deslocalizados fornecem um cromóforo apto a absorver fortemente os fótons fornecidos por uma fonte de luz e são capazes de transferi-los, eficientemente, para os níveis emissores dos íons lantanídeos. Como o íon carboxilato apresentam diversos modos de coordenação e os íons lantanídeos número de coordenação flexível, variando de 7 até 10, em termos estruturais, a junção de desses íons pode resultar em materiais com fascinantes arquiteturas, além do potencial de aplicação dadas as propriedades fotofísicas dos mesmos [25], [26].

Com relação às propriedades espectroscópicas, os ácidos benzóicos funcionalizados conjugados apresentam grande influência sobre a distribuição da densidade dos elétrons π do ligante, o que é refletido, nas taxas de transferência ligante-metal bem como na posição dos tripletos afetando fortemente a resposta luminescente dos compostos de coordenação obtidos. Em termos estruturais, a introdução de uma segunda funcionalidade (não carboxilato) pode proporcionar estruturas bem diversificadas, uma vez que o ligante contendo apenas um grupo carboxilato favoreça a obtenção de compostos de coordenação de baixa dimensão, quando comparados aos ligantes multicarboxilados[27].

Na literatura estão descritos inúmeros trabalhos com ácidos benzóicos e seus derivados, seja mono, bi ou tri-substituído. Esses trabalhos têm enfoque puramente estrutural e/ou espectroscópico. Buscando encontrar correlações entre esses ácidos e o efeito do substituinte, tanto na estrutura do produto final como também nas propriedades fotofísicas, foram reunidos alguns exemplos, os quais serão mostrados a seguir.

- Estrutura

Wang e colaboradores [28] utilizaram ácido benzóico como ligante para o íon térbio, obtendo, sob condições brandas, via evaporação, uma rede de coordenação 1D.

Ao introduzirem um co-ligante aos materiais de partida, a 4,4'-bipiridina, obtiveram um polímero 3D. O íon carboxilato no polímero 1D apresenta dois modos de coordenação, o bidentado quelato (η^2) e o bidentado ponte ($\mu: \eta^1-\eta^1$), este último é o responsável pelo crescimento em uma dimensão. Entretanto, no polímero 3D, o ânion carboxilato está coordenado via modo bidentado ponte ($\mu: \eta^1-\eta^1$) e tridentado ($\mu: \eta^2-\eta^1$). A cadeia 1D, formada pelos benzoatos são interligadas pelas bipiridinas.

de Bettencourt Dias e colaboradores [29] estudaram os ácidos *o*-, *m*- e *p*-nitrobenzóicos com íons lantanídeos utilizando diferentes métodos sintéticos: cristalização para o ácido *o*-nitro; refluxo para o ácido *m*-nitro e difusão para o *p*-nitro. Com o ácido *o*-nitro, o produto obtido era composto por duas moléculas homobimetálicas, por célula unitária. Ambas as moléculas estavam ligadas a três ligantes e duas moléculas de metanol por íon európio, entretanto, os európios têm números de coordenação diferentes: na molécula 1, os metais têm número de coordenação oito, estando ligados a quatro ligantes na forma bidentada ponte ($\mu: \eta^1-\eta^1$), um ligantes na forma bidentada quelato (η^2) e duas moléculas de metanol. Por outro lado, na molécula 2, o íon európio tem número de coordenação nove e está coordenado a dois carboxilatos na forma bidentada ponte ($\mu: \eta^1-\eta^1$), um na forma bidentada quelato (η^2) e outros dois na forma tridentada ($\mu: \eta^2-\eta^1$), no qual um está no modo quelato e o outro ponte, além das moléculas de metanol.

O ligante *m*-nitro levou à formação de polímero unidimensional, onde o centro metálico (Európio) tem número de coordenação oito, estando ligado a cinco ânions carboxilatos, um na forma bidentada quelato e quatro na forma bidentada ponte; uma molécula de água e outra de etanol, completando a esfera de coordenação.

Com relação ao ligante *p*-nitro, também foi observada a formação de polímeros unidimensionais, para térbio e európio, com número de coordenação nove, entretanto, estes átomos não são equivalentes. Também são observados os modos de coordenação: bidentado quelato, bidentado ponte e tridentado.

Deacon e colaboradores [25], sintetizaram uma série de compostos utilizando ácido benzóico e diversos derivados: ácidos *o*- e *m*-metilbenzóicos, 2,4,6-trimetilbenzóico, 4-*tert*-butilbenzóico, 2-metilaminobenzóico, *m*- e *p*-nitrobenzóico, *p*-etóxi-benzóico, *m*- e *p*-metóxi-benzóico, 3,4-dimetóxi-benzóico com lantânio. A síntese empregada foi bastante simples e realizada a temperatura ambiente. Os precipitados obtidos através da mistura dos sais de sódio dos respectivos ácidos com cloreto de

lantânio, em meio aquoso, foram recrystalizados em DMSO e em DMF. Para o ácido benzóico foi obtido um polímero unidimensional de estrutura incomum, onde o íon carboxilato apresentou apenas um modo de coordenação: bidentado ponte ($\mu: \eta^1-\eta^1$). O íon lantanídeo, com número de coordenação sete, continha apenas uma molécula de solvente, DMSO e, entre os metais o número de ligantes na forma ponte alternavam entre dois e quatro ao longo da cadeia. O polímero obtido em DMF, figura 1.4 apresentou três íons lantanídeos de número de coordenação distintos, nove (La1), onze (La2) e nove (La3). O modo de coordenação predominante na estrutura é o modo tridentado ($\mu: \eta^2-\eta^1$), existindo apenas uma ligação coordenada na forma bidentada ponte: entre o lantânio-1 e o lantânio-3. As esferas de coordenação dos lantânios 1 e 3 são completadas por uma e duas moléculas de DMF, respectivamente.

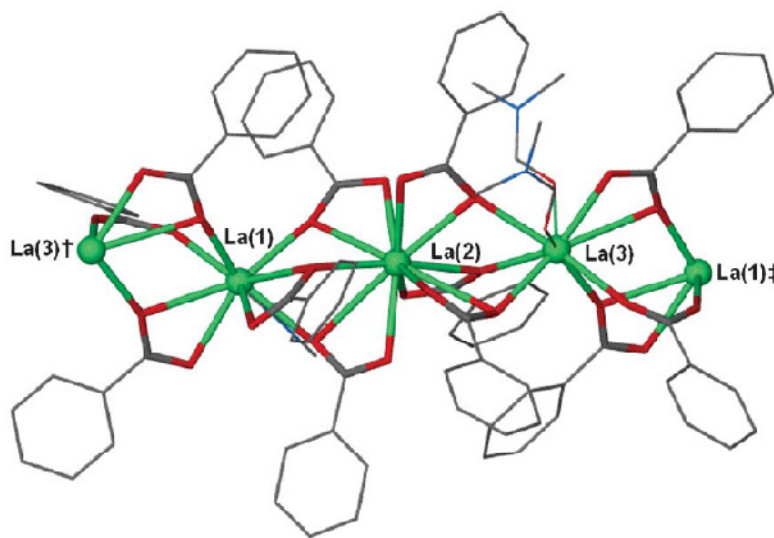


Figura 1.4: Estrutura do polímero obtido com ácido benzóico em DMF. Adaptado da referência [25].

Com relação aos ligantes alquilbenzóicos, todos resultaram em formação de polímeros, exceto o produto da síntese com o ácido 2,4,6-trimetilbenzóico, que rendeu um dímero, consequência da existência do modo de coordenação bidentado quelato terminal. Vale ressaltar que todos os polímeros apresentam modo de coordenação ponte seja bidentada ou tridentada.

O uso de um ligante com substituinte potencialmente doador e volumoso, metilamino, foi testado e levou à formação de polímero. E, assim como nos demais polímeros anteriormente obtidos, foram observados apenas os modos de coordenação ponte (bi e tridentados)[25].

Os sistemas contendo o grupo substituinte nitro resultou em estruturas poliméricas. A estrutura obtida com o *m*-nitro em DMSO é idêntica à obtida com o

ácido benzóico em termos de conectividade da cadeia polimérica, diferindo apenas do número de coordenação do lantânio, que neste caso é oito e da presença de moléculas de água e DMSO completando a esfera de coordenação. Por outro lado, o polímero obtido através da recristalização em DMF, figura 1.5, apresenta dois centros metálicos diferentes de número de coordenação oito e nove, onde os modos de coordenação ponte alternam ao longo da cadeia da seguinte forma A-B-A-C-A, onde $A = (\mu: \eta^2-\eta^1)_2$ e $(\mu: \eta^1-\eta^1)$, $B = (\mu: \eta^1-\eta^1)_4$ e $C = (\mu: \eta^1-\eta^1)_2$ e os índices representam a quantidade de um dado modo de coordenação entre os íons. Já o polímero obtido com o ácido *p*-nitro tem estrutura quase idêntica à do *m*-nitro. Contudo, todas as estruturas obtidas pelos autores diferem das reportadas por de Bettencourt Dias e colaboradores [29].

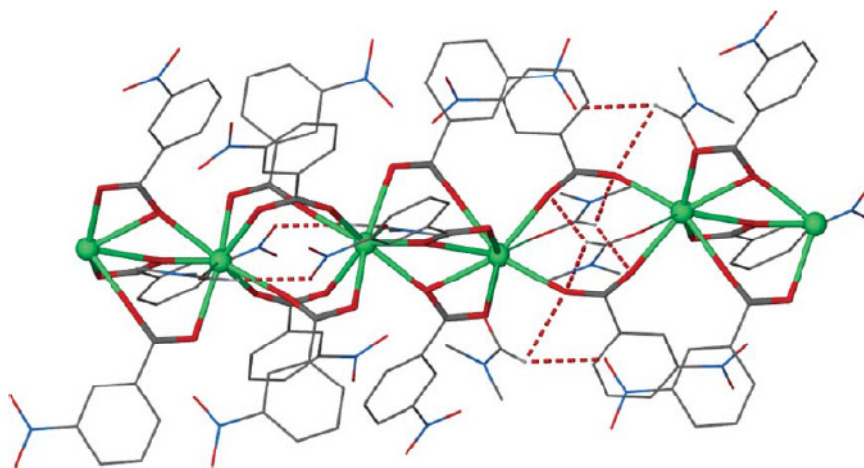


Figura 1.5: Estrutura do polímero obtido com ácido *m*-nitrobenzóico em DMF. Adaptado da referência [25].

O último sistema estudado pelos autores refere-se aos alcóxi-benzoatos. Em todos os casos foram obtidos polímeros com DMSO exceto com 4-etóxi-benzoato, o qual foi obtido em DMF. Nesses polímeros são observados apenas os modos de coordenação ponte bi e tridentado.

Dando continuidade ao estudo com benzoatos, Deacon e colaboradores [30] sintetizaram uma série de compostos com os metais ítrio e térbio com os ácidos benzóico, *o*-, *m*- e *p*-metilbenzóicos, *p*-metoxibenzóico e *m*- e *p*-nitrobenzóicos.

Com o ácido benzóico foram obtidos polímeros para os dois íons, térbio e ítrio, recristalizados em DMSO, os quais apresentam estruturas similares à do lantânio

reportada anteriormente. Entretanto, a recristalização realizada em DMF com o íon ítrio resultou em dímero.

Os ligantes metilbenzóicos levaram à formação de dímeros em todos os casos exceto o *o*-metil, o qual resultou em um polímero, onde o íon ítrio, com números de coordenação sete, não apresenta solvente, de coordenação ou de cristalização, independentemente do solvente utilizado na recristalização, DMF ou DMSO. Os dímeros obtidos apresentam o íon ítrio, com coordenação oito, apresentaram dois modos de coordenação bidentado quelato, dois bidentado ponte, uma molécula de água e outra de solvente.

Estruturas diméricas também foram obtidas através do ácido *p*-metóxi-benzóico tanto para o ítrio quanto para o térbio, onde são encontrados os mesmos modos de coordenação descritos para os ácidos *m*- e *p*-metilbenzóicos.

Polímeros foram obtidos com o ácido *m*-nitrobenzóico com ítrio e térbio em DMF. Em DMSO, o polímero obtido com ítrio apresenta além dos modos típicos de coordenação já mencionados, uma ligação coordenada no modo monodentado. Em relação aos compostos obtidos com o ácido *p*-nitrobenzóico, apenas um se apresentou como dímero, o térbio em DMF, apresentando de forma atípica, quatro ligações do íon carboxilato na forma bidentada ponte e uma bidentada quelato.

Reddy e colaboradores [31], utilizando o ácido *p*-(dibenzilamino)benzóico, obtiveram estruturas diméricas para os íons európio e térbio. O dímero de térbio apresenta número de coordenação oito e os modos de coordenação dos ânions carboxilatos presentes são: bidentado ponte e bidentado quelato terminal. Por outro lado, o dímero de európio, apresenta número de coordenação nove e cada íon está coordenado a dois íons carboxilatos na forma bidentada quelato e dois íons na forma tridentada, a esfera de coordenação é preenchida por duas moléculas de água.

Outro trabalho interessante de Reddy e colaboradores [26] envolve a utilização do ácido 4-((1H-benzo[d]imidazol-1-yl)metil)benzóico na síntese de redes de coordenação com európio e térbio. O polímero apresenta dois sítios metálicos independentes de número de coordenação oito. Um dos sítios metálicos está coordenado a sete átomos de oxigênio, de quatro carboxilatos na forma bidentada ponte, um íon nitrato, uma molécula de água e um nitrogênio da porção benzimidazol, enquanto o outro sítio está coordenado a quatro íons carboxilatos, um na forma bidentada quelato e os demais na forma bidentada ponte. A esfera de coordenação é completada com três moléculas de água.

Zhang e colaboradores [27] sintetizaram a partir do ácido 4-acetamidobenzóico, polímeros com íon európio e com 4,4'-bipiridina como coligante, dímeros pela adição das bases 2,2'-bipiridina ou 1,10-fenantrolina como coligantes ao meio reacional. Neste último caso, observou-se que ocorre a incorporação das bases à estrutura formada. O ligante, no polímero sem a 4,4'-bipiridina adotou um único modo de coordenação, o bidentado ponte. Neste caso, cada íon metálico está coordenado a quatro ligantes, estendendo a cadeia em uma dimensão. Já o polímero obtido na presença da 4,4'-bipiridina, apresenta um íon carboxilato coordenado na forma bidentada quelato e quatro na forma bidentada ponte. As moléculas da 4,4'-bipiridina não coordenam ao sítio metálico, estão presentes como moléculas hospedeiras ao longo dos canais 1D. Nas sínteses envolvendo a 2,2'-bipiridina e a 1,10-fenantrolina, o ligante benzoato apresenta dois modos de coordenação: bidentado ponte e tridentado e os coligantes atuam como quelatos terminais, impedido o crescimento da cadeia.

Junk e colaboradores[32] estudaram uma série de ligantes benzoatos com substituintes polares: nitro, amino, hidóxi e metóxi, com íons lantanídeos európio, térbio e gadolínio. Dentre os compostos sintetizados apenas o metóxi-benzóico teve a estrutura elucidada por raios-X de monocristal. Os demais tiveram a estrutura elucidada por comparação entre os padrões de raios-X de pó.

Os ligantes *o*- e *p*-metóxi-benzóicos, são de interesse específico desta tese, pois têm estruturas similares aos ligantes aqui empregados, *o*- e *p*-(metiltio)benzoatos, no estudo com derivados de ácido benzóico. Os autores obtiveram dímeros com o ligante *orto*-substituído, onde os ligantes adotam dois modos de coordenação; quelato bidentado (η^2) e tridentado ($\mu: \eta^2-\eta^1$). Em contra partida, o ligante *p*-substituído, formou polímeros, onde o ligante adotou apenas o modo de coordenação ponte: quelato ($\mu: \eta^1-\eta^1$) e tridentado ($\mu: \eta^2-\eta^1$).

Quando comparado esses resultados aos da presente tese, tem-se uma inversão de comportamento: o ligante *o*-substituído forma um polímero unidimensional, não existindo o modo de coordenação tridentado, enquanto que para o ácido *p*-substituído tem-se a formação de dímeros, não sendo observada, mais uma vez, a ligação tridentada.

Os dados da literatura com benzoatos substituídos mostram que vários fatores afetam a estrutura dos compostos de coordenação formados, dentre eles estão o raio iônico do lantanídeo, a metodologia de síntese e o meio reacional e, a análise inicial do caráter eletrônico do substituinte bem como sua posição não esclarece o quão influente

eles são. Embora o número de trabalhos seja significativo, não estão estabelecidos, até o momento, os parâmetros que determinam a formação preferencial de uma dada estrutura, seja dímero ou polímero.

- Propriedades Espectroscópicas

Wang e colaboradores [28] estudaram as propriedades fotofísicas dos polímeros de térbio 1D (ácido benzóico) e 3D (ácido benzóico e bipyridina) e verificaram que a rede com 4,4'-bipyridina apresentava melhor resposta luminescente. Contudo, devido à natureza insolúvel dos mesmos, os autores não determinaram os rendimentos quânticos.

Panigrahi [33] estudou o efeito do substituinte nas propriedades luminescentes do íon térbio, em solução aquosa, com os ácidos *o*-, *m*- e *p*- metil, metóxi e aminobenzóico e os ácidos *o*- e *m*-nitrobenzóicos em relação ao ácido benzóico, cuja emissão foi tomada como referência. As medidas foram realizadas em pH 6 com razão estequiométrica ligante:metal de 10:1. O autor observou que a introdução dos grupos *p*-amino e *o*-metil levaram a uma diminuição da emissão do íon, enquanto que a presença do grupo nitro casou a supressão da luminescência. No entanto, para os demais grupos substituintes, foi observado o aumento da emissão do íon térbio em relação ao benzoato não substituído, onde os ácidos *o*-, *m*- e *p*-metoxibenzóicos apresentaram a melhor resposta luminescente. Este estudo foi realizado de forma qualitativa, não correlacionando, de forma efetiva, o efeito de cada substituinte na emissão.

de Bettencourt Dias e colaboradores [29] em seu estudo sobre o efeito da posição do substituinte, utilizando nitrobenzoatos, verificou a emissão de ambos os íons, európio e térbio, diferentemente de Panigrahi, que para o íon térbio, observou total supressão da luminescência. O estudo foi realizado em solução metanólica, na razão estequiométrica ligante:metal de 1:1. Vale ressaltar que, não se sabe que espécie foi avaliada, considerando as razões estequiométricas empregadas em cada estudo. Os autores obtiveram compostos com tempos de vida e rendimentos quânticos de 305 a 331 μ s e 1% (európio) e 448 a 789 μ s e 3 % (térbio), respectivamente. De acordo com os autores a posição do grupo nitro não afeta fortemente as propriedades luminescentes, uma vez que o estado tripleto para os três ligante está em torno de 25.000 cm^{-1} .

Junk e colaboradores[32]também estudaram as propriedades espectroscópicas dos nitrobenzoatos e, mais uma vez, assim como Panigrahi, não observou emissão para o térbio nem o európio. Neste caso, é importante salientar que as medidas foram

realizadas no estado sólido. Os autores também estudaram, de forma qualitativa, o efeito dos substituintes polares: amino, nitro, hidróxi e metóxi, na resposta luminescente. De acordo com o estudo realizado, com relação ao íon európio, apenas os compostos obtidos a partir dos ácidos *o*-, *m*-, *p*-metóxi-benzóicos emitiram. Em contra partida, para o íon térbio, como já fora mencionado, apenas para os nitrobenzoatos não foi observada luminescência. Com relação à posição dos tripletos, os hidróxi-benzoatos apresentam os maiores valores, aproximadamente 30.000 cm^{-1} enquanto que os nitrobenzoatos apresentam os menores valores, cerca de 22.000 cm^{-1} .

Reddy e colaboradores [31] mostraram a eficiência do ácido *p*-(dibenzilamino)benzóico como antena para o íon térbio, cujo rendimento quântico no estado sólido foi de 82%. Entretanto, este mesmo ligante apresentou rendimento quântico inferior a 0,01% para o íon európio. Analisando o espectro de excitação e emissão dos dois compostos, é nítida a ineficiência deste ligante para o íon európio (figura 1.6), uma vez que se observa uma banda larga e intensa (ligante) no espectro de emissão do mesmo. Além disso, a estrutura do composto (dímero), figura 1.7, mostra duas moléculas de água coordenadas ao íon que contribuem para os processos de decaimento não radiativo.

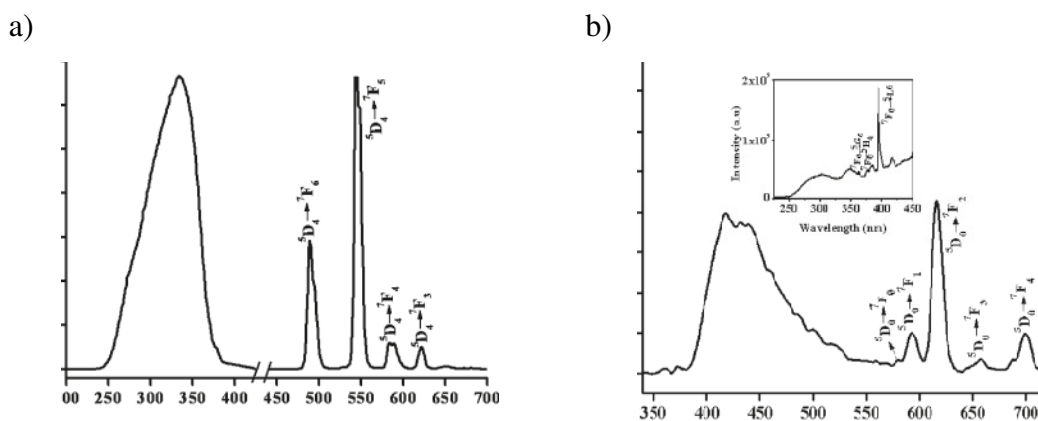


Figura 1.6: a) espectro de excitação (λ_{sem} 545 nm) e emissão (λ_{exc} 334 nm) do dímero de térbio e b) espectro de excitação, imagem inserida, (λ_{ems} 612 nm) e emissão (λ_{exc} 308 nm) do dímero de európio. Adaptado da referência [31].

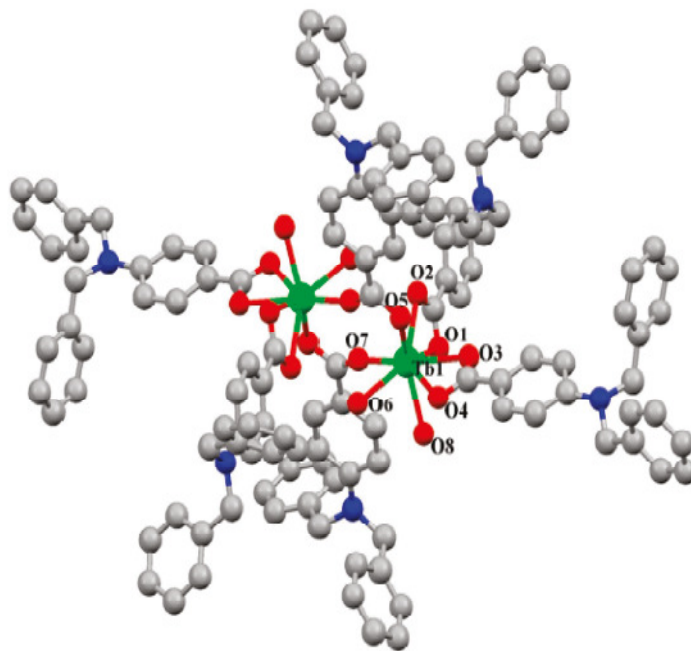


Figura 1.7: Estrutura do dímero $Tb_2(L)_6(H_2O)_4$ (L =dibenzilamino benzoato), adaptado da referência [31].

As redes de coordenação com o ácido 4-((1H-benzo[d]imidazol-1-il)metil)benzóico e os íons európio e térbio sintetizadas por Reddy e colaboradores[26], apresentaram rendimentos quânticos no estado sólido de 14,5% e 1,2% para térbio e Európio, respectivamente. Comparando os rendimentos quânticos obtidos anteriormente com os dímeros derivados do ácido *p*-(dibenzilamino)benzóico, esse ligante se mostrou um pouco mais eficiente para o Európio, no entanto, esse rendimento ainda é muito baixo.

Zhang e colaboradores [27] com seus polímeros e dímeros, obtidos a partir do ácido 4-acetamidobenzóico (aba) reportaram, em um estudo qualitativo, que todos os compostos sintetizados apresentam intensa emissão, onde entre os compostos com európio, o dímero contendo 2,2'-bipiridina ($[Eu_2(aba)_4(2,2'-bpy)_2(NO_3)_2] \cdot 4H_2O$) exibiu maior intensidade de emissão, seguido dos polímeros $[Eu(aba)_2(NO_3)(C_2H_5OH)_2]$ e $[Eu(aba)_3(H_2O)_2] \cdot 0.5(4,4'-bpy) \cdot 2H_2O$.

Em relação ao uso de ácidos benzóicos dissustituídos, podemos destacar o trabalho de Bettencourt Dias e colaboradores que sintetizaram respectivamente dímeros e rede de coordenação com os ácidos e 2-nitro-4-tiofeno-3-il benzóico [34] e 2-cloro-5-nitrobenzóico[35] com íons lantanídeos. Nos dois casos os rendimentos quânticos obtidos foram baixos tanto para térbio quanto para Európio. Os melhores resultados

foram observados para os compostos obtidos a partir do ácido 2-cloro-5-nitrobenzóico, cujos valores foram: 3,7% para térbio e 1% para Európio.

Reddy e colaboradores [36] sintetizaram dois ácidos benzóicos 3,5-dissubstituídos a partir do ácido-3,5-dihidroxi-benzóico utilizando brometo de benzila ou 2-(bromometil)piridina. Os ácidos 3,5-bis(benzilóxi)benzóico e 3,5-bis(piridino-2-ilmetóxi)benzóico forneceram redes de coordenação unidimensionais com os íons térbio e európio. Os rendimentos quânticos obtidos com o íon térbio foram de 60 e 27%, enquanto para o íon európio, os rendimentos ficaram em torno de 1,5 e 1,0%, para o primeiro e o segundo ácidos, respectivamente. Os resultados espectroscópicos mostram que o ácido 3,5-bis(benziloxi)benzóico é um ligante mais eficiente, uma vez que tanto para o európio como para o térbio os rendimentos quânticos são maiores. No entanto, a introdução de um terceiro grupo benzilóxi levou a uma mudança significativa, tanto em termos estruturais quanto em relação às propriedades espectroscópicas, como descrito em outro trabalho por Reddy e colaboradores [37]. O complexo de fórmula $Tb(L)_3(C_2H_5OH)(H_2O)$ obtido a partir do ácido 3,4,5-tribenzilóxi-benzóico (L) com o íon térbio apresentou uma queda brusca no valor do rendimento quântico de 60% para 1%. Tal comportamento pôde ser justificado pela diferença de energia entre o estado tripleto do ligante (21.824 cm^{-1}) e o nível emissor do térbio ($^5D_4\ 20.400\text{ cm}^{-1}$) que, segundo Latva [38], se for inferior a 1850 cm^{-1} favorece o processo de retro-transferência, principal canal de supressão da luminescência do íon térbio.

Nenhum desses trabalhos faz relação entre a natureza eletrônica do substituinte no ácido benzóico e as propriedades espectroscópicas. O único trabalho que tenta fazer uma correlação é o de Reddy e colaboradores [39] que estudaram o efeito dos grupos doador ($-OCH_3$) e retirador ($-NO_2$) de elétrons na posição *meta* no ácido 4-benzilóxi-benzóico (figura 1.8). Com os três ligantes estudados foram obtidos dímeros com os íons európio, térbio e gadolínio.

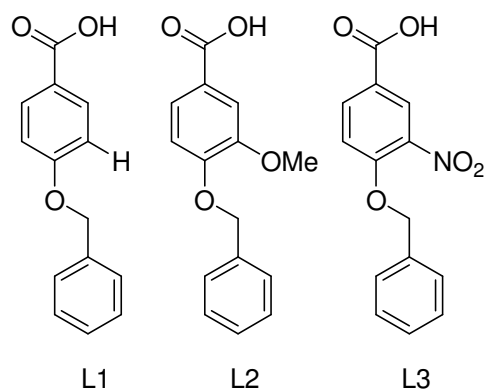


Figura 1.8: Estruturas dos ácidos utilizados no estudo.

As estruturas dos compostos de térbio com os ligantes L1 (4-benzilóxi-benzóico) e L2 (3-metóxi-4-benzilóxi-benzóico) foram resolvidas por difração de raios-X de monocristal e apresentaram as seguintes fórmulas: $\text{Tb}_2(\text{L1})_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{DMSO})_2$ e $\text{Tb}_2(\text{L2})_6(\text{MeOH})_2(\text{H}_2\text{O})_4$, respectivamente. A partir dos compostos de gadolínio foram obtidos os níveis tripletos dos ácidos L1, L2 e L3 (3-nitro-4-benzilóxi-benzóico), cujos valores foram, respectivamente, 26.178 cm^{-1} , 24.813 cm^{-1} e 24.937 cm^{-1} . Esses resultados mostraram que não houve variação significativa entre os níveis tripleto dos ligantes com a introdução dos grupos, doador ($-\text{OCH}_3$) ou retirador ($-\text{NO}_2$) de elétrons. Por outro lado, os valores dos rendimentos quânticos quando comparados com o ligante monossustituído (10%), revelaram um aumento para o íon térbio de três vezes com a introdução do grupo doador (33%) e uma queda de 90% com a introdução do grupo nitro (0,1%). Esta diminuição foi atribuída à presença de canais de desativação via transição $\pi^* \rightarrow n$ do grupo nitro juntamente com banda de transferência de carga íon ligante. Em relação ao íon európio, a tendência observada é a mesma, cujos valores de rendimentos quânticos foram 0,14%, 0,49% e 0,04%, para os ligantes L1, L2 e L3, respectivamente, o que mostrou que esses ligantes são antenas muito menos eficientes para esse íon.

Como pode ser visto, até o momento, não existe uma correlação, apesar dos dados da literatura, sobre o efeito da posição, bem como o caráter de substituinte, doador ou retirador nas propriedades espectroscópicas. O que se sabe é: o substituinte afeta a distribuição da nuvem eletrônica nos compostos, mas o modo como se dá essa perturbação ainda é desconhecido, e isto motiva o estudo de benzoatos substituídos como ligantes na preparação de compostos de coordenação com íons lantanídeos.

1.3 Aplicação de MOFs em Catálise

Embora as MOFs apresentem algumas das características das zeólitas, tais como alta área interna, uniformidade de poros e tamanho de cavidade, estes dois materiais são acentuadamente diferentes em outros aspectos como: estruturas diversificadas, por apresentarem componentes orgânicos, estabilidade térmica inferior, podendo ser aplicada apenas em condições sintéticas mais brandas. Como vantagem, as MOFs, por exemplo, podem ser sintetizadas com uma variedade química muito maior que as zeólitas devido à diversidade dos componentes orgânicos que podem ser usados. Quanto às desvantagens, algumas MOFs apresentam perda da microporosidade permanente, após a remoção do solvente e, por fim, muitas MOFs mostram boa estabilidade térmica, mas são poucas as que se mantêm íntegras a temperaturas acima de 500°C. A estabilidade térmica relativamente baixa é um fator limitante na aplicação, de forma geral, das MOFs em catálise, e restringe sua utilização como catalisador a reações em condições mais brandas [40]. Embora o uso em catálise heterogênea tenha sido uma das primeiras propostas de aplicação para esses materiais [41], [40], apenas nos últimos anos o estudo de reações catalisadas por MOFs tem recebido maior atenção.

Com relação às propriedades catalíticas, Corma e colaboradores [42] destacaram que esses materiais poderiam ser divididos em três partes: (i) o componente metálico, (ii) o ligante orgânico e (iii) o sistema de poros. Sendo assim, é possível pensar em diferentes tipos de catalisadores baseados em MOFs que podem ser classificados como: MOFs com grupos funcionais reativos – nas quais a atividade catalítica está relacionada a um grupo funcional do componente orgânico; MOFs como matrizes hospedeiras (ou reação cavidade nanométrica) – nos quais nenhum dos componentes está envolvido na catálise, e, portanto, não são de interesse do presente trabalho; e MOFs com sítios metálicos ativos – onde a atividade catalítica está associada ao componente metálico e inclui MOFs que apresentam um ou dois tipos de centros metálicos que atuam tanto como componente estrutural quanto como sítio catalítico ativo.

A maioria dos trabalhos disponíveis envolve a atividade catalítica associada ao componente metálico. Um dos pioneiros nesta linha de pesquisa foi Fujita e colaboradores [43] que estudaram a reação de cianossililação de aldeídos na presença de um polímero de coordenação 2D de cádmio, onde a remoção do solvente não foi necessária. Nesse estudo foi observado o efeito do tamanho do substrato, uma vez que o

aldeído deve entrar na cavidade do material para atingir o sítio catalítico de Cd(II), que, por sua vez, atua como ácido de Lewis, provavelmente através da substituição de um ligante lábil pela molécula do substrato.

Alaerts e colaboradores [44] descreveram um trabalho interessante, no qual investigaram a MOF anidra $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$, onde BTC = 1,3,5-benzenotricarboxilato, como catalisador ácido. Visando avaliar a atuação do material como ácido de Lewis ou de Brønsted, os autores investigaram três reações cujas seletividades, na formação dos produtos, diferem significativamente de acordo com o tipo de catalisador: isomerização do epóxido do alfa-pineno; ciclização do citronelal; e rearranjo de alfa-bromoacetais e observaram que a MOF empregada comportou-se como ácido de Lewis duro. Quanto à reutilização da MOF, a atividade catalítica diminuiu consideravelmente após o primeiro ciclo de reação.

A MOF $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ como catalisador também foi objeto de estudo de Kaskel e colaboradores [45] em reações de cianocililação de benzaldeído e acetona. O acesso ao sítio catalítico foi permitido através da remoção das moléculas de água coordenadas. Nas condições empregadas, em um período de 72 horas foi observada a conversão de 57% do aldeído enquanto que a reação controle, sem catalisador, apresentou conversão de apenas 10% do reagente nesse mesmo período. Os testes realizados com a acetona apresentaram rendimentos baixos, indicando que a aplicação para outros substratos é limitada. A MOF, neste estudo, atuou com ácido de Lewis brando.

Horike e colaboradores [46] também exploraram a atividade catalítica de MOFs em reação de cianossililação. A MOF empregada, $\text{Mn}_3[(\text{Mn}_4\text{Cl})_3(\text{BTT})_8(\text{CH}_3\text{OH})_{10}]_2$, apresenta dois sítios distintos de manganês, onde um deles tem coordenação insaturada (figura 1.9). Nesta reação, foi observada uma seletividade de 98% para o benzaldeído após 9 horas. Além da reação de cianossililação, a reação aldólica de Mukaiyama também foi testada na presença da mesma MOF com bons resultados.

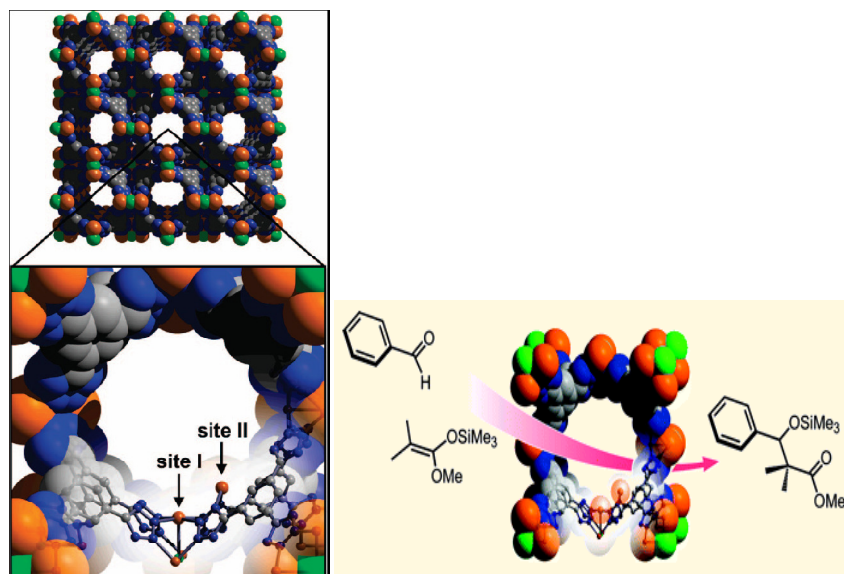


Figura 1.9: Ilustração da cavidade, dos sítios metálicos e da catálise por ácidos de Lewis da aldol de Mukaiyama, adaptado da referência [46].

Outros exemplos de reações orgânicas catalisadas por MOFs são: condensação de Knoevenagel [47]; oxidação de olefinas [48]; redução de nitroaromáticos [49]; transesterificação [50]; e aquelas envolvendo o uso de MOFs e polímeros de coordenação com íons lantanídeos.

Martín-Matute e colaboradores [1] prepararam uma série de MOFs Ln(BTC), com moléculas de solvente hospedadas, termicamente estáveis até 480°C. Essas MOFs catalisam a reação de cianossililação de aldeídos e cetonas com excelentes rendimentos em curtos tempos de reação. A catálise heterogênea ocorreu sem solvente e a temperatura ambiente, com o catalisador podendo ser reciclado e reutilizado por pelo menos cinco vezes sem perda de eficiência ou da cristalinidade.

Han e colaboradores, por sua vez, utilizaram a MOF $\text{Tb}[\text{V}_6\text{O}_{13}\{(\text{OCH}_2)_3\text{C}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-4-\text{CO}_2)\}\{(\text{OCH}_2)_3\text{C}-(\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4-4-\text{CO}_2)\}_2\}]^{4-}$ em reações de oxidação de sulfetos [51].

Koner e colaboradores sintetizaram sob condições hidrotermais várias redes de coordenação 1D do tipo $[\text{Ln}_2(\text{N}_3)(\text{nic})_2(\text{OH})_3(\text{Hnic})(\text{H}_2\text{O})]$, onde Hnic = ácido nicotínico, que exibiram excelente atividade na reação de epoxidação de olefinas [52] e Almeida Paz e colaboradores [53] testaram a utilização da MOF $[\text{La}(\text{H}_3\text{nmp})]$ em reação de abertura de epóxido com óxido de estireno em etanol e metanol (figura 1.10), com bons resultados.

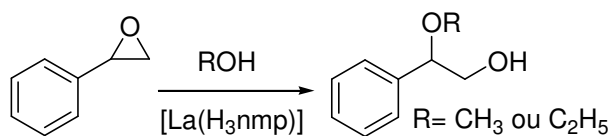


Figura 1.10: Representação da reação de abertura do óxido de estireno com metanol ou etanol resultando no 2-alcóxi-álcool.

Os exemplos citados anteriormente mostram a versatilidade das MOFs e polímeros de coordenação como catalisadores em diferentes reações químicas e justificam o interesse crescente no estudo dessas estruturas no campo da catálise, onde as MOFs a base de lantanídeos são especialmente interessantes, pois a investigação de suas propriedades fotofísicas poderia auxiliar o entendimento do processo catalítico.

2 Objetivos

Este trabalho tem como objetivo geral a síntese de novos compostos e/ou redes de coordenação metal-orgânicas com íons lantanídeos, a partir de ligantes bifuncionalizados rígidos (ácidos fumárico, 2- e 4-(metiltio)benzóicos e 2-(metisulfinil)benzóico), que possam ser empregados como dispositivos moleculares conversores de luz ou como catalisadores.

Os objetivos específicos consistem em:

- Estudar, para o sistema fumarato, os meios reacionais (oxidantes, reagentes, solvente) na seletividade da formação de compostos de coordenação e as condições reacionais (tratamento hidrotérmico, ação de micro-ondas) na morfologia e cristalinidade dos sólidos.
- Avaliar, para os ligantes benzoatos, o efeito das diferentes propriedades eletrônicas, estéricas e de coordenação dos substituintes ($-\text{SCH}_3$ e $-\text{S}(\text{O})\text{CH}_3$), para tentar estabelecer sua influência sobre a estrutura e propriedades espectroscópicas dos compostos formados.

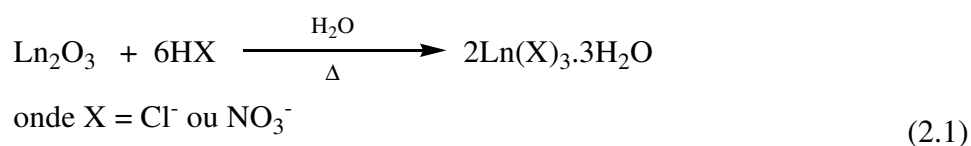
2 Procedimento Experimental

2.1 Reagentes

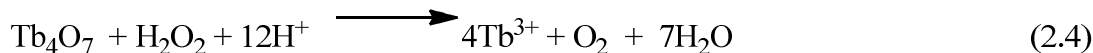
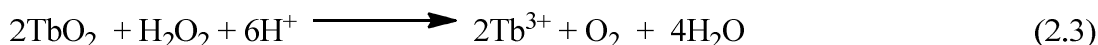
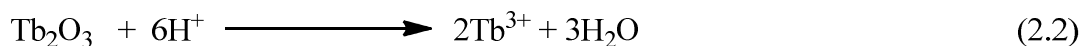
O ácido fumárico, os ácido 2 e 4-(metitotio)benzóico, os óxidos de lantanídeo (Eu_2O_3 , Tb_4O_7 e Gd_2O_3 99,99%) e o alitrifluoro borato de potássio foram todos obtidos da **Sigma-Aldrich Co.** utilizados sem purificação prévia. Os ácidos, nítrico e clorídrico P.A., periodato de sódio empregados são da marca Vetec.

2.1.1 Preparação do sal de lantanídeo (nitrato e/ou cloreto)

Os sais de európio e gadolínio foram preparados pelo tratamento do respectivo óxido com solução aquosa de HNO_3 ou HCl 0,7 M. A mistura foi mantida sob agitação e aquecimento brando até total reação com o óxido. Em seguida, o procedimento de evaporação – diluição foi repetido diversas vezes, tomando-se o cuidado de não secar por completo a solução, até atingir o pH 5. Então, toda a água foi evaporada e o sal seco sob vácuo.

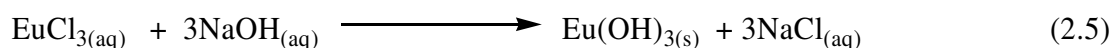


Para o preparo do sal de térbio o mesmo procedimento foi seguido, mas foi necessária a adição de alíquotas de 0,5 mL de peróxido de hidrogênio até total redução do Tb (IV) a Tb(III). A total redução do Tb(IV) ficou comprovada quando a solução tornou-se límpida.



2.1.2 Preparação do hidróxido de európio

O hidróxido de európio foi obtido pelo tratamento da solução do seu sal com hidróxido de sódio em excesso. A adição foi feita até cessar a formação de precipitado. Em seguida, a mistura foi centrifugada e o precipitado lavado, com água deionizada, até que todo o excesso de base fosse retirado e o pH da água de lavagem atingisse um valor entre 6-7. O produto foi seco sob vácuo.



2.2 Síntese dos compostos obtidos a partir do ácido fumárico (1)

2.2.1 Série 1A

2.2.1.1 $[\text{Ln}_2(\text{Fum})_3(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{XH}_2\text{O}]_n$ (A) onde X = 3 para Eu^{3+} (1AEu) e 2 para Tb^{3+} (1ATb) e Gd^{3+} (1AGd) – Reação em Forno Programável

Ácido fumárico (1,5 mmol), nitrato de lantanídeo (1 mmol), hidróxido de sódio (3mmol) e água deionizada (5,0 mL) foram colocados em um reator de Teflon de 12 mL, selados em um reator e aquecidos por 72h a 160°C em forno programável (figura 2.1). O sistema foi resfriado naturalmente dentro do forno até atingir a temperatura ambiente. Os cristais obtidos foram separados por filtração e lavados com água, etanol e acetona. O rendimento foi 65% baseado nos lantanídeos. O rendimento da reação foi determinado por titulação complexométrica do íon lantanídeo utilizando uma solução

0,010M de EDTA e uma solução tampão de ácido acético/acetato de sódio a pH= 6,0 com alaranjado de xilenol como indicador.

Os produtos obtidos são insolúveis em água e em solventes orgânicos. Composição elementar experimental (teórico) para os compostos foram: **1AEu** C 18.41% (18.66); H 2.99% (2.61); **1ATb** C 17.53% (18.76); H 2.88% (2.36) e **1AGd** C 18.85% (16.66); H 2.29% (2.37).

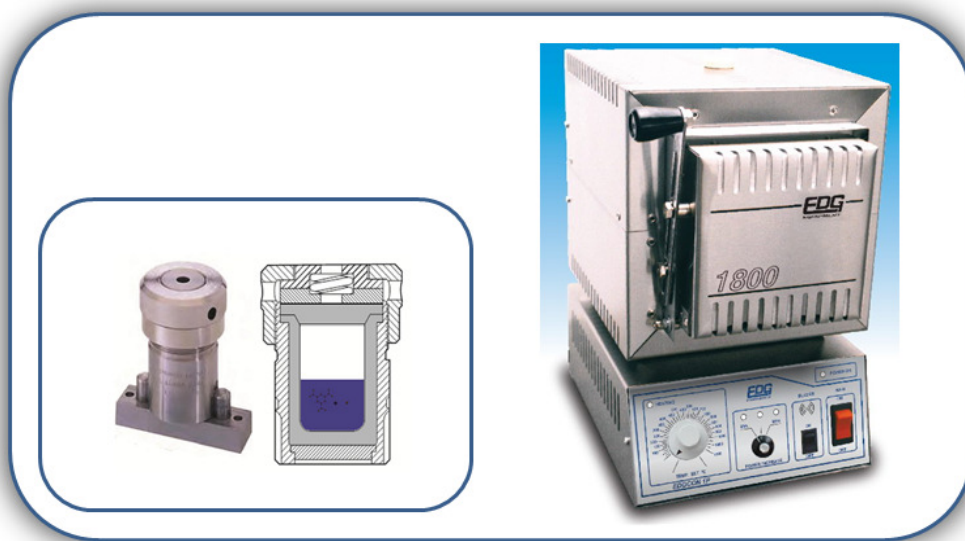


Figura 2. 1: Representação do reator utilizado nas sínteses hidrotermais e forno programável.

2.2.1.2 $[\text{Eu}_2(\text{Fum})_3(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_n$ (**1AEu**) – Reação em Forno Micro-ondas

Em um reator de teflon de 12 mL foram adicionados o ácido fumárico (**1**) (0,3 mmol), nitrato de európio (0,2 mmol) e quando necessário, hidróxido de sódio (0,6 mmol) e 5 mL de água deionizada. Em seguida, os reatores foram colocados em um forno de micro-ondas doméstico Brastemp Jet Defrost BSM27, variando-se o tempo, a potência empregada e a resença da base. Foram realizados oito experimentos, conforme descrição na tabela 2.1.

Tabela 2. 1: Condições reacionais.

Experimento	Tempo (s)	Base (NaOH)	Potência (W)
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

Notação: tempo – 30s (-) e 60s (+); base –ausente (-) e presente (+); potência – 150 W (-) e 300 W (+).

2.2.2 Série 1B

2.2.2.1 $[\text{Ln}_2(\text{Fum})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n$ (B) onde $\text{Eu}^{3+} = 1\text{BEu}$, $\text{Tb}^{3+} = 1\text{BTb}$ e $\text{Gd}^{3+} = 1\text{BGd}$ – Reação em forno programável

Em um reator de Teflon foram adicionados o ácido fumárico (1,5 mmol), o nitrato de lantanídeo (0,4 mmol) e a água deionizada (5,0 mL). Em seguida, o reator foi selado e aquecido a 160°C por 12h. O sistema foi resfriado naturalmente até atingir a temperatura ambiente. Os cristais obtidos foram coletados por filtração e lavados com água deionizada, etanol e acetona e depois secos sob vácuo. Rendimento foi de $\approx 70\%$ baseado nos lantanídeos. Os produtos obtidos são insolúveis em água e em solventes orgânicos. Composição elementar experimental (teórico) para os compostos foram: **1BEu** C 15,58% (15,72); H 3,08% (2,64); **1BTb** C 15,67% (15,44); H 2,76% (2,59); **1BGd** C 15,87% (15,50); H 3,95% (2,60).

2.2.2.2 Experimentos-controle

Os experimentos controle foram realizados de acordo com o procedimento acima exceto para o experimento 9, que foi realizado a temperatura ambiente. Os dados estão sumarizados na tabela 2.2.

Tabela 2. 2: Materiais de partida dos experimentos controle.

Experimentos	Reagentes
1	Eu(NO ₃) ₃ + H ₂ Fum + Argônio (borbulhado por 3horas na mistura reacional)
2	EuCl ₃ + H ₂ Fum
3	NaNO ₃ + H ₂ Fum
4	EuCl ₃ + H ₂ Fum + NaNO ₃
5	H ₂ Fum
6	EuCl ₃ + H ₂ Fum + NaClO
7	EuCl ₃ + H ₂ Fum + H ₂ O ₂
8	EuCl ₃ + H ₂ Fum + Na ₂ SO ₄
9	EuCl ₃ + H ₂ Fum + NaClO

2.3 Síntese dos compostos obtidos a partir dos ácidos 2 e 4-(metiltio)benzóico (2 e 3)

2.3.1 Série 2 – [Ln₂(2-MeSBz)₆(H₂O)₄]

Em um balão de fundo redondo contendo água deionizada (30 mL) e o ácido 2-(metiltio)benzóico (**2**), 1,5 mmol, 0,252 g, foi tratado com NaOH (1,5 mmol, 0,060g) e mantido sob agitação até total dissolução. Esta solução foi adicionada lentamente a 20 mL de solução aquosa de Eu(NO₃)₃.6H₂O (0,5 mmol, 0,223g). Houve formação imediata de precipitado. A mistura reacional foi mantida sob agitação por 4h a

temperatura ambiente. O precipitado foi filtrado, lavado com água e etanol e seco sob vácuo. Cristais incolores tipo agulha foram obtidos por cristalização em mistura acetona:água (1:1). O rendimento da reação foi de 90% baseado nos lantanídeos. Análise elementar experimental (calculado): **2Eu** C 42,12% (41,80); H 4,05% (3,65); S 14,74% (13,95); **2Tb** C 37,4% (41,38); H 3,35% (3,62); S 12,76 % (13,81); **2Gd** C 36,40% (41,18); H 3,40% (3,63); S 12,96% (13,84).

P.F. (decomposição): 2Eu (315-317°C); 2Tb (301-302°C) e 2Gd (328-330°C).

2.3.2 Série 3 – $[\text{Ln}_2(4\text{-MeSBz})_6(\text{DMSO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

Em um balão de fundo redondo o ácido 4-(metiltio)benzóico (4-MeSBz) (1,5 mmol, 0,252g) em água deionizada (30 mL) foi tratado com NaOH (1,5 mmol, 0,060g) e agitado até total dissolução. Então, essa solução foi vagarosamente adicionada a uma solução de sal de lantanídeo, $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,5 mmol, 0,223g) em 20 mL de água. Houve formação imediata de precipitado. A mistura reacional foi mantida sob agitação por 4h a temperatura ambiente. O precipitado foi filtrado e lavado com água e etanol e seco ao ar. Cristais incolores tipo bloco foram obtidos através de recristalização em DMSO em um período de aproximadamente uma semana. O rendimento foi de 90% baseado nos lantanídeos. Análise elementar experimental (calculada): **3Eu** C 41.15% (41.65), H 4.35% (3.90), S 17.69% (17.11); **3Tb** C 41.46% (41.27); H 4.02% (3.86); S 16.86% (16.95) **3Gd** C 41.44% (41.36); H 4.17% (3.87); S 16.47% (16.99).

P.F.: 3Eu (154-155°C); 3Tb (155-156°C); 3Gd (157-158°C)

2.3.2.1 Série 3 mista $[\text{Tb}_x\text{Eu}_{(1-x)}(4\text{-MeSBz})_6(\text{DMSO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ – x = 0,5; 0,75 e 0,9

Para o sistema misto Tb:Eu 50, 75 e 90% , a proporção estequiométrica e o procedimento sintético empregado na seção 2.4.2 foram mantidos. Para o composto

Tb:Eu 50% (**3TbEu50**), foram adicionados 0,25 mmol de cada um dos sais, para o composto Tb:Eu 75% (**3TbEu75**), foram adicionados 0,375 mmol de nitrato de térbio e 0,125 mmol de nitrato de európio e finalmente, para o sistema Tb:Eu 90% (**3TbEu90**) foram adicionados 0,45 mmol de nitrato de térbio e 0,05 mmol de nitrato de európio.

2.4 Síntese do ácido 2-(metiltio)benzóico (**4**) a partir do ácido 2-(metiltio)benzóico (**2**)

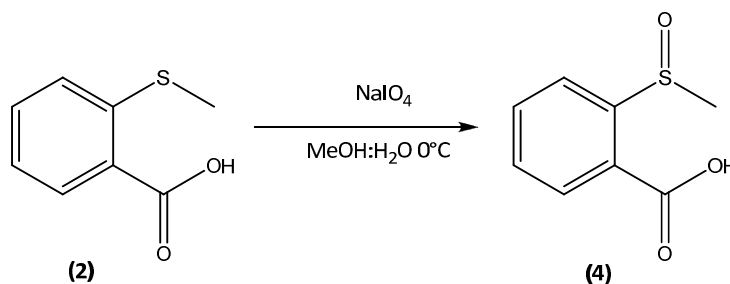
Oxidação do ácido 2-(metiltio)benzóico

20 mL de uma solução metanólica de **2** (1,0 mmol) foi tratada com uma solução aquosa de NaIO₄ (1,0 mmol) sob agitação em banho de gelo por 24 horas. Em seguida, a solução alaranjada foi concentrada para retirada do metanol e a fase aquosa extraída com clorofórmio. A fase orgânica foi seca com MgSO₄, filtrada e concentrada. O sólido branco (**3**) foi obtido com 98% de rendimento (esquema 2.1).

P.F.: 152°C

Infravermelho: 1680(ν_{COO^-}); 1420($\delta_{\text{O-H}}$); 1279($\nu_{\text{C-O}}$); 989($\nu_{\text{S=O}}$); 699 ($\nu_{\text{C-S}}$).

¹H RMN (400 MHz, DMSO-d₆): $\delta_{\text{(ppm)}}$ 2,74 (s, CH₃), 7,67 (t, CH_{arom}, J= 1,2 Hz), 7,91 (t, CH_{arom}, J= 1,2 Hz), 8,05 (d, CH_{arom}, J= 0,8 Hz) e 8,13 (d, CH_{arom}, J= 0,8 Hz).



Esquema 2.1: Síntese de **4** a partir da oxidação do ácido 2-(metiltio)benzóico.

2.4.1 Série 4 – 4Ln95 e 4Ln120 (Ln = Eu³⁺, Tb³⁺ e Gd³⁺)

Em um béquer, o ácido 2-(metilsulfinil)benzóico (**4**) (0,25 mmol) foi tratado com solução de NaOH (0,25 mmol) em 3 mL de água deionizada até total dissolução. Em seguida, essa mistura foi adicionada a 2 mL de solução de nitrato de lantanídeo (0,083 mmol). Não foi observado formação de precipitado. A mistura foi transferida para um reator de teflon e autoclavada e colocada em um forno. A reação foi deixada sob aquecimento durante 5 dias a 95°C (**4Ln95**) ou 120°C (**4Ln120**). Nos dois casos, foram obtidos cristais incolores que foram coletados por filtração e lavados com água e acetona. O rendimento da reação foi de aproximadamente 70% baseado nos lantanídeos.

2.5 Teste de catálise

2.5.1 Escolha da proporção do solvente (CH₂Cl₂:H₂O)

Em um tubo de ensaio equipado com agitação, foi adicionado o *p*-nitrobenzaldeído (0,1 mmol), o aliltrifluoroborato (0,12 mmol) e uma quantidade fixa da MOF **1AEu** (10 % mmol). Em seguida os solventes foram adicionados de acordo com as proporções testadas: diclorometano:água (1:0; 1:1; 1:0,5; 1:0,25; 1:0,1; 1:0,01 e 0:1).

2.5.2 Escolha da quantidade de catalisador

Utilizando o sistema de solvente mais eficaz, CH₂Cl₂:H₂O (1:0,1), definido no experimento acima, o mesmo procedimento foi adotado. Contudo, testaram-se percentagens diferentes do catalisador: 1%, 5%, 10% e 25%.

2.5.3 Teste de reciclabilidade

Em um tubo de ensaio munido de agitação, foi adicionado o *p*-nitrobenzaldeído (0,1 mmol), o alitrifluoroborato (0,12 mmol) e a MOF **1A_{Eu}** (10 % mmol). Em seguida foi adicionado o sistema de solvente diclorometano:água 1:0,1. Após o término da reação, a fase orgânica foi removida e a MOF lavada com diclorometano, para retirada de qualquer resíduo orgânico, e seca sob vácuo. Em seguida os reagentes *p*-nitrobenzaldeído e alitrifluoroborato e o solvente foram adicionados. Esse processo foi repetido por cinco vezes.

2.6 Instrumentação

2.6.1 Análise elementar

A análise elementar de C, H e N foi realizada no analisador elementar Karlo Erba modelo EA 1110.

2.6.2 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

Os espectros vibracionais no infravermelho (IV) foram registrados no espectrofotômetro Bruker modelo IFS66 FT-IR com transformada de Fourier, na região de 4000 a 400 cm⁻¹ em pastilha de KBr.

2.6.3 Análise Termogravimétrica

As análises termogravimétricas foram realizadas num equipamento modelo TGA 50/50HShimadzu. Os termogramas foram obtidos sob atmosfera de N₂, com um fluxo de 50mL/min e com taxas de aquecimento de 5°C/min, no intervalo de temperatura de 25°C até 900°C utilizando cadinho de platina, sendo as massas analisadas iguais a aproximadamente 5,0 mg.

2.6.4 Difração de Raios-X de Monocristal e de Pó

As análises de raios-X de monocristal foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal de Alagoas e no Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria. Os dados foram coletados em um difratômetro Enraf-Nonius Kappa CCD com radiação grafite monocromata Mo K α ($\lambda = 0,7107\text{\AA}$) equipado com detector de área CCD. Para elucidação das estruturas foram utilizados os seguintes programas: kappaCCD-Enraf-Nonius[54], HKL Denzo e Scalepack[55], SHELXS-97[56], [57] (UFAL). Na UFSM os dados foram coletados em um difratômetro Bruker X8 Kappa APEX II CCD. Os programas utilizados para solução e refinamento foram SHELXTL versão 2008/4; Bruker AXS Inc., Madison, WI, USA, 2008.

Os difratogramas de raios-X de pó foram obtidos no difratômetros Siemens Modelo Δ 5000 a temperatura ambiente com tubo de Cu ($\lambda = 1,54\text{\AA}$), a intensidade foi coletada através do método passo a passo num intervalo de 2θ entre 5 e 50°, com incremento de 0,02°.

2.6.5 Espectroscopia de Luminescência

Os espectros de emissão e excitação foram obtidos no Fluorolog spectrometer Jobin Yvon modelo FL1039/40 com dupla excitação e grade de 1200 linhas e um espectrofotômetro de emissão única TRIAX 320 com grade de 1200 linhas acoplado a uma formultiplicadora Hamamatsu R928P. Todos os espectros de emissão foram corrigidos para a resposta espectral dos monocromadores e o detector, usando espectros típicos de correção fornecida pelo fabricante. A fonte de excitação foi uma lâmpada de xenônio 450 W. Todos os espectros de excitação e emissão foram adquiridos no estado sólido, com mesmo alinhamento e fendas de excitação e emissão.

As medidas realizadas a 6K foram obtidas no laboratório LAA do IFSC-USP, usando como fonte de excitação um Laser Nd:YAG, comprimento de excitação 266 nm. O sinal foi filtrado em um monocromador duplo de 600 linhas e coletado em uma fotomultiplicadora. A temperatura de 6 K foi atingida com o auxílio de um criostato JANIS RESECH ST 100. Todos os espectros de excitação e emissão foram adquiridos no estado sólido com mesmo alinhamento, fendas de excitação e emissão e potência do laser.

2.6.5.1 Taxa de Transições Radiativas e não-Radiativas

As taxas de decaimento radiativo (A_{RAD}) para o nível 5D_0 do complexo de európio são obtidas através do somatório sobre todas as taxas radiativas (A_{0-J}) para cada emissão de transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$. As taxas (A_{0-J}) são calculadas através da razão entre as intensidades de emissão das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (I_{0-J} e I_{0-1} respectivamente) e a taxa da transição dipolo magnético (A_{0-1}) como descrito na equação abaixo [58]:

$$A_{0-J} = A_{0-1} \frac{I_{0-J}}{I_{0-1}} \frac{\nu_{0-1}}{\nu_{0-J}} \quad (2.1)$$

Onde:

A_{0-1} = coeficiente de emissão espontânea para transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$;

I_{0-J} = área das bandas correspondentes as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{1,2 \text{ e } 4}$;

ν_{0-J} = médias das frequências da emissão ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{1,2 \text{ e } 4}$ (baricentro).

A taxa da transição de dipolo magnético é calculada segundo a equação [59]:

$$A_{0-1} = 0,31 \times 10^{-11} \times \eta^3 \times \nu^3 \quad (2.2)$$

Onde:

A_{0-1} = coeficiente de emissão espontânea para transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$;

η = índice de refração;

ν_{0-1} = média das frequências da emissão ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$.

As taxas não radiativas (A_{NRAD}) podem ser obtidas através do cálculo das taxas radiativas (A_{RAD}) e da taxa de decaimento experimental, tempo de vida, (τ) de acordo com a equação abaixo:

$$\frac{1}{\tau} = A_{TOTAL} = A_{RAD} + A_{NRAD} \quad (2.3)$$

Com esses resultados, ainda é possível calcular a eficiência quântica, que é dada pela expressão abaixo:

$$\eta = \frac{A_{rad}}{A_{rad} + A_{nrad}} \quad (2.4)$$

2.6.5.2 Rendimento Quântico

As medidas de rendimento quântico foram realizadas na Universidade de Aveiro – Portugal. Os rendimentos quânticos de emissão absolutos foram medidos em temperatura ambiente, utilizando o sistema de medição de rendimento quântico C9920-02 da Hamamatsu com uma lâmpada de xenônio de 150 W, acoplado a um monocromador, para determinação do comprimento de onda; uma esfera integradora, como câmara de amostra; e um analisador multicanal para a detecção do sinal. As medidas foram realizadas em triplicata onde o valor médio é descrito. A precisão do método é de 10%.

2.6.6 Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias foram realizadas no microscópio eletrônico de varredura JOEL[®] JSM-5900, no Departamento de Física de Universidade Federal de Pernambuco. As amostras foram montadas em um suporte de cobre (stub) e fixadas em fita de carbono dupla face. Em seguida foram metalizadas (recobertas com uma fina camada de ouro) sob vácuo no equipamento BAL-TEC[®] modelo SCD.

2.6.7 Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e ^{13}C

Os experimentos de RMN foram realizados em espectrômetro Varian Unity plus 300, operando na frequência de 299 MHz para o ^1H , 75,4 MHz para o ^{13}C . Como referência para a calibração dos espectros de RMN utilizou-se o tetrametilsilano (TMS) para os experimentos realizados em CDCl_3 ou DMSO e o 3-(trimetilsilil)propionato-2,2,3,3,- d_4 de sódio (TSP) para os experimentos realizados em D_2O ou em H_2O .

3 Resultados e Discussão

Neste capítulo os resultados serão apresentados de acordo com os sistemas estudados: Resultados e Discussão I – Sistema baseado no ligante **1**, ácido fumárico; Resultados e Discussão II – Sistema baseado nos ligantes **2** e **3**, ácidos 2 e 4-(metiltio)benzóicos e Resultados e Discussão III – Sistema baseado no ligante **4**, ácido 2-(metilsulfinil)benzóico.

3.1 Resultados e Discussão I

Os compostos obtidos a partir do ácido fumárico foram separados em duas séries, **A** e **B**, de acordo com sua síntese. Na série **A** estão as MOFs sintetizadas na presença de base e que apresentam apenas o ânion fumarato em sua estrutura. Na série **B**, estão as sintetizadas na ausência da base e que contém os ânions fumarato e oxalato.

Os materiais foram obtidos através de reação hidrotermal do ácido fumárico com o nitrato de lantanídeo, na presença de hidróxido de sódio (série **A**, **1AEu**, **1ATb** e **1AGd**) e ausência (série **B**, **1BEu**, **1BTb** e **1BGd**) com rendimentos de aproximadamente 70%. Em todos os casos monocristais foram obtidos para elucidação estrutural via raios-X de monocristal.

3.1.1 Estruturas Cristalográficas

3.1.1.1 Série A

Dos compostos obtidos para série **A** apenas o de európio (**1AEu**) teve sua estrutura elucidada. Entretanto, dados da literatura mostram que todos os compostos desta série são isoestruturais [60], [23]. Os dados cristalográficos sumarizados estão na tabela 3.1.1. O composto cristaliza em um sistema monoclínico com grupo espacial $P2_1/n$. A figura 3.1.1 mostra que os íons Eu^{3+} estão coordenados a nove átomos de

oxigênio, dos quais sete são oriundos do íon fumarato e dois de moléculas de água coordenada.

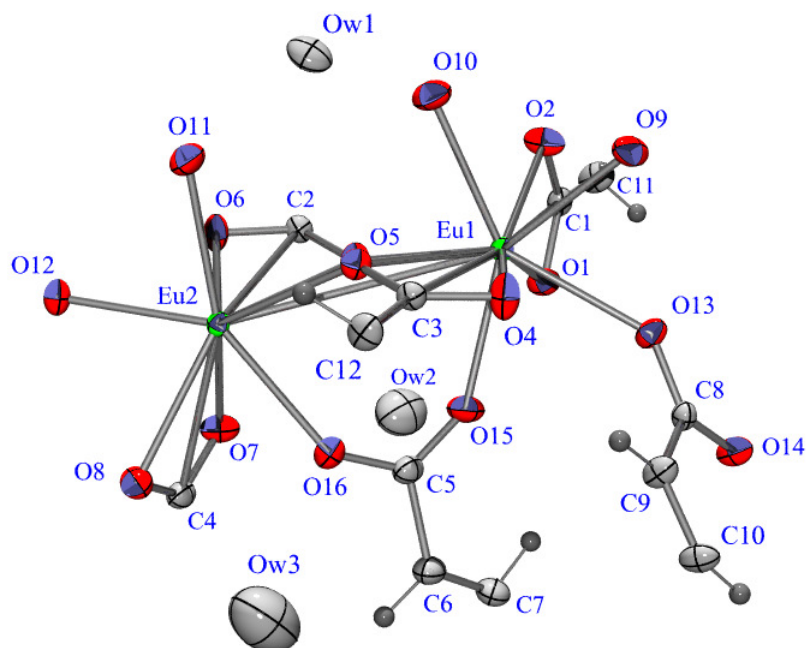


Figura 3.1.1: Unidade assimétrica da rede de coordenação $[\text{Eu}_2(\text{fum})_3(\text{H}_2\text{O})_4]_n \cdot 3n\text{H}_2\text{O}$ (**1AEu**).

É possível ainda observar a existência de três moléculas de água de cristalização. Os íons fumaratos adotam três modos de coordenação distintos: bidentado quelato (η^2), bidentado ponte ($\mu:\eta^1-\eta^1$) e tridentado quelato ponte ($\mu:\eta^2-\eta^1$), conferindo ao composto uma estrutura tridimensional. Apesar dos íons Eu^{3+} apresentarem o mesmo número de coordenação, eles estão em ambientes químicos distintos, o que pode ser evidenciado pela ausência de centro de inversão na molécula e pelas distâncias interatômicas no poliedro de coordenação, tabela 3.1.2.

Tabela 3.1.1: Dados cristalográficos sumarizados da rede de coordenação $[\text{Eu}_2(\text{fum})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4]_n \cdot 3n\text{H}_2\text{O}$ (**1AEu**).

Formula química	$\text{C}_{10.5}\text{H}_{10.5}\text{EuO}_{14}$	
Massa molar	512.65	
Temperatura	293(2) K	
Comprimento de onda	0,71073 Å	
Tamanho do cristal	0.24 x 0.14 x 0.140 mm	
Sistema cristalino	monoclínico	
Grupo espacial	$\text{P2}_1/\text{n}$	
Dimensões da célula unitária	$a = 9.020(10)$ Å	$\alpha = \gamma = 90^\circ$
	$b = 14.710(4)$ Å	$\beta = 91.3460(10)^\circ$
	$c = 14.8310(3)$ Å	
Volume	2081.2 Å ³	
Z	4	

Foram observadas pequenas variações nas distâncias entre os íons európios e os átomos oxigênicos das moléculas de água (Eu1-O9 e O10; Eu2-O11 e O12), dos íons fumaratos na forma ponte (Eu1-O15 e Eu2-O16) e dos íons fumaratos na forma ponte nas ligações mistas (Eu1-O5 e Eu2-O3), além de diferenças em alguns ângulos, como os formados entre os oxigênicos nas coordenações em ponte: O13-Eu1-O15; O14-Eu2-O16; oxigênicos das águas; O9-Eu1-O10; O11-Eu2-O12; oxigênicos da ligação em ponte e o segundo oxigênio da ligação bidentada (quelato): O14-Eu2-O7; O13-Eu1-O2; oxigênicos da ligação ponte e oxigênicos da água: O14-Eu2-O11; O14-Eu2-O12; O13-Eu1-O9; O13-Eu1-O10; O3-Eu2-O11; O3-Eu2-O12; O5-Eu1-O9; O5-Eu1-O10.

Tabela 3.1.2: Distâncias (Å) e ângulos (°) selecionados nos poliedros de coordenação de (**1AEu**).

Eu1—O15	2.347 (3)	Eu2—O14	2.359 (3)
Eu1—O5	2.411 (3)	Eu2—O11	2.426 (3)
Eu1—O9	2.412 (3)	Eu2—O16	2.436 (3)
Eu1—O13	2.435 (3)	Eu2—O12	2.462 (3)
Eu1—O10	2.441 (3)	Eu2—O3	2.463 (3)
Eu1—O2	2.464 (3)	Eu2—O7	2.465 (3)
Eu1—O4	2.495 (3)	Eu2—O6	2.485 (3)
Eu1—O1	2.529 (3)	Eu2—O8	2.534 (3)
Eu1—O3	2.628 (3)	Eu2—O5	2.620 (3)
Eu2—Eu1	4.1649 (3)		
O14—Eu2—O11	77.40 (11)	O5—Eu1—O9	149.60 (10)
O14—Eu2—O16	92.35 (10)	O15—Eu1—O13	73.31 (10)
O14—Eu2—O12	79.11 (10)	O9—Eu1—O13	68.37 (11)
O11—Eu2—O12	77.93 (10)	O5—Eu1—O10	78.78 (11)
O11—Eu2—O3	69.79 (10)	O9—Eu1—O10	73.24 (11)
O12—Eu2—O3	147.22 (9)	O13—Eu1—O10	141.61 (11)
O14—Eu2—O7	125.05 (11)	O13—Eu1—O2	96.10 (10)

As distâncias das ligações Eu-O no composto (**1AEu**) obtido neste trabalho foram comparadas com os dados dos trabalhos de Yang e colaboradores [22] e Zou e Li

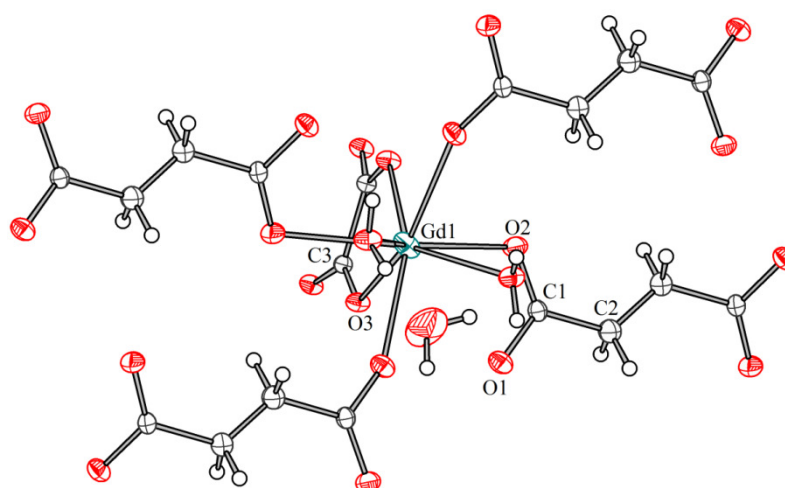
[21]. Os valores para as menores e maiores distâncias Eu1-O e Eu2-O foram 2,347 e 2,628 Å e 2,359 e 2,620 Å, respectivamente, estando em boa concordância com os valores obtidos por Yang: 2,367 e 2,623 Å e 2,346 e 2,638 Å para os Eu1 e Eu2, respectivamente. As distâncias interatômicas encontradas por Zou estão no intervalo de 2,352 e 2,618 Å, entretanto não foi mencionada a existência de dois íons Eu^{3+} distintos no composto, como evidenciado neste trabalho e no trabalho de Yang. Os dados cristalográficos estão compatíveis com os da literatura, indicando que o mesmo composto foi obtido.

3.1.1.2 Série B

As redes obtidas $\text{Ln}_2(\text{fum})_2\text{Ox}(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, para a série $\text{Eu}^{3+} = \mathbf{1BEu}$, $\text{Tb}^{3+} = \mathbf{1BTb}$ e $\text{Gd}^{3+} = \mathbf{1BGd}$ são isoestruturais. Os compostos cristalizam em um sistema ortorrômbico com grupo espacial Fddd e possuem estruturas idênticas às estruturas anteriormente descritas por Gao e colaboradores [24] para os íons európio e térbio. Esses dados são interessantes, uma vez que, diferentemente do trabalho de Gao nenhum ácido oxálico foi adicionado à reação, mostrando a formação *in situ* do íon oxalato. Os dados cristalográficos para o composto inédito **1BGd** estão sumarizados na tabela 3.1.3. De acordo com a figura 3.1.2, os íons Gd^{3+} estão coordenados a oito átomos de oxigênio, dos quais dois são de moléculas de água, dois do íon oxalato e quatro são de íons fumaratos. Os carboxilatos dos fumaratos adotam um único modo de coordenação, ponte (syn-anti) e estão coordenados a quatro cátions, enquanto os carboxilatos do íon oxalato adotam o modo ponte (anti-anti) formando anéis de cinco membros com os dois íons Gd^{3+} . Além disso, existem quatro moléculas de água de cristalização. As distâncias Gd–O estão na faixa de 2,35 a 2,485 Å e estão de acordo com os valores encontrados na literatura para os íons térbio e európio [24].

Tabela 3.1.3: Dados cristalográfico sumarizados para o composto **1BGd**.

Formula química	$C_5H_{12}GdO_{10}$	
Massa molar	389.40	
Temperatura	296(2) K	
Comprimento de onda	0.71073 Å	
Tamanho do cristal	0.150 x 0.160 x 0.400 mm	
Sistema cristalino	orthorhombic	
Grupo espacial	F d d d	
Dimensões da célula unitária	$a = 9.6873(5)$ Å	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
	$b = 15.4526(6)$ Å	
	$c = 27.3216(11)$ Å	
Volume	4089.9(3) Å ³	
Z	16	

**Figura 3.1.2:** Estrutura do composto $[Gd_2(fum)_2Ox(H_2O)_4 \cdot 4H_2O](1BGd)$.

3.1.2 Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho

Os espectros de infravermelho dos compostos da série $1ALn$ ($Ln = Eu, Tb$ e Gd) estão ilustrados na figura 3.1.3. É possível observar a existência de dois modos distintos de coordenação, como evidenciado nos dados de raios-X de monocristal, através da presença de duas bandas referentes ao estiramento assimétrico do íon carboxilato, 1586 e 1537 cm^{-1} ; 1586 e 1550 cm^{-1} e 1583 e 1552 cm^{-1} , para os compostos **1AEu**, **1ATb** e **1AGd**, respectivamente, além de uma banda larga em torno de 3350 cm^{-1} atribuída às moléculas de água.

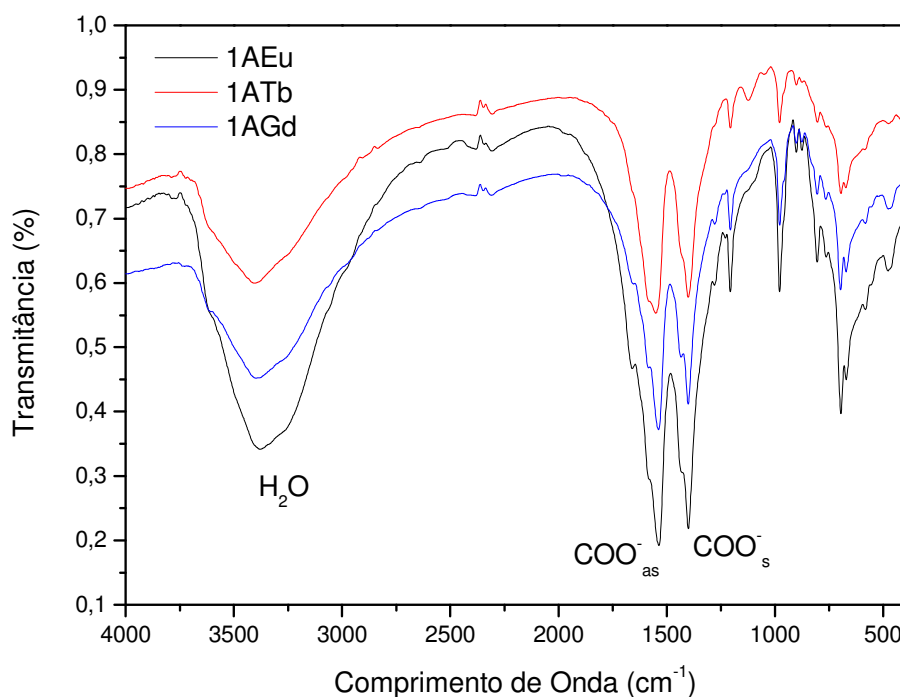


Figura 3.1.3: Espectro de Infravermelho de $[Eu_2(fum)_3(H_2O)_4]_n \cdot 3nH_2O$ (**1AEu**), $[Tb_2(fum)_3(H_2O)_4]_n \cdot 2nH_2O$ (**1ATb**) e $[Gd_2(fum)_3(H_2O)_4]_n \cdot 2nH_2O$ (**1AGd**).

O espectro de infravermelho dos compostos da série B, figura 3.1.4, mostra bandas largas na região de estiramento assimétrico do íon carboxilato, o que dificultou a identificação dos picos para os dois ácidos, banda em 1550 cm^{-1} e 1650 cm^{-1} . Contudo, como apenas duas bandas são observadas para o estiramento assimétrico, e uma banda

para o estiramento simétrico, 1400 cm^{-1} , é possível inferir a existência de um único modo de coordenação.

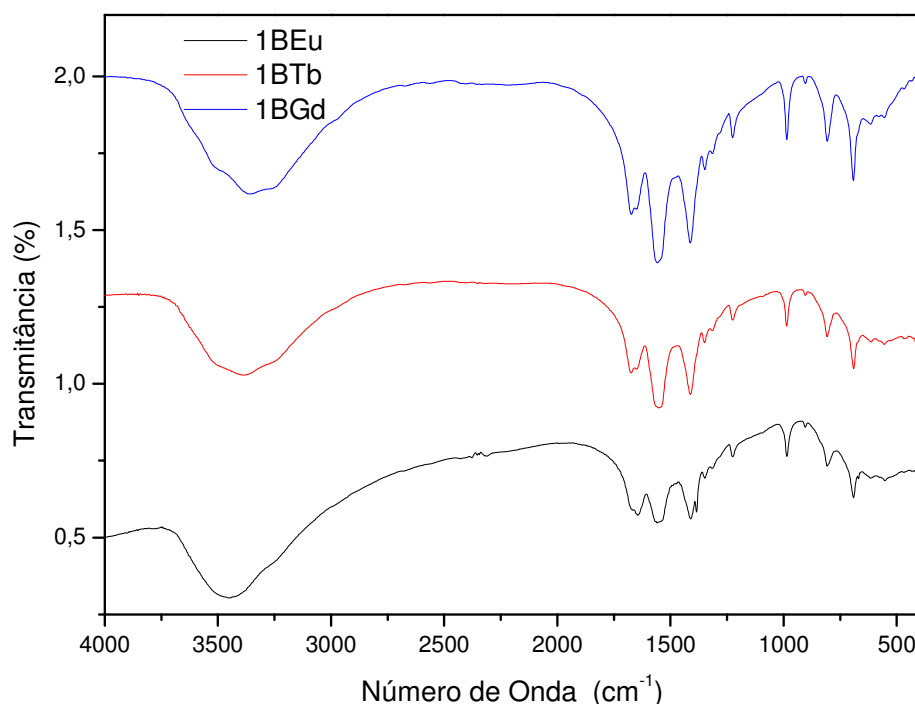


Figura 3.1.4: Espectros de infravermelho dos compostos $[\text{Eu}_2(\text{fum})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**1BEu** – preto), $[\text{Tb}_2(\text{fum})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**1BTb** - vermelho), e $[\text{Gd}_2(\text{fum})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**1BGd** – azul).

3.1.3 Análise termogravimétrica

A figura 3.1.5 ilustra os termogramas dos compostos da série A. Para **1AEu** foi observada uma perda de massa de 13% entre $100\text{--}180^\circ\text{C}$ correspondente à perda de moléculas de água. O segundo evento ocorre entre $340\text{--}650^\circ\text{C}$ e está associado à decomposição do ligante. Os compostos **1ATb** e **1AGd** apresentam perfil termogravimétrico idêntico, em que os dois eventos ocorrem nas seguintes faixas de temperatura: $100\text{--}200^\circ\text{C}$ e $400\text{--}850^\circ\text{C}$, correspondendo a uma perda de 14 % no primeiro evento e 43,7 e 43 % no segundo, para **1ATb** e **1AGd**, respectivamente.

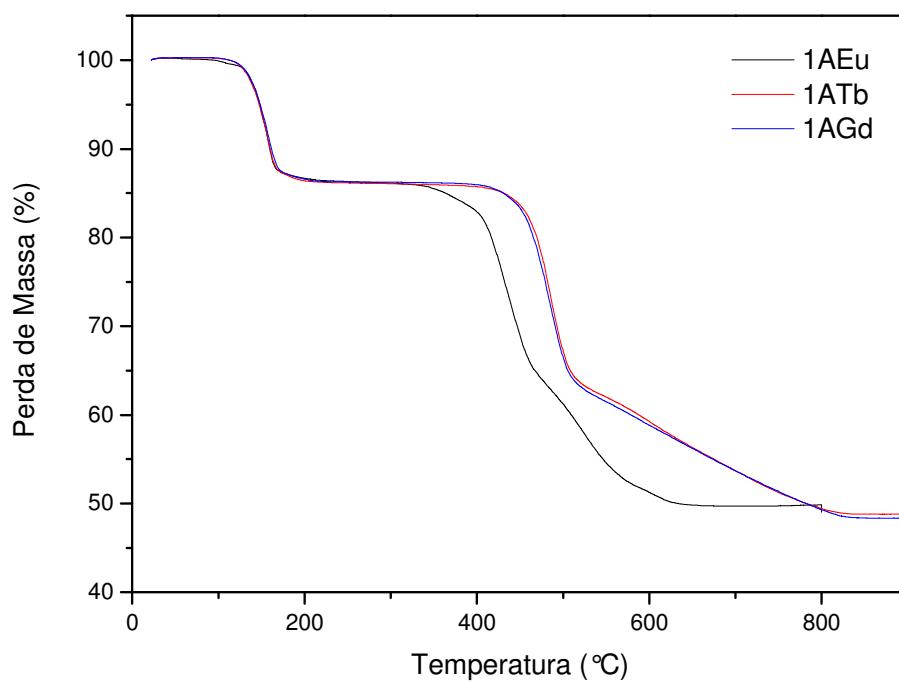


Figura 3.1.5: Curva termogravimétrica de $[\text{Eu}_2(\text{fum})_3(\text{H}_2\text{O})_4]_n \cdot 3n\text{H}_2\text{O}$ (1AEu-preto), $[\text{Tb}_2(\text{fum})_3(\text{H}_2\text{O})_4]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ (1ATb-vermelho) e $[\text{Gd}_2(\text{fum})_3(\text{H}_2\text{O})_4]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ (1AGd-azul).

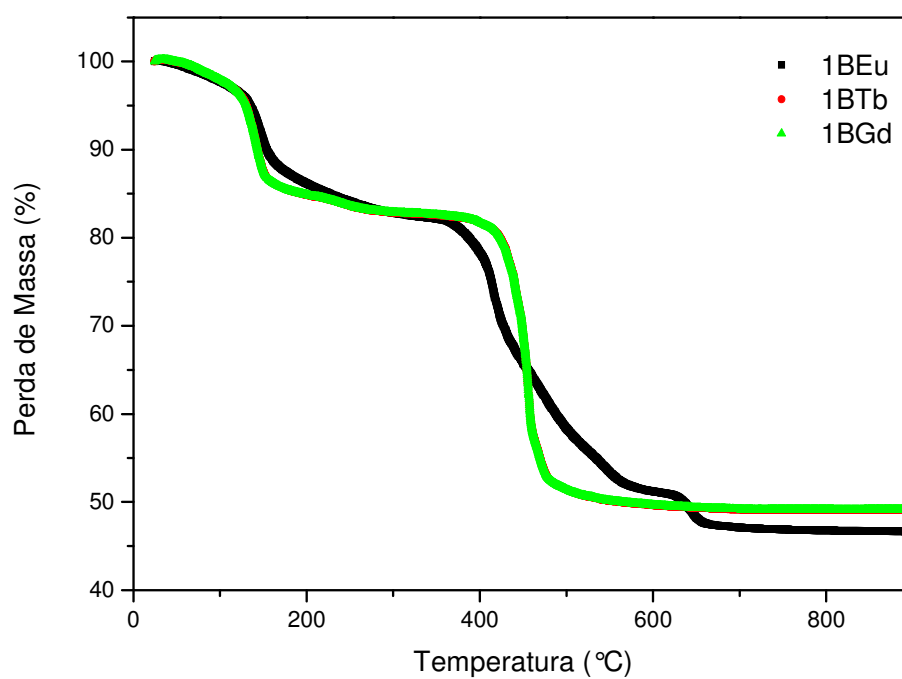


Figura 3.1.6: Curva Termogravimétrica de $[\text{Eu}_2(\text{fum})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ (1BEu-preto), $[\text{Tb}_2(\text{fum})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ (1BTb-vermelho) e $[\text{Gd}_2(\text{fum})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ (1BGd-verde).

As curvas termogravimétricas dos compostos **1BTb** e **1BGd** são bastante similares, onde se observam dois eventos principais: entre 60-330°C uma perda de massa de 17,8% referente à perda de moléculas de água, e o segundo evento corresponde à perda do ligante orgânico. O resíduo correspondente aos óxidos dos dois íons é 49,3%. Para o composto **1BEu**, a perda de massa no primeiro evento é de 17,5 % e a massa de resíduo é de 46,5%, que corresponde ao óxido de európio, figura 3.1.6.

3.1.4 Propriedades Luminescentes

Os espectros de excitação dos compostos **1AEu** e **1ATb** foram adquiridos na temperatura ambiente monitorando as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ para o íon európio e $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ para o íon térbio, e estão apresentados nas figuras 3.1.7 e 8, respectivamente.

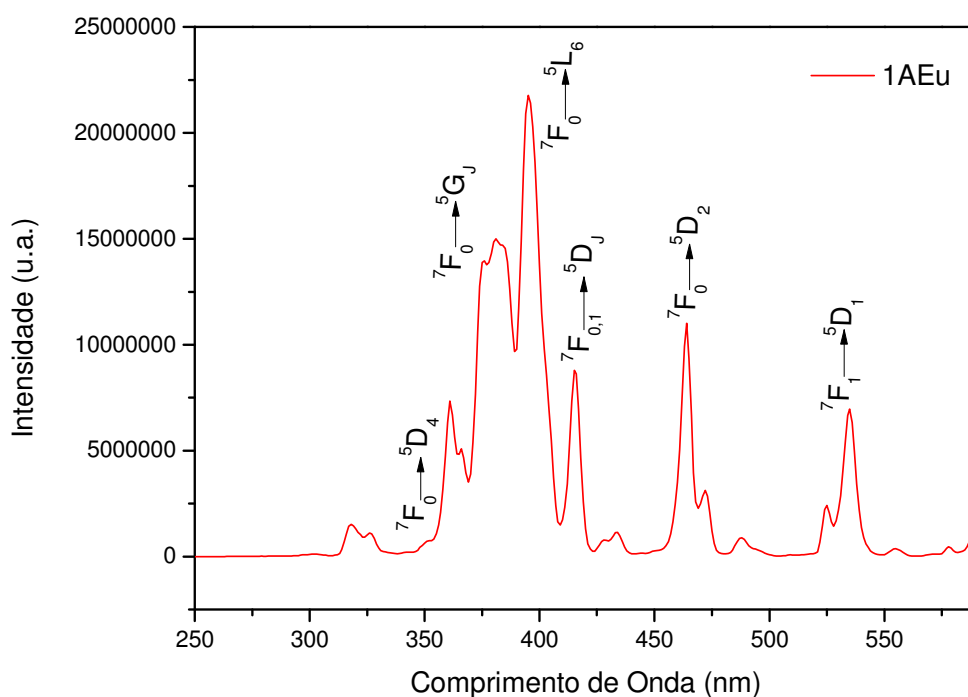


Figura 3.1.7: Espectro de excitação de $[Eu_2(fum)_3(H_2O)_4 \cdot 3(H_2O)]$ (**1AEu**) monitorando em 616 nm.

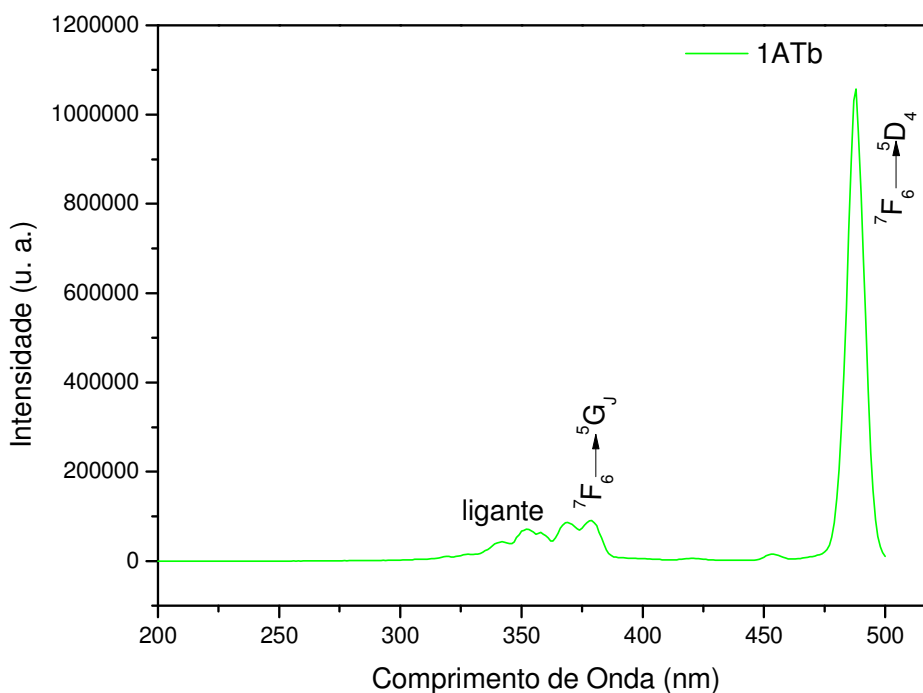


Figura 3.1 8: Espectro de excitação de $[\text{Tb}_2(\text{fum})_3(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]$ (**1ATb**) monitorando em 545 nm.

Em ambos os espectros são observadas apenas transições oriundas da excitação direta dos íons, sugerindo que não há cromóforos ou que os cromóforos não transferem energia para os íons lantanídeos.

O espectro de fosforescência do composto **1AGd** foi adquirido na temperatura ambiente e está ilustrado na figura 3.1.9. A energia do estado tripleto dos ligantes foi estimada a partir do máximo da banda de fosforescência [61], cujo valor é 26.178 cm^{-1} . Note que este valor é elevado comparado aos principais estados emissores dos íons térbio ($^5\text{D}_4$ 20.600 cm^{-1}) e európio ($^5\text{D}_0$ 17.300 cm^{-1} , $^5\text{D}_1$ 19.000 cm^{-1} , $^5\text{D}_2$ 21.500 cm^{-1}) dificultando assim a transferência de energia ligante-metal. Entretanto, para o íon Tb^{3+} os estados aceitadores $^5\text{D}_3$ (26.320 cm^{-1}) e $^5\text{G}_3$ (26.530 cm^{-1}) estão ressonantes com o nível tripleto dos ligantes o que torna a taxa de retrotransferência de energia muito elevada, causando assim a supressão da luminescência.

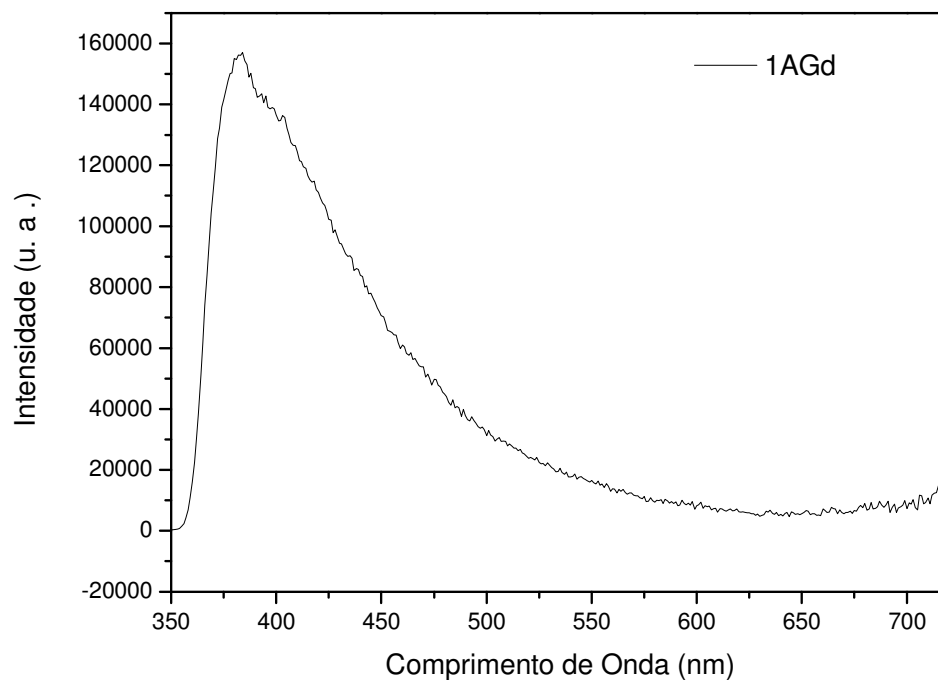


Figura 3.1.9: Espectro de fosforescência de $[\text{Gd}_2(\text{fum})_3(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})](\mathbf{1AGd})$ com excitação em 300 nm na temperatura ambiente.

Os espectros de emissão foram adquiridos sob excitação direta (Eu^{3+}) e indireta (Tb^{3+}), figuras 3.1.10 e 3.1.11, respectivamente. É possível observar as linhas referentes às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ com $J = 0, 1, 2$ e 4 . A largura da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ é de 27 cm^{-1} , indicando a existência de estrutura polimérica [62], consistente com as observações estruturais de raios-X de monocristal.

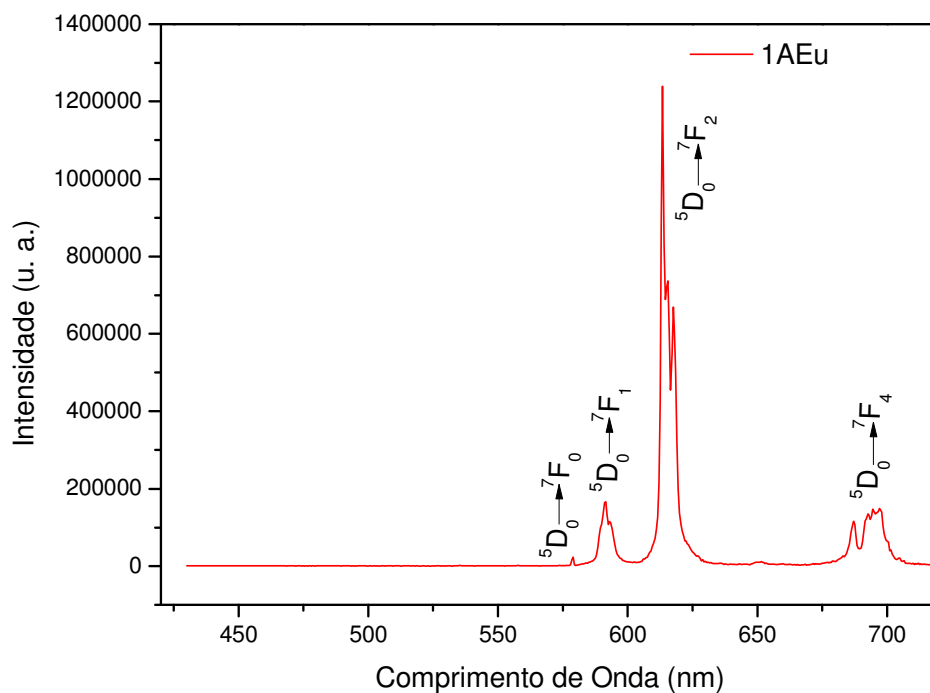


Figura 3.1.10: Espectro de emissão de $[\text{Eu}_2(\text{fum})_3(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})]$ (**1AEu**) com excitação em 393 nm.

Para o composto de térbio é possível observar a existência de uma banda na região de 400 a 475 nm, de baixa intensidade, que pode ser atribuída à fosforescência do ligante, além das transições características deste íon.

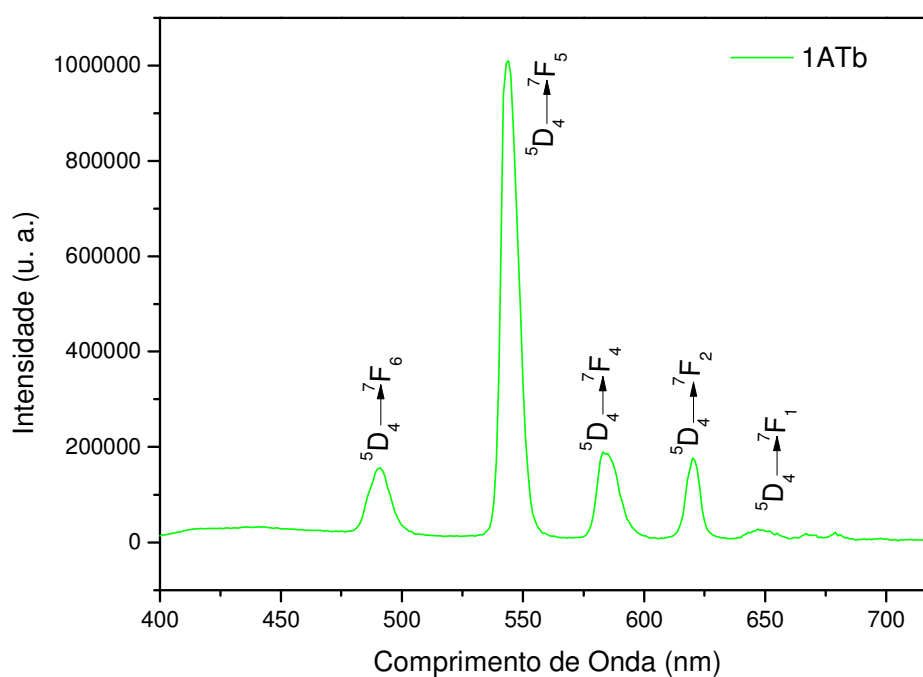


Figura 3.1.11: Espectro de emissão de $[\text{Tb}_2(\text{fum})_3(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]$ (**1ATb**) excitado em 352 nm.

Os espectros dos compostos da série B foram obtidos na temperatura ambiente. Os espectros de excitação dos compostos **1BEu** e **1BTb** estão ilustrados na figura 3.1.12 e 3.1.13.

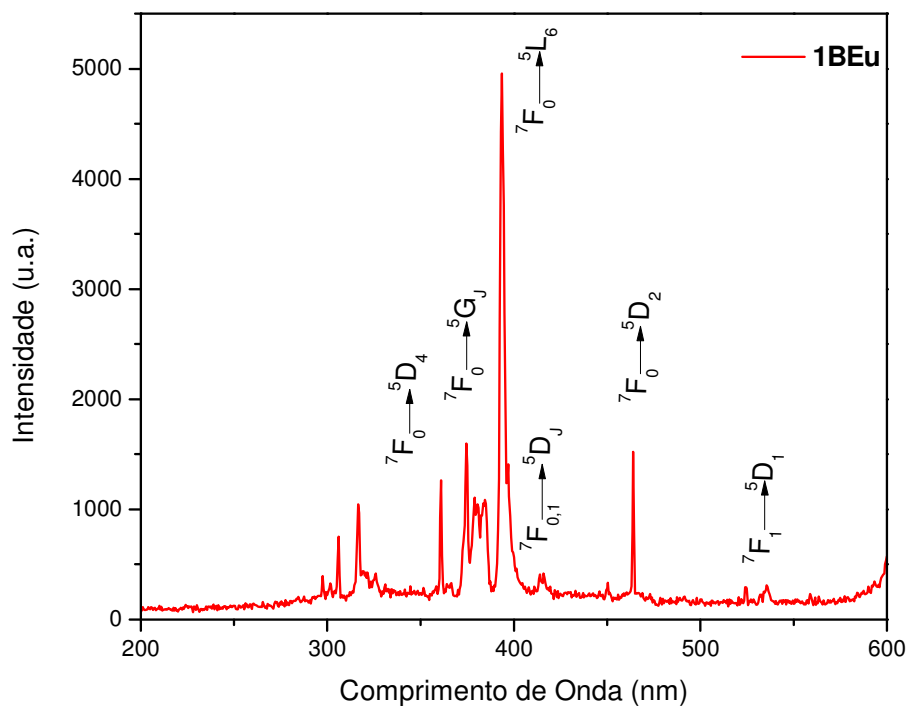


Figura 3.1.12: Espectro de excitação de $[\text{Eu}_2(\text{fum})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$ (**1BEu**) monitorado em 616 nm.

Para a rede **1BEu** são observadas apenas as transições 4f-4f deste íon enquanto que para a rede **1BTb** foi observada, além das linhas oriundas do próprio íon, uma banda na região de 330 nm que foi atribuída ao ligante.

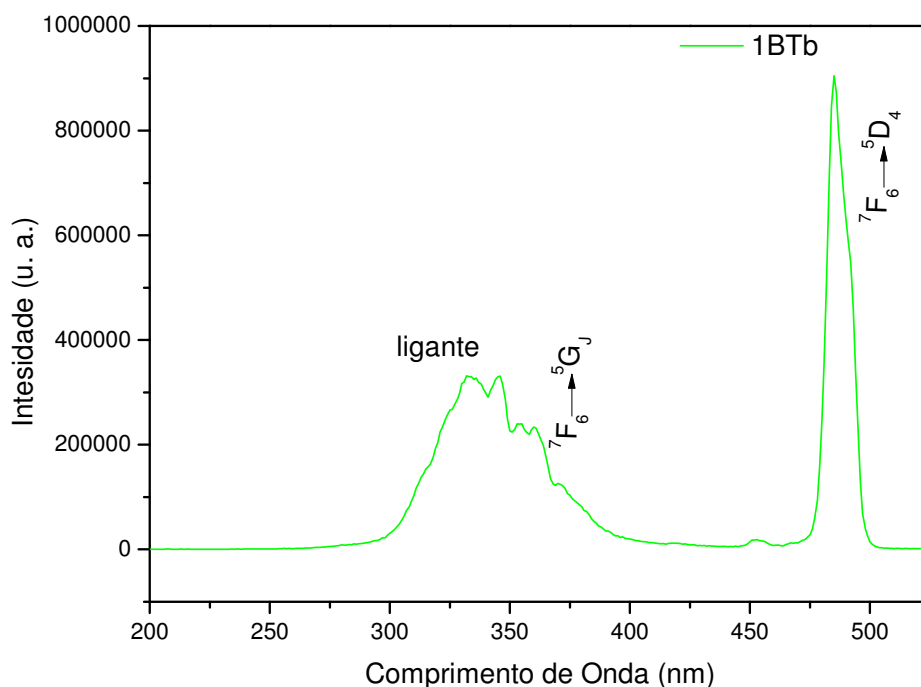


Figura 3.1.13: Espectro de excitação de $[\text{Tb}_2(\text{fum})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$ (**1BTb**) monitorado em 545 nm.

Quanto ao espectro de fosforescência do íon gadolínio (figura 3.1.14), uma banda larga com máximo em 520 nm (19.230 cm^{-1}) evidencia a ineficiência do ligante como antena para os íons térbio e európio, uma vez que a posição do nível tripleto encontra-se abaixo do nível emissor do íon térbio e muito próximo do íon európio o que favorece o processo de retrotransferência.

O espectro de emissão do európio (figura 3.1.15) apresenta as transições características do íon. Foi observada uma pequena banda na região espectral de 460 nm que pode estar associada à emissão do ligante. Quando comparado com o espectro de emissão do térbio (figura 3.1.16), foi observado que a presença da banda é mais intensa, o que pode ser justificado pelo fato de o nível tripleto estar abaixo do nível emissor $^5\text{D}_4$. As transições típicas deste íon também são observadas.

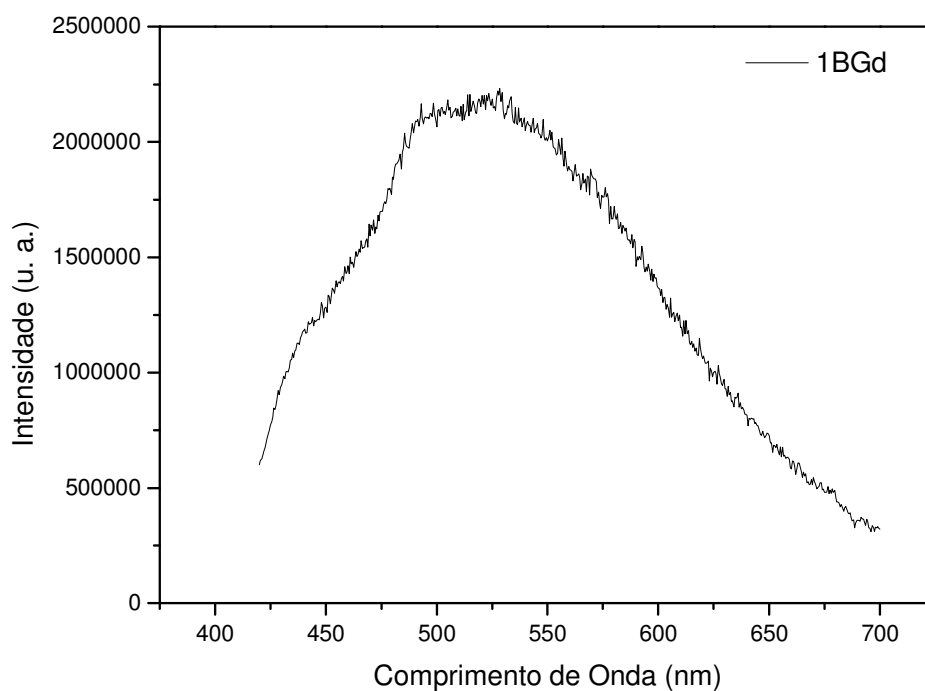


Figura 3.1.14: Espectro de fosforescência de $[\text{Gd}_2(\text{fum})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$ (**1BGd**) excitado em 396 nm a 77K.

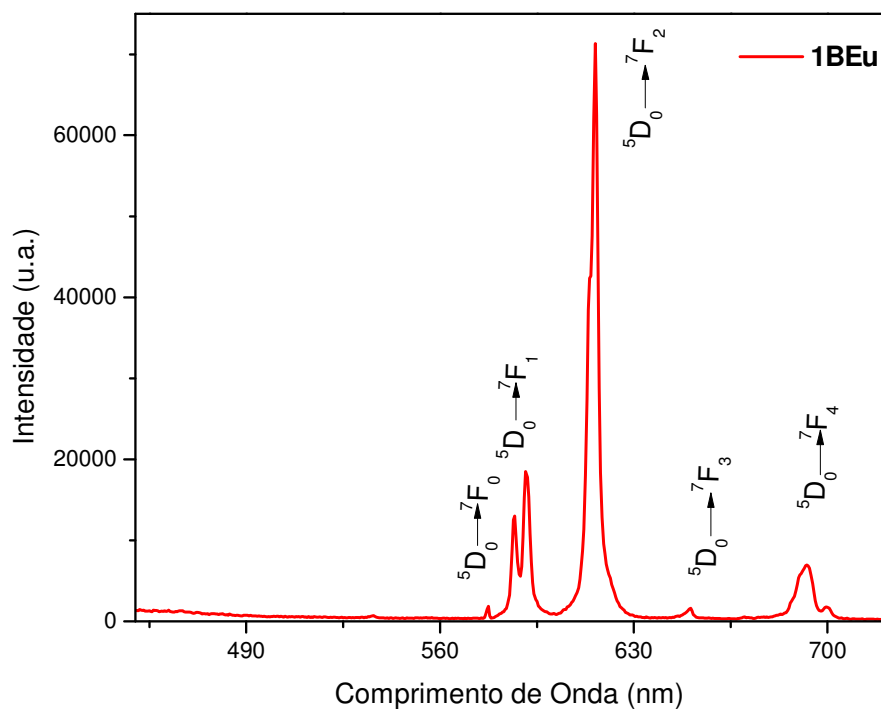


Figura 3.1.15: Espectro de emissão de $[\text{Eu}_2(\text{fum})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$ (**1BEu**).

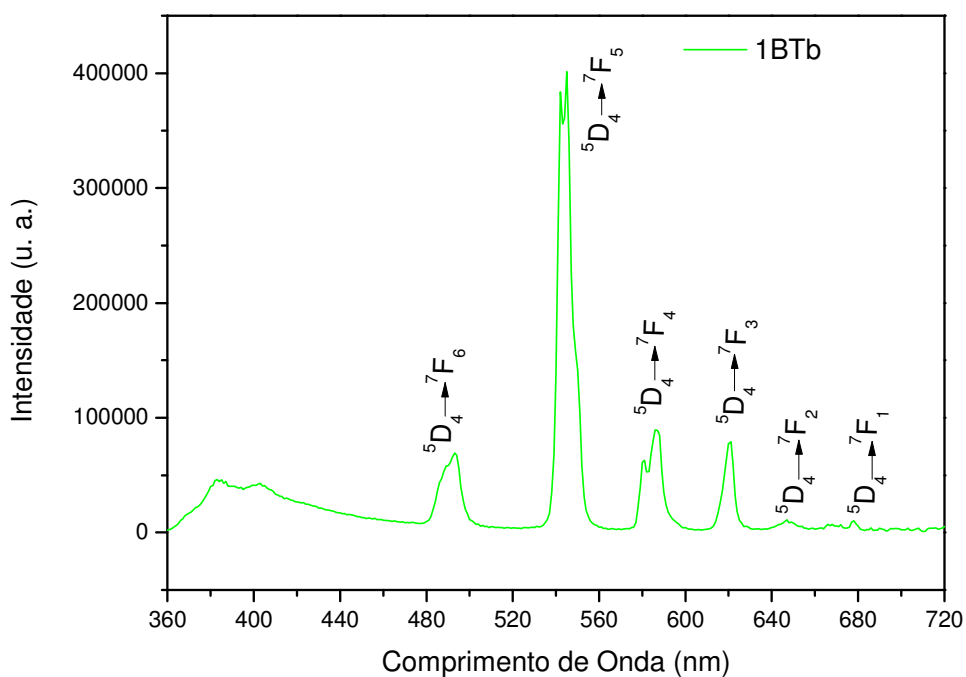


Figura 3.1.16: Espectro de emissão de $[\text{Tb}_2(\text{fum})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})]$ (**1BTb**) excitando em 334 nm.

Deste modo, fica evidente a ineficiência destes ligantes como antenas, o que já era esperado, uma vez que os ligantes não apresentam grupos cromóforos capazes de absorver a radiação ultravioleta e transferir eficientemente para esses íons.

3.1.5 Série A *versus* Série B

Comparando as reações empregadas verificamos que a única diferença existente entre as séries **A** e **B** é a presença da base, de modo que, baseado nas sínteses da literatura para série **A**, Zou [21] e Yang [22], e para série **B**, Gao [24], decidimos realizar um estudo para averiguar os fatores que influenciam a formação desses compostos.

3.1.5.1 Série A: Composto 1AEu – Comparações das metodologias sintéticas e investigação dos intermediários

De acordo com a literatura, duas rotas sintéticas levaram à formação do composto **1AEu**: O refluxo de uma mistura etanólica de ácido fumárico, cloreto de európio, hidróxido de sódio e bipyridina seguido de repouso da solução mãe por duas semanas para cristalização [21]; método hidrotermal, pela reação entre o óxido de európio e o ácido fumárico a 140°C por 12 h, seguido de resfriamento [22]. No presente trabalho, os cristais também foram obtidos pelo método hidrotermal, mas através da reação entre o nitrato de európio, o ácido fumárico e o hidróxido de sódio a 160°C por 72 h. Quando a reação hidrotermal a 160°C por 12 h foi realizada com nitrato de európio e ácido fumárico, na ausência de base, outro composto foi obtido, posteriormente caracterizado como **1BEu**.

Levando-se em consideração que metodologias distintas (as reações hidrotérmicas de Yang e as realizadas por nosso grupo e a reação em refluxo de Zou) resultaram comprovadamente, via difratogramas de raios-X de pó, na formação do mesmo composto, **1AEu**, foi investigada a possibilidade de realizar essa mesma reação via micro-ondas, visto que, como descrito na literatura [10], esta metodologia leva à considerável redução dos tempos reacionais quando comparada às rotas hidrotermal em forno programável ou refluxo.

Por essa razão, foi realizado um planejamento fatorial 2^3 , cujas variáveis foram ausência base (–) e presença (+) de base, o tempo: 30 s (–) e 60 s (+) e potência do forno: 150 W (–) e 300 W (+) utilizando como resposta a difração de raios-X de pó (DRX), espectroscopia de emissão e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os experimentos foram realizados conforme a tabela 2.1.

Os experimentos realizados na presença de base: entradas 3 (tempo (–) potência (–)), 4 (tempo (+) potência (–)), 7 (tempo (–) potência (+)) e 8 (tempo (+) potência (+)) foram os únicos que resultaram em amostras sólidas, indicando que a base é essencial na obtenção do composto. Com este resultado, o planejamento fatorial foi simplificado de 2^3 para 2^2 . Infelizmente os cristais obtidos não apresentaram qualidade adequada para a determinação estrutural por raios-X de monocristal, possivelmente devido à

velocidade de reação (cristalização). Os dados de difração de raios-X de pó das amostras 3, 4, 7 e 8 foram, então, comparados com o dado de difração de **1AEu** (figura 3.1.17) e verificou-se que as amostras obtidas com maior tempo, entradas 4 e 8, apresentaram perfil similar ao do composto **1AEu** independentemente da potência utilizada na reação, enquanto que as amostras obtidas com menor tempo reacional, entradas 3 e 7, apresentaram um perfil distinto.

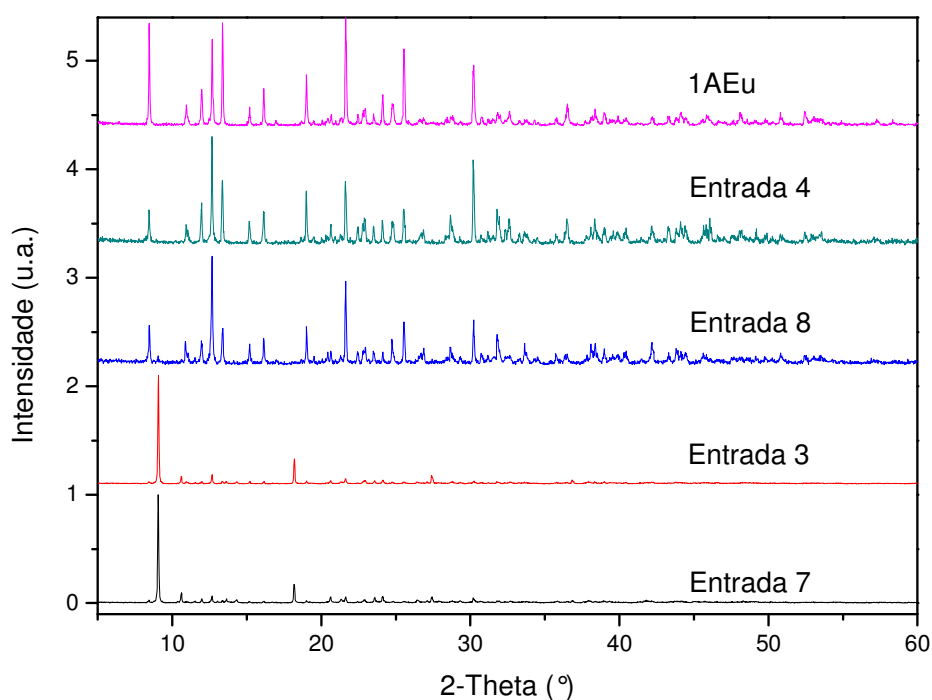


Figura 3.1.17: Difratomogramas de raios-X de pó das amostras obtidas por síntese hidrotermal em forno de micro-ondas em comparação com **1AEu**.

As micrografias dos compostos revelaram que todas as amostras apresentam forma retangular lamelar e que o aumento da potência produz sólidos mais densos, onde foi observada a presença de algumas partículas com forma piramidal (figura 3.1.18), sugerindo que a potência é o fator mais importante na morfologia das partículas e do material.

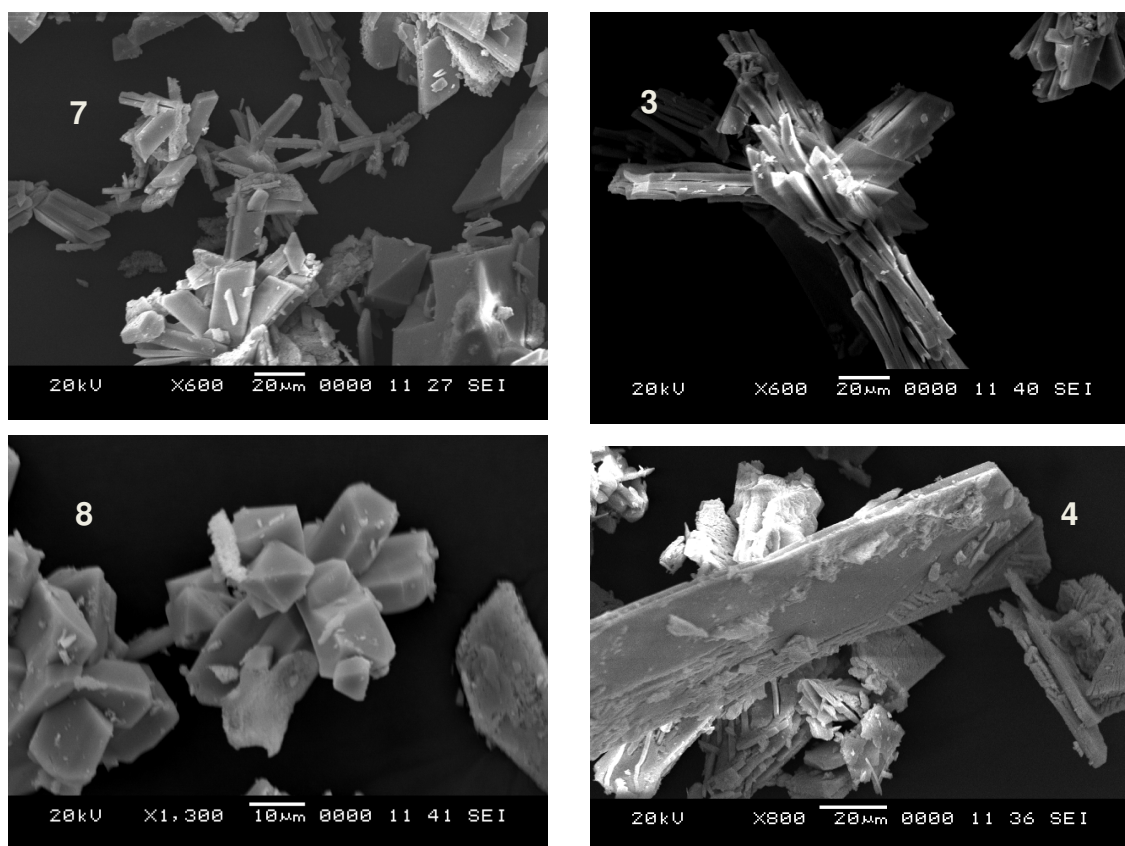


Figura 3.1.18: Micrografias das amostras obtidas em forno de micro-ondas. As amostras 7 e 8 apresentam partículas mais densas com forma piramidal.

Comparações dos espectros de emissão (figura 3.1.19) das reações sob ação de micro-ondas indicam que os compostos obtidos com o mesmo tempo reacional (3 e 7, 4 e 8) têm o mesmo ambiente químico ao redor do íon Eu^{3+} , o que também é evidenciado pelos difratogramas de raios-X de pó (figura 3.1.17). Logo, podemos inferir que o tempo reacional influencia a coordenação do íon lantanídeo, enquanto a potência determina a morfologia das partículas e seus empacotamentos.

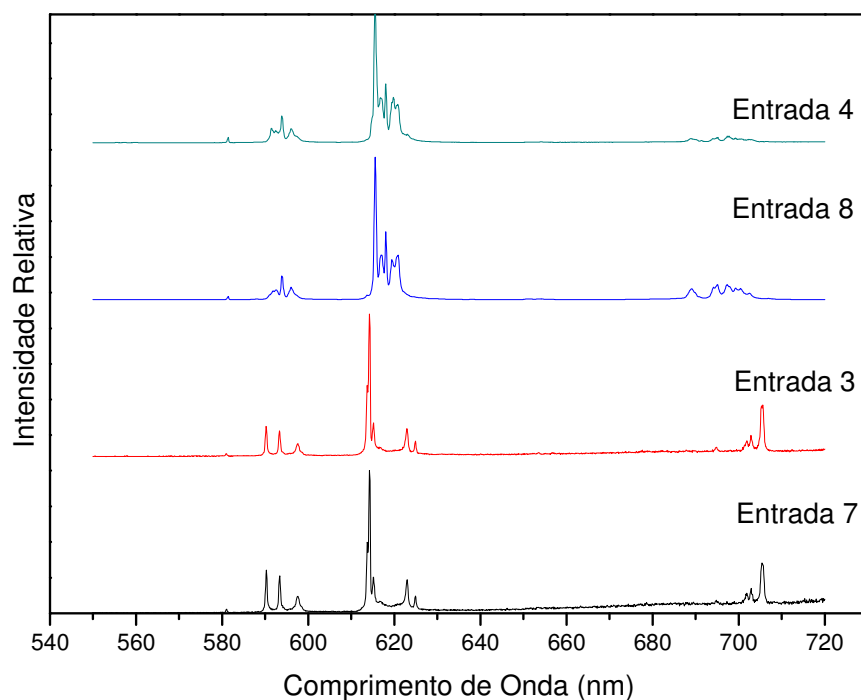


Figura 3.1.19: Comparação entre os espectros de emissão das reações em micro-ondas excitados em 391 nm: entradas 7 e 3 (30 s) e entradas 8 e 4 (60 s).

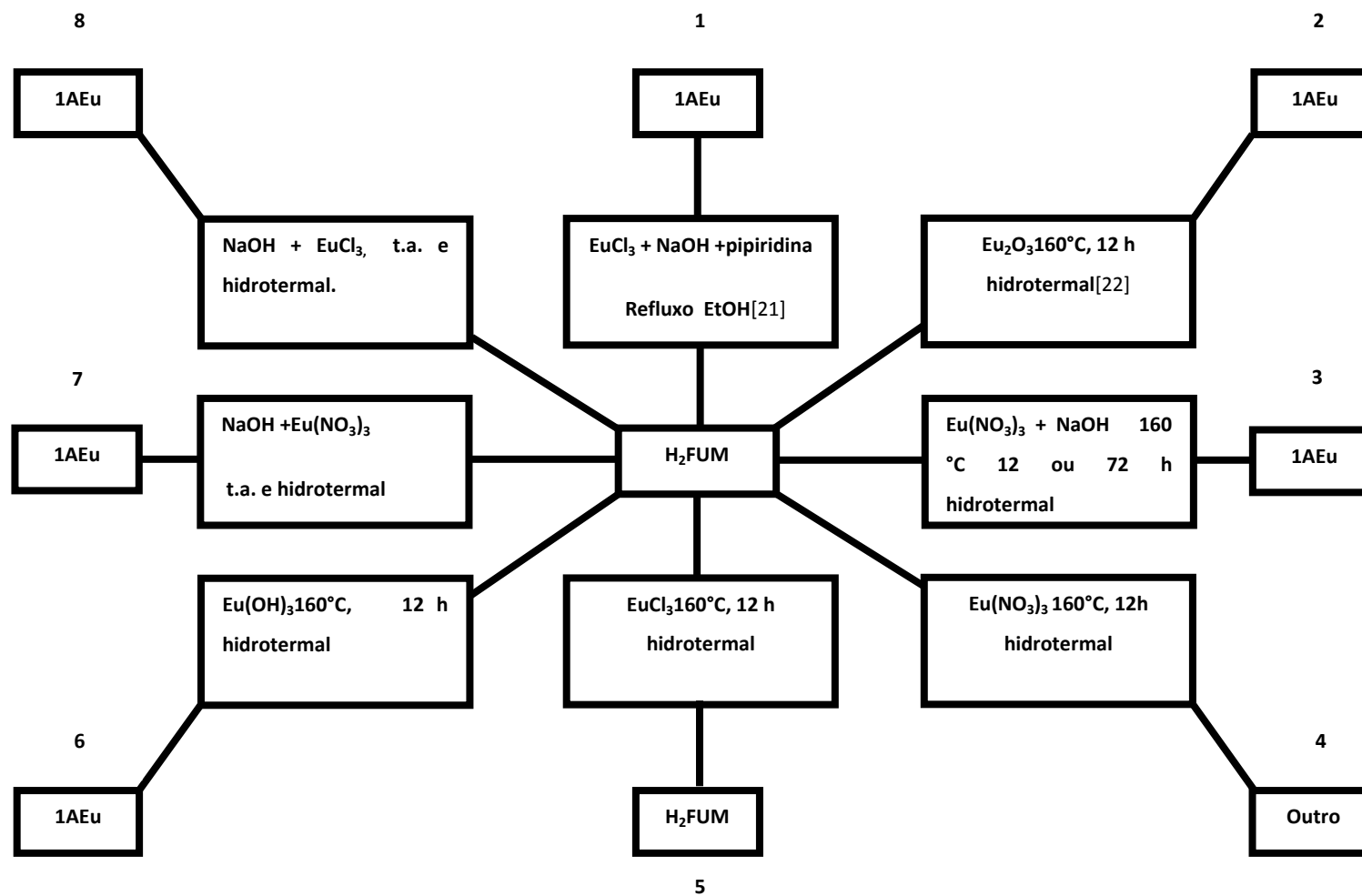
Diante dessas informações verificamos que a base (pH) apresenta primordial importância para a formação das MOFs da série **A**, para qualquer método sintético empregado. Além disso, sua formação preferencial deve estar associada tanto à estabilidade termodinâmica quanto a cinética uma vez que é obtida via cristalização por uma semana ou em tempos muito curtos, um minuto, via reação em micro-ondas. Com base nesses dados iniciamos uma investigação mais detalhada para entender que fatores favorecem a formação dessas MOFs.

Experimentos-controle na investigação da formação do intermediário reativo

Alguns trabalhos da literatura mostraram que pequenas variações durante o processo sintético podem levar à formação de produtos distintos, como exemplo podemos citar o efeito do solvente [63]. Contudo, para o composto **1AEu** foi observado que essas variações não afetam o produto final, sugerindo que o produto é

termodinamicamente estável. Como as sínteses foram realizadas com diferentes precursores de lantanídeo, decidiu-se investigar qual o intermediário reativo responsável pela formação de **1AEu**. Desta forma, foram realizados experimentos–controle onde foram empregados diferentes precursores de európio (nitrato, cloreto, óxido ou hidróxido). O uso de apenas precursores deste íon em detrimento aos de gadolínio e térbio é justificado pelo fato de tanto os compostos da série **A** quanto os da série **B** ser isoestruturais e de que a luminescência do íon európio pode ser facilmente verificada, facilitando a identificação dos produtos sólidos obtidos.

O esquema 3.1 ilustra os experimentos 1, de Zou, e 2, de Yang, e os experimentos-controle (3 a 8), realizados a fim de entender quais fatores influenciam a formação do composto **1AEu**. Comparando-se inicialmente as sínteses realizadas nos trabalhos de Zou [21] e Yang [22] com as realizadas em nosso laboratório, foi verificado que o tratamento hidrotermal não é necessário para obtenção de **1AEu** (experimentos 1, 2 e 3).



Esquema 3.1.1: Experimentos realizados para verificar em que condições se obtém o composto [Eu₂(fum)₃.(H₂O)₄]_n.3nH₂O (1AEu).

Em seguida, foi investigada a relevância do hidróxido nessas reações (experimentos 3 e 4 e experimentos 1 e 5). Para os experimentos 3 (com NaOH) e 4 (sem NaOH), ambos envolvendo a presença de nitrato de európio, foi evidenciada a importância da base, já que, apenas no experimento 3 foi observada a formação de **1AEu** e, na ausência de base, houve a formação de produto diferente, posteriormente identificado como **1BEu**. A influência da base foi confirmada nos experimentos 1 (com base) e 5 (sem base), em que o nitrato de európio foi substituído pelo cloreto deste íon, pois apenas no primeiro houve geração de **1AEu**, ao passo que nenhuma reação foi observada no experimento 5.

Os experimentos 1-8 são sínteses em que todos os reagentes são colocados ao mesmo tempo no reator, seguidos da adição de água. Para aqueles envolvendo sais de európio e NaOH, foi observada, em poucos instantes após a adição de água, a formação de um precipitado gelatinoso. Considerando-se a alta solubilidade dos sais de európio e do NaOH, e os baixos coeficientes de solubilidade do ácido fumárico (**6,3 mg/mL de água a 25°C**) e do hidróxido de európio, este precipitado pode estar relacionado à geração de $\text{Eu(OH)}_{3(s)}$. Desta forma, a formação de **1AEu** poderia ocorrer via mecanismo que envolve etapas de produção do hidróxido de európio e posterior desprotonação do ácido fumárico e o contra-íon praticamente não exerceria influência sobre o produto final. A fim de confirmar esta hipótese, foi realizada reação com hidróxido de európio (experimento 6) e, mais uma vez, **1AEu** foi obtido, como mostrado (figura 3.1.20). Além disso, o óxido de európio foi submetido ao tratamento hidrotérmico (160°C, 12 h) e os difratogramas de raios-X de pó do produto obtido, do hidróxido de európio sintetizado e do óxido de európio (figura 3.1.21) foram comparados. Essa análise mostrou que houve conversão de óxido para hidróxido de európio, sugerindo que na reação de Yang (experimento 2) há inicialmente a formação de Eu(OH)_3 seguida da desprotonação do ácido fumárico, fortalecendo a hipótese inicial.

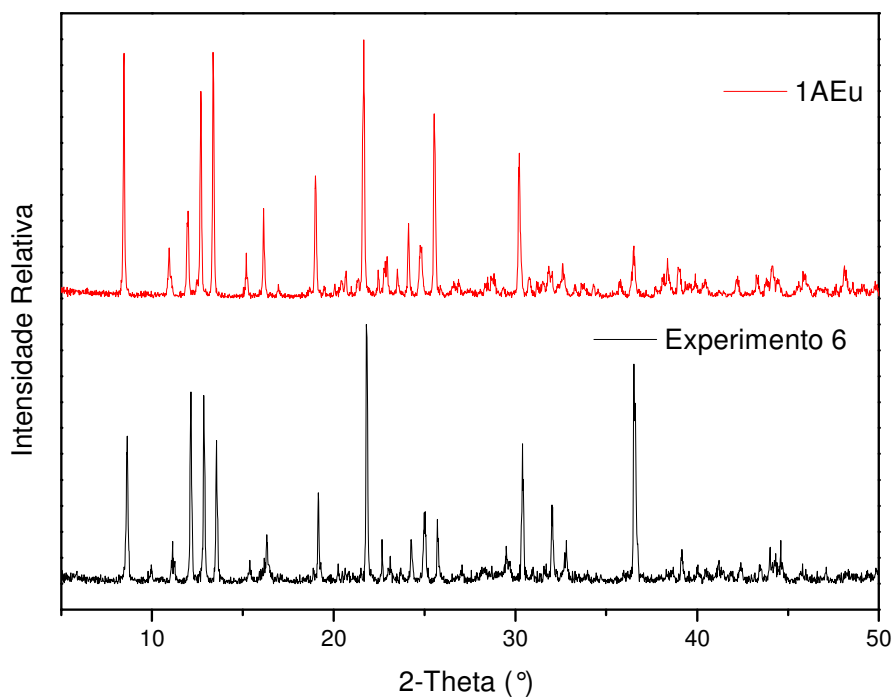


Figura 3.1.20: Difratomogramas de raios-X de pó do composto **1AEu** e do produto obtido no experimento 6.

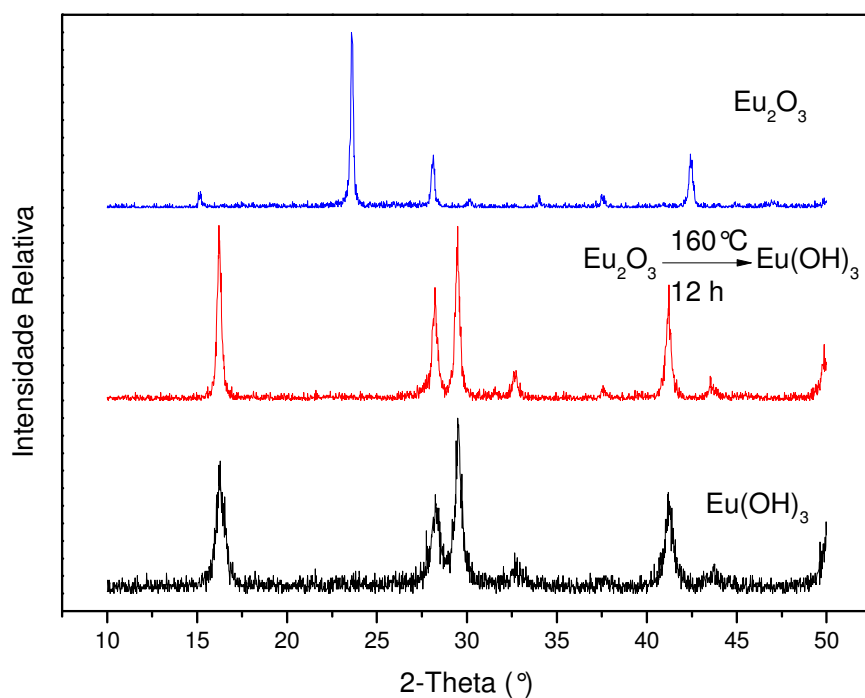


Figura 3.1.21: Difratomogramas de raios-X de pó do $\text{Eu}(\text{OH})_3$ sintetizado, da conversão de Eu_2O_3 em $\text{Eu}(\text{OH})_3$ e do Eu_2O_3 .

Por fim, foram realizados os experimentos 7 e 8, utilizando o ácido fumárico tratado com base seguida de sua adição às soluções de cloreto e nitrato de európio submetidos ou não ao tratamento térmico. Nestes experimentos, o objetivo foi avaliar o efeito do contra-íon e se, sob tratamento térmico, o experimento 7 levaria à formação do composto obtido no experimento 4 (**1BEu**). Entretanto, o tratamento térmico para ambos os experimentos resultou na formação de **1AEu** com maior cristalinidade, como pode ser visto em seus difratogramas de raios-X de pó (figuras 3.1.22 e 3.1.23). Assim, conclui-se que o principal fator a reger a formação de **1ALn** é a presença de hidróxido, independentemente do contra-íon ou se a amostra foi submetida ou não ao tratamento hidrotérmico.

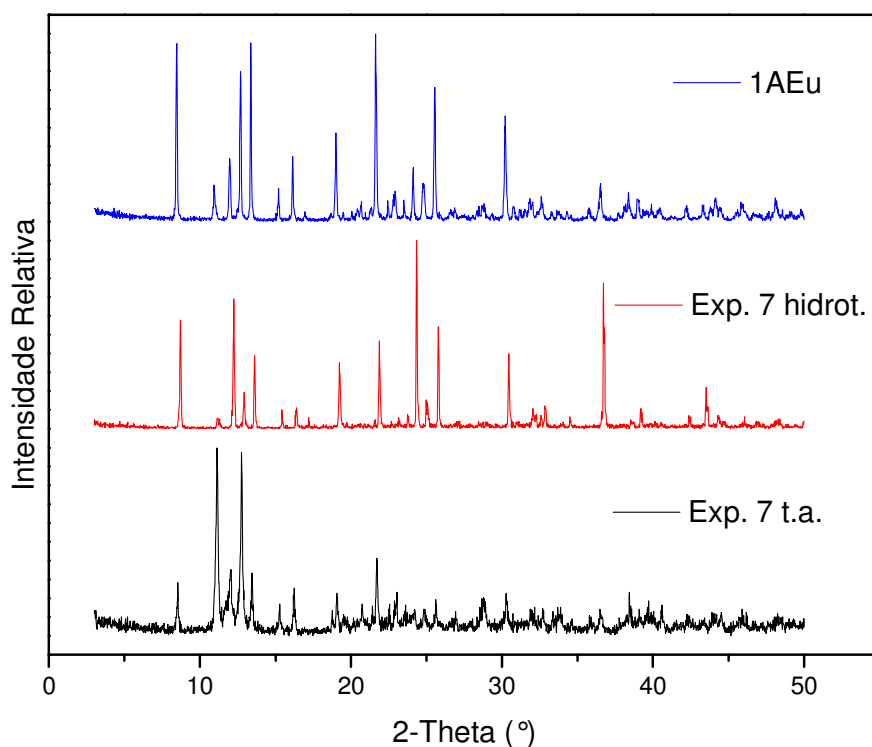


Figura 3.1.22: Difratogramas do experimento 7 a temperatura ambiente, após tratamento hidrotérmico e do composto **1AEu**.

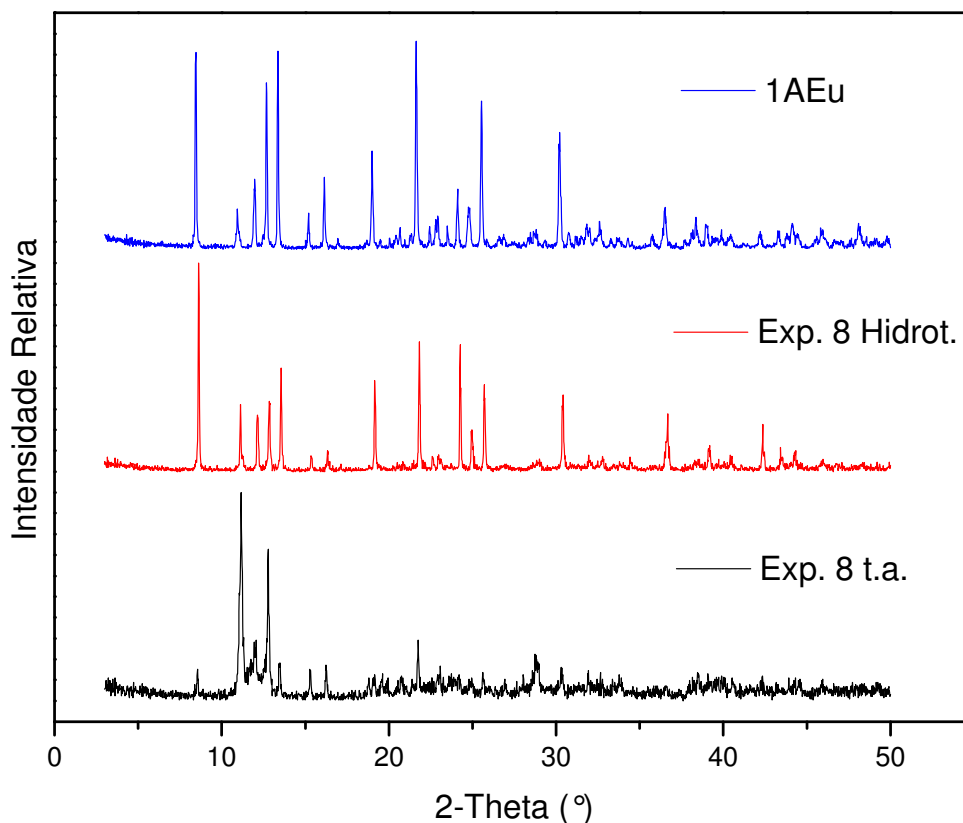


Figura 3.1.23: Difratogramas do experimento 8 na temperatura ambiente, após tratamento hidrotérmico e do composto 1AEu.

3.1.5.2 Série B: Composto 1BEu – Investigação da formação do íon oxalato *in situ*

De modo similar ao ocorrido com o composto 1AEu, nosso grupo obteve os compostos 1BEu e 1BTb, já descritos na literatura por Gao [24] utilizando o método hidrotermal, e o composto inédito de Gd (1BGd). Os compostos da série B foram obtidos pela reação dos respectivos nitratos de lantanídeo com o ácido fumárico a 160°C por 12 h, enquanto Gao obteve os compostos reagindo nitrato de európio ou térbio com ácido fumárico e ácido oxálico a 150°C por 48 h.

Diante do fato de que o íon oxalato em nosso trabalho foi gerado *in situ*, decidimos investigar as condições de formação deste íon.

Assim como para **1ALn**, os experimentos-controle de 1 a 9 (tabela 3.1.4) para esta série foram feitos com o intuito de tentar explicar o surgimento do íon oxalato nos compostos obtidos. Todos os experimentos, exceto o experimento 9 (t.a.), foram realizados a 160°C por 12 h em forno programável e os sólidos luminescentes obtido foram lavados com água e etanol e as águas-mãe das reações foram analisadas por RMN de ^1H e ^{13}C . Para todos os ensaios, verificou-se que os valores de pH das águas-mãe eram ácidos, no intervalo entre 1 e 2. Nas análises de RMN de ^{13}C realizadas não foi identificada a presença do íon oxalato, indicando que o ânion gerado *in situ* é totalmente consumido na formação da rede.

Tabela 3.1.4: Experimentos de controle realizados.

Experimentos	Reagentes	Sólido luminescente	RMN ^1H	RMN ^{13}C
1	$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 + \text{H}_2\text{Fum} + \text{Ar}$	Sim	-	H_2Fum
2	$\text{EuCl}_3 + \text{H}_2\text{Fum}$	Não	H_2Fum	H_2Fum
3	$\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{Fum}$	Não	H_2Fum	H_2Fum
4	$\text{EuCl}_3 + \text{H}_2\text{Fum} + \text{NaNO}_3$	Sim	H_2Fum	H_2Fum
5	H_2Fum	Não	H_2Fum	H_2Fum
6	$\text{EuCl}_3 + \text{H}_2\text{Fum} + \text{NaClO}^{\text{a}}$	Sim	$\text{H}_2\text{Fum} +$ HFor^*	$\text{H}_2\text{Fum} +$ HFor^*
7	$\text{EuCl}_3 + \text{H}_2\text{Fum} + \text{H}_2\text{O}_2$	Não	-	-
8	$\text{EuCl}_3 + \text{H}_2\text{Fum} + \text{Na}_2\text{SO}_4$	Sim	$\text{H}_2\text{Fum} +$ subprod.	H_2Fum
9	$\text{EuCl}_3 + \text{H}_2\text{Fum} + \text{NaClO}^{\text{b}}$	Sim	$\text{H}_2\text{Fum} +$ HFor^*	$\text{H}_2\text{Fum} +$ HFor^*

^a hidrotermal; ^b temperatura ambiente; *HFor = ácido fórmico

Para testar a hipótese de que o íon oxalato tem origem do ácido fumárico ou do CO_2 dissolvido na solução, foi realizado o experimento 1, onde a mistura dos reagentes foi desgaseificada por 3 h com argônio e submetida ao tratamento hidrotérmico, fornecendo **1BEu** com rendimento igual a 60%. Este resultado evidenciou que o íon oxalato não necessita de $\text{O}_{2(\text{g})}$ ou $\text{CO}_{2(\text{g})}$ para ser gerado.

Em seguida, para avaliar o papel do contra-íon na formação do íon oxalato, o nitrato de európio foi substituído por cloreto (experimento 2) e não foi verificada a formação de produto sólido luminescente, indicando que não houve formação de **1BEu**. O sólido obtido foi seco e submetido à análise de infravermelho e ponto de fusão (299-300°C), e estas análises confirmaram que o sólido em questão tratava-se do próprio ácido fumárico. A análise de RMN de ^{13}C da água-mãe mostrou que existia apenas o ácido fumárico. Neste ensaio, ficou evidenciado que o íon nitrato é necessário para formação do composto **1BEu**.

O experimento 3 foi realizado com nitrato de sódio em substituição ao nitrato de európio a fim de averiguar a necessidade do íon Eu^{3+} no meio reacional. Uma vez mais, o sólido obtido foi o ácido fumárico e a análise de RMN de ^{13}C da água-mãe não detectou a presença de ácido oxálico, apenas ácido fumárico, o que tornou evidente que para a formação do íon oxalato é necessária a presença do európio (lantanídeo).

Para avaliar a influência da fonte de nitrato na obtenção do composto, foi realizado o experimento 4, em que o cloreto de európio, o nitrato de sódio e o ácido fumárico foram submetidos ao tratamento hidrotérmico, mantendo-se as proporções estequiométricas dos íons nitrato e európio da síntese de **1BEu**. Neste ensaio, **1BEu** foi obtido e apenas ácido fumárico foi determinado na análise de RMN de ^{13}C da água-mãe.

O experimento 1 (ausência de $\text{CO}_{2(\text{g})}$ dissolvido) descartou a formação do oxalato via acoplamento redutivo de $\text{CO}_{2(\text{g})}$ dissolvido, conforme reportado na literatura para outros sistemas reacionais [64]. Entretanto, há propostas de que moléculas de CO_2 advindas de processos de descarboxilação de ácidos (poli)carboxílicos podem estar relacionadas à geração do oxalato através do mecanismo de acoplamento redutivo.

Os mecanismos propostos na literatura para a geração *in situ* do íon oxalato podem ser agrupados em dois grandes grupos: reações de oxidação e reações de redução, onde estes podem ser subdivididos da seguinte forma:

***Reações de oxidação**

ox1) Oxidação do esquirato com Ce (IV) ou peróxido de hidrogênio na temperatura ambiente [65] ou do ácido esquárico em solução aquosa de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e NH_3 a 60°C [66] ou do ácido esquárico na presença de CoCl_2 e imidazol em pH 8 sob condições hidrotermais [67];

ox2) hidrólise de amino e tio-derivados do ácido esquárico na presença de íons La^{3+} ou Bi^{3+} [68];

ox3) oxidação/abertura de anel de metoxi- e metil-esquarato em acetonitrila ou em solução aquosa contendo $\text{cis-}[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$, com lenta evaporação a 28°C [69];

ox4) oxidação/hidrólise sob condições hidro(solvo)termais do ácido piridino-4-carboxílico em solução aquosa de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e iodo [70]; ou de ácido orótico (ácido 2,6-dioxo-1, 2, 3, 6-tetrahidropirimidino-4-carboxílico) em solução aquosa de $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $2\text{CoCO}_3 \cdot 3\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [13] e em uma mistura de óxido de lantanídeo, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e água [71]; ou de pirazina-2-carboxilato em solução aquosa de óxido de lantanídeo (Pr_6O_{11} e Er_2O_3 [72] ou Nd_2O_3 [73] e FeCl_3 [72] ou $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ [73]; ou de ácido piridina-3-carboxílico em solução aquosa de óxido de lantanídeo (Nd_2O_3 e Eu_2O_3) e $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [74]; ou de ácido 3-aminopirazina-2-carboxílico em solução aquosa de óxido de lantanídeo (Pr_2O_3 e Nd_2O_3) [75]; ou do ácido pirimidina-4 ,6 dicarboxílico em solução aquosa de nitrato ou cloreto de lantanídeo [76]; ou do ácido piridina-2, 4, 6-tricarboxílico em solução etanólica de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [77]; ou de 2-cianopirimidina em solução aquosa mediada por CdCl_2 [78] ou por MnCl_2 [79]; ou de ácido glicólico ou de etilenoglicol em solução aquosa de $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e hidróxido de tetraetilamônio (pH 2-3) [80]; ou de ácido iminodiacético em solução aquosa de $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}$ e Nd), $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e HCl (pH ajustado para 3) [81];

ox5) oxidação de etanol ou acoplamento oxidativo de moléculas de metanol sob condições hidro(solvo)termais mediadas por $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e piridina sendo sugerido como oxidante o nitrato [82].

***Reações de redução:**

red1) acoplamento redutivo seletivo de CO_2 dissolvido pelo organometálico $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Sm}(\text{THF})_2$ em THF seco e atmosfera de nitrogênio [83], em que complexos Sm (II) agem como fonte de elétrons e como mediador formando presumivelmente espécies " $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Sm}(\text{THF})_x] + [\text{CO}_2]^{\bullet -}$ " que acoplam para formar complexos oxalato;

red2) acoplamento redutivo do CO_2 dissolvido em metanol contendo CuI , Ph_4B e um ligante triazaciclononano, com o Cu (I) sendo a fonte de elétrons e o ânion bicarbonato a espécie ativa [84];

red3) acoplamento redutivo do CO_2 dissolvido mediado por uma mistura de alquiltetraamino diol, 2,6-(bis(clorometil)fenol e $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$) em ácido nítrico sendo o nitrato indispensável, mas a fonte de elétrons não foi identificada [85];

red4) acoplamento redutivo do CO_2 a partir de descarboxilação mediada por íons metálicos sob tratamento hidrotérmico de soluções aquosas de ácido piridina-3,5-dicarboxílico ou ácido piridino-2,4 dicarboxílico e $\text{Tb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [86] ou de ácido piridina-3,5 dicarboxílicos, $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Ho}, \text{Dy}$ e) e 4,4'-bipiridina [87] ou de ácido piridina-3,5 dicarboxílico, óxido de lantanídeo e ácido perclórico [88] ou de $\text{H}_2\text{pda} \cdot 2\text{HCl}$ ($\text{H}_2\text{pda} =$ ácido 1,4-piperazinodiacético), Ln_2O_3 ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Y}, \text{Eu}, \text{CeO}_2$ e Pr_6O_{11}) e 50% H_2SO_4 [89] ou de piridina-3, 4 -dicarboxílico ácido, o óxido de lantanídeo (Pr_6O_{11} e Ln_2O_3 com $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$ e Er) e HNO_3 (ajustado pH 2,5) [90] ou de ácido piridina-4-carboxílico, ácido fumárico, Eu_2O_3 , AgNO_3 e HNO_3 [91] ou de ácido pirazina-2,3-dicarboxílico e nitratos de lantanídeos ($\text{Ln}^{3+} = \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb},$ ou Er) [92] ou de ácido 5-hidroxi-benzeno-1,3-dicarboxílico, $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e NaOH [93], ou de ácido 2,5-dihidroxi-1,4 benzenodicarboxílico ou ácido tetrabromobenzeno-1,4 dicarboxílico, $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}$ e Ho , $n = 6$ e 5) e KOH [94].

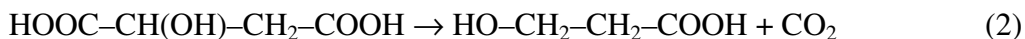
Analisando esses dois grupos, verificamos um padrão entre as reações de oxidação (**ox4**) e redução (**red4**): enquanto grande parte dos processo de oxidação-hidrólise (**ox4**) envolvem ácidos *N*-heterocíclicos policarboxilados e amino policarboxilados, os mecanismos de descarboxilação/acoplamento redutivo de CO_2 (**red4**) envolvem principalmente ácidos *N*-heterocíclicos policarboxilados. Além disso, os processos envolvidos na **red4**, o meio aquoso é ácido e oxidante, isto é, contém nitrato, perclorato ou sulfato. Um fato interessante é que alguns trabalhos envolvendo sínteses hidrotermais e íons lantanídeos tem sugerido mecanismos de descarboxilação/acoplamento redutivo de CO_2 sem nenhuma evidência da etapa de acoplamento redutivo ou da fonte de elétrons [86].

De fato, há uma evidência direta da etapa de descarboxilação durante o tratamento hidrotermal do ácido 2,3-pirazinodicarboxílico e nitrato de lantanídeo devido à presença do 2-pirazinodicarboxilato (2-pzc) no sub-produto $[\text{Tb}_2(2\text{-pzc})_4(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [92]. Esta etapa também pode estar envolvida no tratamento hidrotérmico da solução contendo o ácido piridino-3,5-dicarboxílico, nitrato de lantanídeo e 4,4'-bipiridina, em que a dihidroxipiridina ($m/e = 111$) foi detectada por análises de GC-MS da água-mãe [87]. Um ou ambos grupos carboxilatos no ácido piridina-3,5-dicarboxílico foram substituídos por iodo na presença de Cu(II) sob condições hidrotermais [95]. Estas últimas são evidências indiretas, uma vez que apenas produtos de substituição foram detectados e não os de descarboxilação.

Em nosso trabalho, temos evidências indiretas de que a etapa de descarboxilação ocorre no tratamento hidrotermal da solução aquosa de ácido fumárico e nitrato de európio (formação de 1BEu) ou ácido fumárico e cloreto de európio (ausência de 1BEu). Especificamente, análises de RMN com adição de quantidades 3-(trimetilsilil)propionato-2,2,3,3,- d_4 de sódio (TSP) como padrão interno na água-mãe do experimento 2 revela uma perda de 15% de ácido fumárico (anexo 1). Propomos que o ácido fumárico pode descarboxilar na presença de íon európio, gerando espécies voláteis não detectáveis. A descarboxilação direta do ácido fumárico é um processo que requer alta ativação, desta forma, propomos uma etapa intermediária de hidratação (adição eletrofílica), que forma o ácido 2-hidroxisuccínico, como descrito na eq. (1).



Este ácido α,β -hidroxidicarboxílico pode ser descarboxilado para produzir, neste caso, o ácido 3-hidroxipropiônico, de acordo com a eq. (2).



Ambos os processos, hidratação e descarboxilação, são mediados pelo íon lantanídeo e provavelmente acelerados pelo tratamento hidrotérmico. Dentro do erro experimental da análise de RMN (5%), não foi observada perda do ácido fumárico quando o mesmo foi submetido às condições de síntese na ausência de európio (experimento 5). Evidências indiretas da formação do ácido 3-hidroxipropiônico na eq. (2) é a presença do ácido 3-(ácido piridina-4-carboxílico)propiônico na MOF de európio obtida através do tratamento hidrotérmico da solução aquosa do ácido piridino-4-carboxílico, ácido fumárico, Eu_2O_3 , AgNO_3 e HNO_3 [91]. Cálculos de química quântica

também sugerem que a etapa de hidratação da dupla ligação (eq. 1) é mediada pelo íon lantanídeo (Ver Anexos).

Tendo em vista que os resultados dos experimentos anteriores mostraram a necessidade tanto do íon európio quanto do íon nitrato e, levando-se em consideração que os mecanismos de descarboxilação/acoplamento redutivo de CO_2 (**red4**) envolvem meio ácido e a presença de oxidantes, foram realizados os experimentos 6-9 apresentados na tabela 3.1.5 para averiguar a formação de **1BEu** na presença de outros agentes oxidantes.

Os dados de difração de raios-X de pó, figura 3.1.24, mostram que apenas a síntese realizada com NaClO hidrotermal, 6, apresenta perfil similar ao composto **1BEu**, enquanto que nos experimentos 8 (Na_2SO_4) e 9 (NaClO, t.a.) produtos distintos foram formados. O experimento 7 não levou à formação de produto sólido.

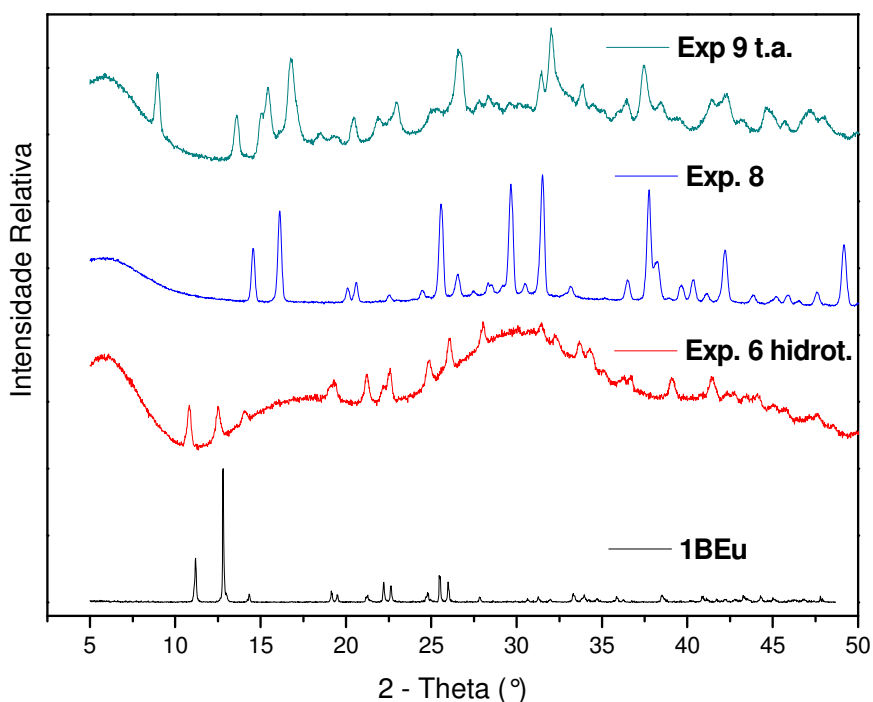
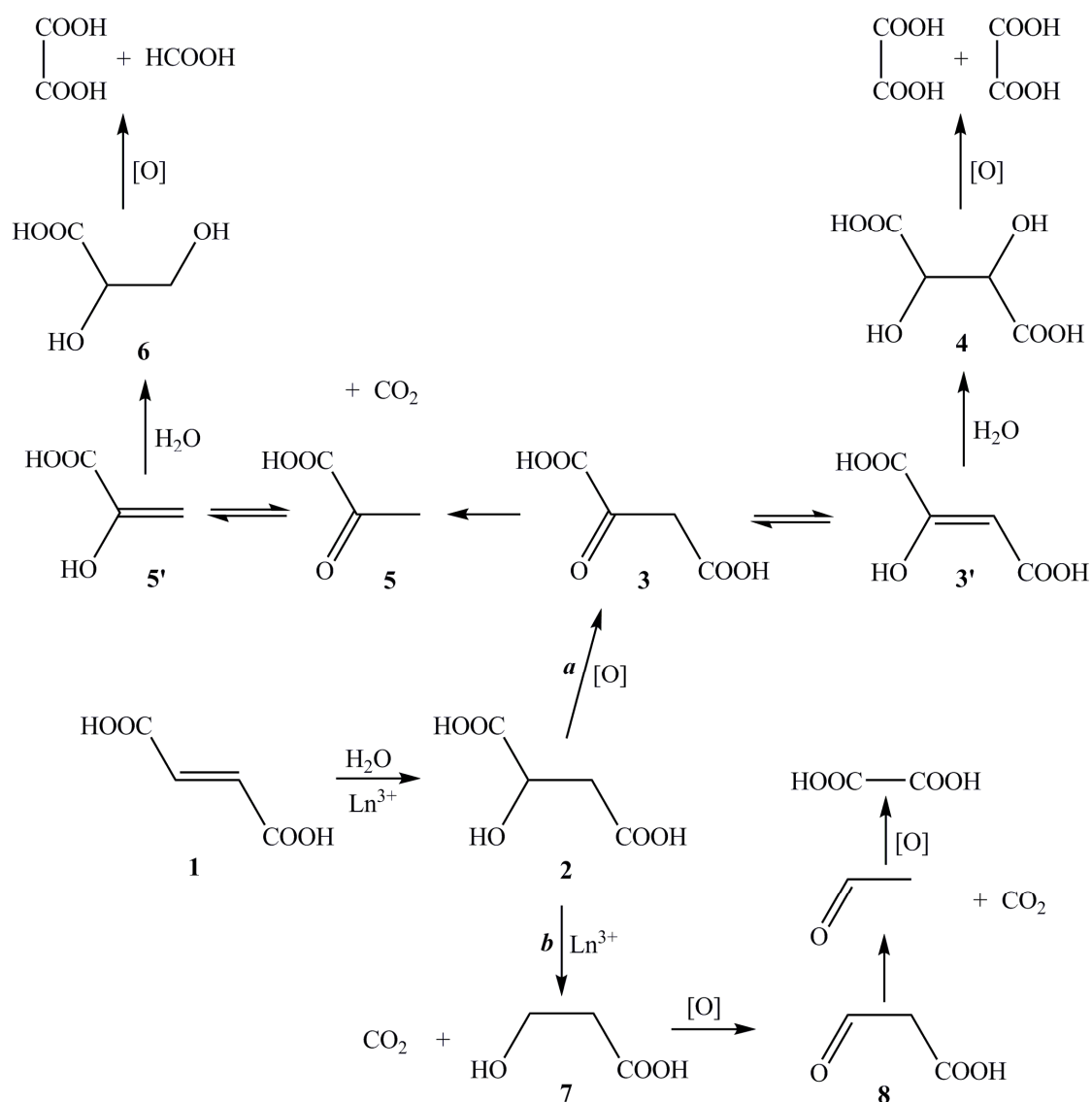


Figura 3.1.24: Difratomogramas de raios-X de pó de **1BEu**; experimento 6 (EuCl_3 , H_2Fum , NaClO, hidrotermal); experimento 8 (EuCl_3 , H_2Fum , Na_2SO_4 , hidrotermal); experimento 9 (EuCl_3 , H_2Fum , NaClO, t.a.).

A partir dos resultados obtidos, são propostos neste trabalho dois mecanismos de formação *in situ* do íon oxalato, esquema 3.1.2.

O mecanismo *a* envolve apenas etapas de hidratação, oxidação e descarboxilação de substrato ativado [96], enquanto o mecanismo *b* requer condições hidrotermais similares às aquelas de oxidação de etanol a ácido oxálico [82]. Ambos os mecanismos envolvem a etapa de hidrólise do ácido fumárico pelo lantanídeo, formando o ácido 2-hidroxisuccínico **2**. No mecanismo *a*, as oxidações de α,β -hidroxidiácidos **2** e α,β -hidroxidiácidos **4** ao correspondente α,β -cetodiácidos **3** (ácido tartárico) e diácido (ácido oxálico), são viáveis devido à ativação pelo grupo carboxílico[96]. É importante salientar que a clivagem da ligação C-C no ácido 2,3-dihidrosuccínico **4** (ácido tartárico) é bem conhecida e ocorre sob condições brandas. A etapa intermediária de hidratação é viável devido à ativação do grupo carboxilato em **3'** e pela presença de íon lantanídeo, que pode atuar como mediador desta etapa. Alternativamente, o β -cetodiácido (ácido 2-oxosuccínico **3**) pode ser prontamente descarboxilado via mecanismo cíclico de seis membros [96], produzindo o ácido 2-oxopropiônico **5**, que pode desidratar-se, formando o ácido 2,3-dihidroxipropiônico **6** (ácido glicérico), o qual se oxida nos ácidos oxálico e fórmico. O mecanismo *a* produz dois mols de ácido oxálico para cada mol de ácido fumárico via intermediário **3** (entradas 1 a 4 na tabela 3.1.5) ou um mol de ácido oxálico quando a etapa de descarboxilação (intermediário **5**) está presente (entradas 5 a 8 na tabela 3.1.5).



Esquema 3.1.2: Principais rotas reacionais propostas para a formação de ácido oxálico a partir do ácido fumárico em soluções aquosas (em pH ácido) de íons lantanídeos trivalentes e oxidantes (nitrato ou hipoclorito de sódio) sob condições hidrotermais.

Tabela 3.1. 5: Reações globais envolvidas nos mecanismos *a* e *b* com correspondente potencial padrão de redução, E^0 em V, das etapas de oxidação.

Entrada	Reação global	E^0 (V)
Mecanismo <i>a</i> via intermediário 3		
1	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4 + 4\text{HNO}_3 \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + 4\text{HNO}_2$	+0.93
2	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4 + 4\text{HClO} \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + 4\text{HCl}$	+1.48
3	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$	+1.78
4	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{SO}_3$	+0.17

Mecanismo <i>a</i> via intermediário 5 (descarboxilação)		
5	$C_4H_4O_4 + 4HNO_3 \rightarrow C_2H_2O_4 + CH_2O_2 + CO_2 + 4HNO_2$	+0.93
6	$C_4H_4O_4 + 4HClO \rightarrow C_2H_2O_4 + CH_2O_2 + CO_2 + 4HCl$	+0.93
7	$C_4H_4O_4 + 4H_2O_2 \rightarrow C_2H_2O_4 + CH_2O_2 + CO_2 + 4H_2O$	+1.78
8	$C_4H_4O_4 + 4H_2SO_4 \rightarrow C_2H_2O_4 + CH_2O_2 + CO_2 + 4H_2SO_3$	+0.17
Mecanismo <i>b</i>		
9	$C_4H_4O_4 + 5HNO_3 \rightarrow C_2H_2O_4 + 2CO_2 + 5HNO_2 + H_2O$	+0.93
10	$C_4H_4O_4 + 5HClO \rightarrow C_2H_2O_4 + 2CO_2 + 5HCl + H_2O$	+1.48
11	$C_4H_4O_4 + 5H_2O_2 \rightarrow C_2H_2O_4 + 2CO_2 + 6H_2O$	+1.78
12	$C_4H_4O_4 + 5H_2SO_4 \rightarrow C_2H_2O_4 + 2CO_2 + 5H_2SO_3 + H_2O$	+0.17

No mecanismo *b*, o ácido intermediário 2-hidroxisuccínico **2** sofre α -hidroxidescarboxilação, também mediado pelo lantanídeo, para formar o ácido 3-hidroxiopropiônico **7**, o qual pode explicar a formação do ácido 3-(piridino-4-carboxílico)propiônico [91]. No presente trabalho assume-se que o lantanídeo media a descarboxilação de **2** uma vez que a liberação de CO_2 de α -hidroxiácidos não é muito comum. O intermediário α - β -hidroxiácidos (ácido 3-hidroxiopropiônico **7**) pode ser oxidado a β -cetoácido (ácido 3-oxipropanóico **8**) que pode então ser descarboxilado diretamente e oxidado via mecanismo cíclico de seis membros [96] formando acetaldeído, o qual é em seguida oxidado a ácido oxálico. Alternativamente o β -hidroxiácido **7** pode sofrer uma descarboxilação, provavelmente mediada pelo lantanídeo, gerando etanol que é conhecido por produzir ácido oxálico via oxidação sob condições hidro(solvo)termais [82], como comentado anteriormente (ver **ox5**). Um aspecto relevante do mecanismo proposto *a* é que as rotas são baseadas em reações conhecidas e intermediários viáveis que não requerem condições especiais além de meio aquoso ácido e mediação do íon lantanídeo. O mecanismo *b* é também baseado em reações conhecidas apesar do mecanismo de oxidação do etanol sob condições hidro(solvo)termais ser ainda indeterminado.

A partir de destes mecanismos, no mínimo duas forças motrizes para produção das redes contendo íons lantanídeos e oxalato podem ser identificadas. Inicialmente a baixa solubilidade das redes em meio aquoso introduz um papel duplo para os íons lantanídeos trivalentes, além da mediação de processos de hidratação/descarboxilação.

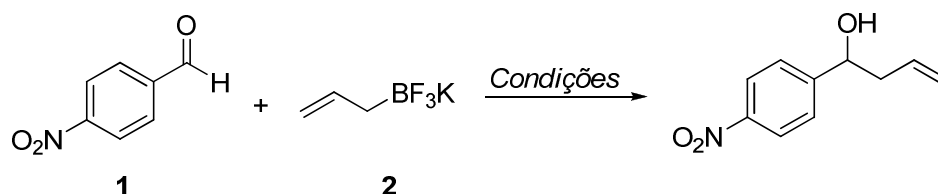
Em segundo lugar, as reações de oxidação com ácido nítrico e hipoclorito de sódio são processos altamente exergônicos, como mostrado na tabela 3.1.5, o que pode compensar para a demanda energética da formação do ácido oxálico. O baixo potencial redox (ver tabela 3.1.6) associado ao sulfato de sódio pode explicar a sua falha em produzir o ácido oxálico. Além disso, a habilidade de coordenação dos íons sulfatos poderia explicar a produção de redes insolúveis contendo os íons lantanídeos diferentes das redes da série 1ALn. O sólido contendo sulfato de sódio foi dissolvido em HCl aquoso. As análises preliminares de RMN de ^{13}C não detectaram a presença de ácido oxálico na solução resultante. A respeito do resultado do experimento com peróxido de hidrogênio (experimento 7) propomos que, por se tratar de um oxidante muito forte, é incapaz de produzir seletivamente o ácido oxálico sob condições hidrotermais. De fato, as análises de RMN de ^1H e de ^{13}C da solução resultante mostraram diversos sinais de carbonilas que não correspondem ao ácido oxálico. Isso mostra a importância da escolha de oxidantes apropriados que possam seletivamente formar íons oxalato em uma taxa compatível com a velocidade de formação da rede. Duas importantes evidências que corroboram os mecanismos propostos foram a detecção de nitrito e de ácido fórmico nas águas-mãe de alguns dos experimentos realizados. O nitrito foi detectado² apenas em soluções cujos materiais de partida continham nitrato, íon lantanídeo e ácido fumárico. As análises de RMN realizadas antes e depois da adição de ácido fórmico, evidenciaram sua presença em soluções em que o composto **1BEu** foram formados (experimentos realizados com nitrato ou hipoclorito de sódio). Outra característica interessante dos mecanismos propostos no esquema 3.1.2, é que eles podem ser generalizados para explicar a formação de ácido oxálico a partir de compostos *N*-heterocíclicos via descarboxilação, hidroxilação, tautomerização, hidratação e reações de clivagem oxidativa promovida por íons lantanídeos trivalentes e agentes oxidantes como ácido nítrico ou ácido perclórico ($\text{HClO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HClO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, $E^0 = +1.19 \text{ V}$). Essas reações poderiam explicar a maioria das MOFs e polímeros de coordenação lantanídeo-

² Foi desenvolvido um procedimento automático em fluxo usando um Kit comercial contendo o ácido sulfanílico (Merck) para determinar nitrito nas amostras das águas-mãe provenientes das sínteses de **1AEu**. O sistema em fluxo foi constituído por três mini-bombas solenóides (10 μL), detector espectrofotométrico (510 nm), tubos de PTFE, conexão de acrílico e microcomputador equipado com interfaces para realizar o acionamento dos dispositivos e a aquisição de dados. A curva analítica foi traçada para soluções de referência contendo de 0,1 a 5,0 mg L^{-1} NO_2^- e obteve-se coeficiente de correlação de 0,9961. Após otimizar as variáveis de controle, fixou-se o volume em 250 μL de amostra e 100 μL de reagente; 5 ciclos de amostragem e comprimento da bobina de reação de 100 cm. A frequência analítica foi de 30 determinações por hora, o limite de detecção de 0,05 mg L^{-1} de NO_2^- e o desvio padrão relativo de 1,5 % ($n=10$, 5,0 mg L^{-1} NO_2^-).

oxalato formados sob condições hidrotermais agrupadas em **red4**. Entretanto, um mecanismo detalhado para estas formações *in situ* está além do propósito deste trabalho. Finalmente, as análises de RMN das águas-mãe das reações hidrotermais realizadas revelaram a presença de isopropanol quando nitrato foi usado como oxidante. A análise de RMN da solução inicial não mostrou traços de isopropanol, dessa forma pode-se assumir que o mesmo é formado durante o tratamento hidrotermal. Entretanto, até o momento, não foi possível um estudo detalhado da formação deste álcool nos sistemas estudados. Na figura 3.1.10, experimentos 6 e 9, pode-se observar a dependência da cristalinidade dos sólidos com as condições reacionais, como por exemplo, a força do oxidante e temperatura. Assim, pode-se inferir que a cristalinidade dos sólidos poderia ser controlada pelas condições reacionais e novas abordagens para obtenção de MOFs e polímeros de coordenação com estruturas desejáveis nano e micropartículas poderiam ser desenvolvidas [97].

3.1.6 Aplicação da MOF 1AEu

Tendo em vista o vasto campo de aplicação dos materiais metalorgânicos, foi testado potencial uso da rede $[\text{Eu}_2(\text{fum})_3(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})]$ (**1AEu**) como catalisador em reações de alilação de aldeídos aromáticos, monossustituídos, para obtenção de alcoóis homoalílicos, precursores importantes na síntese de moléculas biologicamente ativas [98]. Para tal propósito, inicialmente foi escolhido o sistema *p*-nitrobenzaldeído e alitrifluoroborato de potássio, esquema 3.1.3.



Esquema 3.1.3: Reação de alilação do *p*-nitrobenzaldeído(1) com alitrifluoroborato de potássio (2).

Todos os ensaios foram realizados em triplicata e as reações foram acompanhadas por cromatografia em camada delgada. O término da reação foi acompanhado pelo consumo do aldeído *p*-nitrobenzóico que foi utilizado como reagente limitante nessas reações.

O primeiro ensaio consistiu da determinação das condições experimentais: escolha de solvente e quantidade de catalisador (**1AEu**). Os dados estão dispostos nas tabelas 3.1.6 e 3.1.7.

Tabela 3.1.6: Dependência do rendimento com a relação ao solvente (proporção $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{H}_2\text{O}$) e o tempo para a reação se completar para uma quantidade fixa de catalisador (10% mmol, (7,72 mg)).

Experimentos	Proporção $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{H}_2\text{O}$	Tempo (minutos)	Rendimento (isolado)
1	1:0	150	83
2	1:1	45	88
3	1:0,5	30	91
4	1:0,25	20	90
5	1:0,1	15	93
6	0:0,01	20	92
7	0:1	10	78

De acordo com os resultados da tabela 3.1.6, foi observado que as melhores condições de síntese com relação ao solvente são as entradas 5 e 7. Entretanto, a reação realizada em meio aquoso não é ideal devida à baixa solubilidade dos aldeídos, além de ter apresentado um rendimento inferior. Deste modo, o meio reacional escolhido foi $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{H}_2\text{O}$ na proporção 1:0,1. A dependência do tempo para a reação se completar com a quantidade de **1AEu**, para este meio reacional, está apresentada na tabela 3.1.7.

Tabela 3.1.7: Dependência do tempo para a reação se completar e do rendimento com a quantidade de catalisador (**1AEu**) para o meio CH₂Cl₂:H₂O na proporção 1:0,1.

Experimentos	Quantidade de MOF (1AEu)	Tempo (minutos)	Rendimento (isolado)
1	25% mmol (19,3 mg)	12	94
2	10% mmol (7,72 mg)	15	93
3	5% mmol (3,86 mg)	25	90
4*	1% mmol (1,54 mg)	30	87
5	-	360	87

4* = (composto 1 = 0,2 mmol, 30,2 mg; composto 2 = 0,24 mmol, 35,4 mg; MOF = 1,54 mg)

Conforme os dados da tabela acima, as melhores respostas catalíticas foram obtidas nos experimentos 1 e 2 (maiores rendimentos e menor tempo). Tendo em vista que o tempo reacional não teve aumento significativo de 12 a 15 min e que o rendimento é praticamente o mesmo, a quantidade de catalisador de 10% em mol foi escolhida principalmente pela economia de reagente.

Definida as condições reacionais, solvente e quantidade de **1AEu**, foi avaliada a reciclabilidade do catalisador. Neste caso, após cada reação, a fase orgânica foi removida e os reagentes *p*-nitrobenzaldeído, aliltrifluoroborato de potássio e o solvente foram adicionados. O processo foi repetido seis vezes, e os resultados estão apresentados na tabela 3.1.8.

Tabela 3.1.8: Dependência do tempo de reação para a reação se completar e do rendimento com o número de vezes que uma quantidade fixa (10% mmol, 7,72 mg) do catalisador **1AEu** foi reutilizada. Meio reacional: CH₂Cl₂:H₂O na proporção 1:0,05.

Número de reutilizações do catalisador	Tempo (minutos)	Rendimento
0	15	93
1	15	90
2	25	92
3	25	89
4	30	89
5	30	90

Baseado nos dados obtidos e no fato de que a reação realizada na ausência de catalisador se processar em 360 minutos e, apesar de o tempo reacional aumentar gradativamente com o reuso da MOF, é justificável sua utilização como catalisador uma vez que, após sua sexta reutilização o tempo reacional é ainda muito baixo quando comparado com a reação não catalisada e é apenas o dobro do tempo da reação com o catalisador recém-preparado. Note ainda que não ocorreram variações significativas dos rendimentos em função da reutilização do catalisador, que não sofreu nenhum pré-tratamento antes de ser reutilizado.

Talvez com um pré-tratamento (térmico ou outro) a atividade do catalisador poderia ser restaurada.

3.2 Resultados e Discussão II – Séries 2 (ácido 2-(metiltio)benzóico) e 3 (ácido 4-(metiltio)benzóico)

Esta parte do trabalho teve como proposta estudar o efeito da posição do substituinte (-SCH₃) do ácido benzóico na estrutura e nas propriedades espectroscópicas.

Os compostos inéditos das séries 2 (**2Eu**, **2Tb** e **2Gd**) e 3 (**3Eu**, **3Tb** e **3Gd**) foram obtidos como sólidos brancos em excelentes rendimentos (90%) a partir de seus precursores, ácidos 2-(metiltio)benzóico (**2**) e 4-(metiltio)benzóico (**3**), através de reações realizadas a temperatura ambiente na presença de NaOH como base.

As amostras obtidas a partir do ligante (**2**) foram solúveis em mistura acetona:água (1:1), enquanto que as obtidas com o ligante (**4**) foram solúveis apenas em DMSO. Em ambos os casos foram obtidos monocristais.

3.2.1 Difração de Raios-X de Monocristal

3.2.1.1 Compostos da Série 2 [Ln₂(2-MeSBz)₆(H₂O)₄]

Os compostos da série 2 estão em fase de determinação estrutural, mas as informações preliminares mostraram que os compostos são isoestruturais, conforme pode ser observado no difratograma de raios-X de pó de **2Eu** e **2Tb**, figura 3.2.1. Apesar da largura dos picos nos difratogramas das amostras, é possível observar a boa concordância com o padrão de raios-X de pó simulado para **2Tb**.

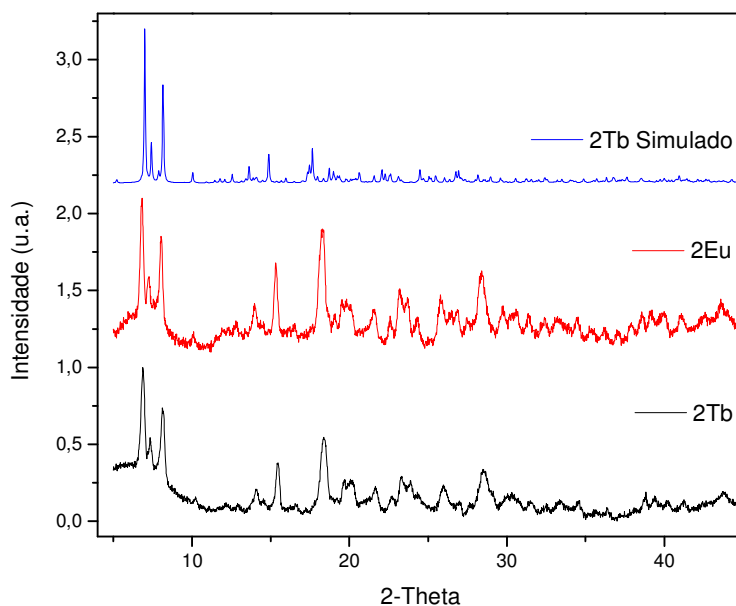


Figura 3.2.1: Difratogramas de raios-x de pó dos compostos **2Eu** e **2Tb**.

Os dados iniciais de raios-X de monocristal mostraram que o composto **2Tb** cristaliza em um sistema monoclinico com grupo espacial $P2_1/n$. A figura 3.2.2 ilustra sua estrutura, onde se observa a existência de dois íons térbio com número de coordenação oito. O Tb1 está coordenado a quatro átomos de oxigênio de moléculas de água e a quatro átomos de oxigênio oriundos de quatro ligantes distintos coordenados na forma bidentada ponte ($\mu:\eta^1-\eta^1$). Já o Tb2, está coordenado a oito átomos de oxigênio de seis ligantes diferentes, dos quais quatro desses ligantes são responsáveis pelas ligações bidentadas tipo ponte ($\mu:\eta^1-\eta^1$) e os outros dois pelas ligações bidentadas tipo quelato (η^2). O composto forma uma rede unidimensional através das ligações bidentadas tipo ponte do ligante.

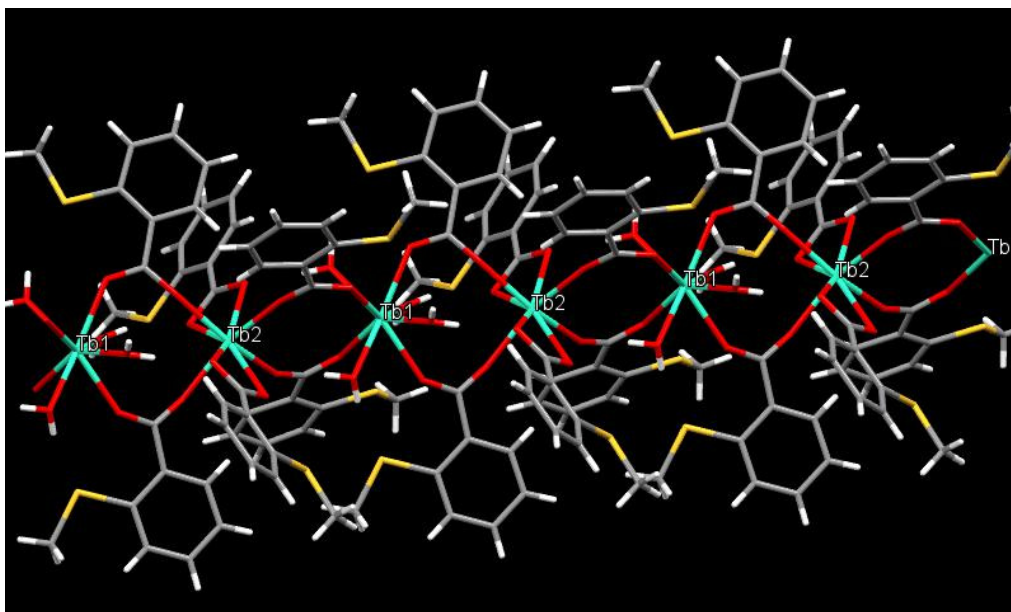


Figura 3.2.2: Estrutura do composto $[\text{Ln}_2(2\text{-MeSBz})_6(\text{H}_2\text{O})_4](2\text{Tb})$.

3.2.1.2 Compostos da Série 3 $[\text{Ln}_2(4\text{-MeSBz})_6(\text{DMSO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

Os compostos da série 3 (**3Eu**, **3Tb** e **3Gd**) são isoestruturais e cristalizam em um sistema monoclinico com o grupo espacial $P2_1/c$. Os dados cristalográficos e de refinamento estão dispostos na tabela 3.2.1. Os compostos constituem estruturas diméricas homodinuclear, figura 3.2.3. Cada íon lantanídeo está coordenado a oito átomos de oxigênio dos quais seis são oriundos dos carboxilatos dos ligantes: dois estão coordenados na forma bidentada (η^2) e dois na forma de ponte ($\mu:\eta^1-\eta^1$), que conectam os dois íons. A esfera de coordenação é completada por uma molécula de DMSO e uma molécula de água. As distâncias entre os íons lantanídeos e os átomos de oxigênios estão na tabela 3.2.2. Para o composto **3Eu**, as distâncias das ligações de Eu–O estão na faixa de 2,315 – 2,531 Å, com a menor e a maior distâncias para as ligações Eu–O da forma bidentado ponte (Eu(1)–O(6)) e bidentado quelato (Eu(1)–O(4)), respectivamente. Para os compostos **3Tb** e **3Gd**, os comprimentos das ligações Tb–O e Gd – O variam de 2,315 – 2,518 Å e 2,321 – 2,526 Å, respectivamente, com a menor distância Ln – O para as ligações do modo de coordenação ponte e a maior para o modo quelato. Esses valores estão de acordo com os valores encontrados na literatura para compostos com esses modos de coordenação [31], [99]. A estrutura dimérica tem um

centro de inversão, indicando que os íons lantanídeos estão em ambientes químicos equivalentes.

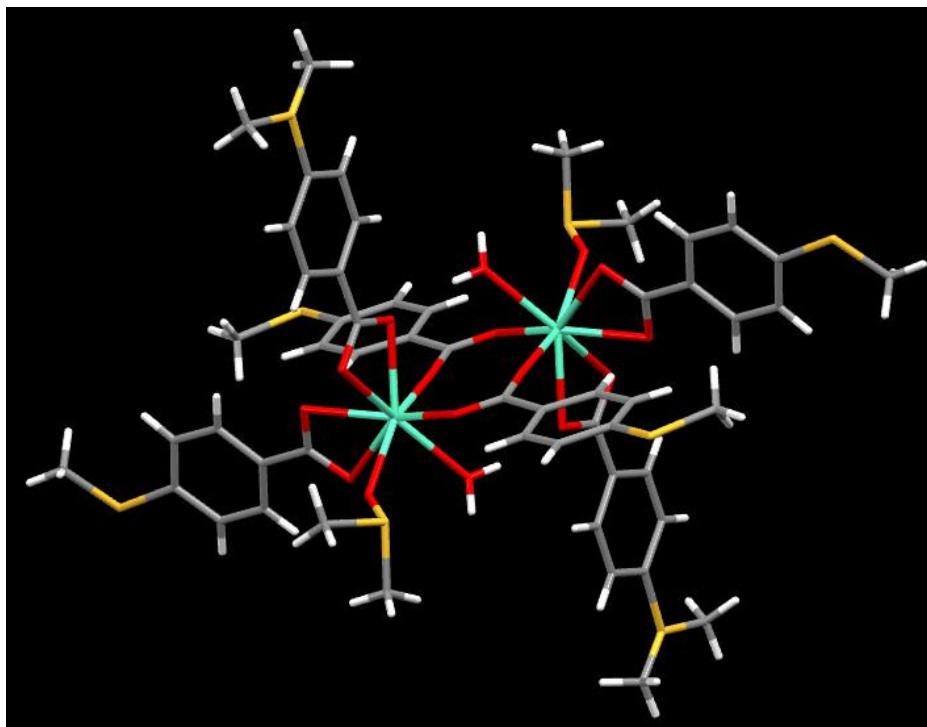


Figura 3.2.3: Estrutura do composto $[\text{Eu}_2(4\text{-MeSBz})_6(\text{DMSO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**3Eu**).

Tabela 3.2.1: Dados cristalográficos dos compostos **3Eu**, **3Tb** e **3Gd**.

Formula química	$\text{C}_{52}\text{H}_{58}\text{Eu}_2\text{O}_{16}\text{S}_8$	$\text{C}_{52}\text{H}_{58}\text{Tb}_2\text{O}_{16}\text{S}_8$	$\text{C}_{52}\text{H}_{58}\text{Gd}_2\text{O}_{16}\text{S}_8$
Massa molar	1499.48	1513.40	1509.96
Temperatura	296(2) K	296(2) K	100(2)K
Comprimento de onda	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	$P 2_1/c$	$P 2_1/c$	$P 2_1/c$
Tamanho do cristal	0.24 x 0.17 x 0.06 mm ³	0.53 x 0.31 x 0.18 mm ³	0.35x0.30x0.25 mm ³
Dimensões da	$a = 8.41630(10)$ Å	$a = 8.39250(10)$ Å	$a = 8.39988(1)$ Å

célula unitária	b = 25.8472(3) Å c = 14.2465(2) Å $\beta = 105.0020(10)^\circ$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$	b = 25.8816(3) Å c = 14.2313(2) Å $\beta = 104.9450(10)^\circ$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$	b = 25.8745(5) Å c = 14.2465(3) Å $\beta = 104.9717(4)^\circ$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$
Volume	2993.52(7) Å ³	2986.64(7) Å ³	2990.09(9) Å ³
Z	2	2	2
Densidade (calculada)	1.663 Mg/m ³	1.683 Mg/m ³	1.677 Mg/m ³
Coefficiente de absorção	2.419 mm ⁻¹	2.693 mm ⁻¹	2.542 mm ⁻¹
F(000)	1504	1512	1508

Tabela 3.2.2: Distâncias selecionadas das ligações Ln – O no composto [Ln₂(4-MeSBz)₆(DMSO)₂(H₂O)₂].

(3Eu)		(3Tb)		(3Gd)	
Eu(1) – O(1)	2.344	Tb(1) – O(1)	2.479	Gd(1) – O(1)	2.526
Eu(1) – O(2)	2.418	Tb(1) – O(2)	2.397	Gd(1) – O(2)	2.431
Eu(1) – O(3)	2.441	Tb(1) – O(3)	2.426	Gd(1) – O(3)	2.481
Eu(1) – O(4)	2.531	Tb(1) – O(4)	2.518	Gd(1) – C(10)	2.400
Eu(1) – O(5)	2.282	Tb(1) – O(5)	2.370	Gd(1) – O(6)	2.321
Eu(1) – O(6)	2.330	Tb(1) – O(6)	2.315	Gd(1) – O(7)	2.337
Eu(1) – O(7)	2.410	Tb(1) – O(7)	2.331	Gd(1) – O(8)	2.414
Eu(1) – O(8)	2.489	Tb(1) – O(8)	2.403	Gd(1) – O(9)	2.341

Os compostos da série 3 apresentam duas ligações de hidrogênio entre a molécula de água coordenada e os grupos carboxilatos adjacentes, sendo a primeira ligação intramolecular (1,933 Å) e a segunda intermolecular (1,949 Å). Esta última é responsável pelo crescimento da rede ao longo do eixo cristalográfico *a*, resultando em uma rede unidimensional via interação de hidrogênio, conforme observado na figura 3.2.4.

Analisando os modos de coordenação adotados pelos grupos carboxilatos na literatura, foi demonstrando que a maioria dos compostos poliméricos obtidos apresenta

os modos de bidentado ponte ($\mu:\eta^1-\eta^1$) e tridentado ($\mu:\eta^2-\eta^1$), ao passo que as estruturas diméricas apresentam os modos bidentado ponte ($\mu:\eta^1-\eta^1$) e bidentado quelato (η^2) terminal.

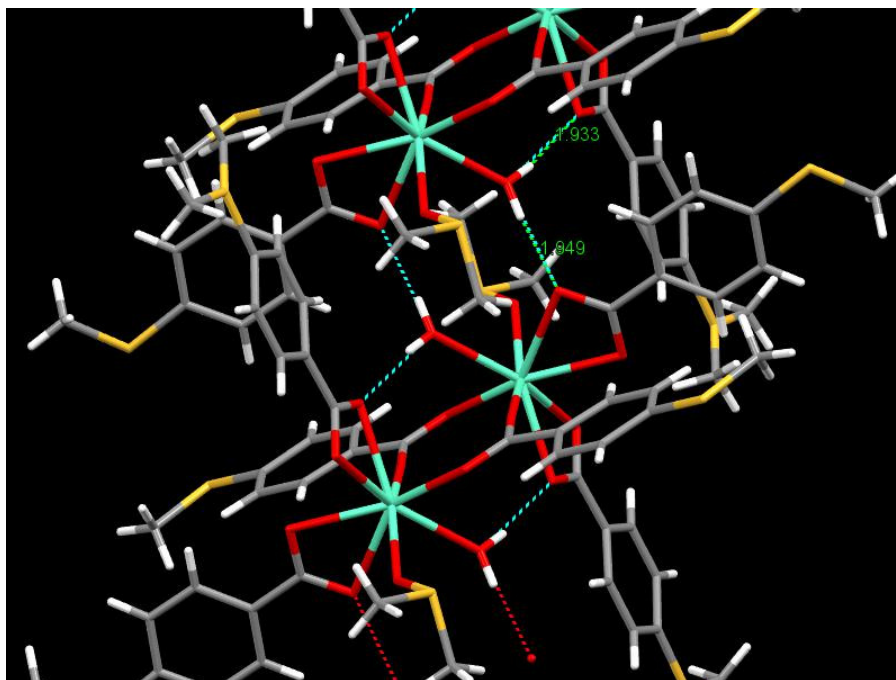


Figura 3.2.4: Ligação de hidrogênio intermolecular e intramolecular em 3Eu.

Comparando as estruturas das duas séries 2 (substituído na posição *orto*) e 3 (substituído na posição *para*), ficou evidenciado que a posição do grupo metilíto ($\text{H}_3\text{CS}-$), influencia na estrutura resultante do composto. Considerando que o substituído na posição *orto* (2) poderia exercer um efeito estérico importante, a formação de estrutura polimérica poderia ser desfavorecida, no entanto, os dados cristalográficos mostraram a formação de redes com os íons lantanídeos. Por outro lado, o ligante com o substituído na posição *para*, (3), resultou na formação de estruturas discretas, dímeros. Quando esses resultados foram comparados com os de Bettencourt-Dias e colaboradores [29], que empregaram os ácidos *o*-, *m*- e *p*- (nitrobenzóicos), um comportamento inverso ao deste trabalho foi observado: quando o substituído está na posição *orto*, dímeros foram obtidos para o íon európio ao passo que, quando o grupo nitro está nas posições *meta* ou *para*, redes de coordenação foram observadas.

Na tentativa de encontrar um padrão que justificasse a influência dos grupos substituintes na formação ou não de redes, estes resultados foram comparados com outros sistemas monossustituídos. Quando o ácido *o*-metilbenzóico foi utilizado na síntese com os sais de lantânio [25] ou ítrio [30], foram obtidos polímeros para ambos os íons, mas o ítrio não apresentou moléculas de solvente em sua estrutura, o que pode estar associado ao tamanho relativamente menor de seu raio iônico quando comparado ao lantânio. Já a utilização do ligante *m*-substituído levou à formação de polímeros, para o lantânio [25], e dímeros, para o ítrio [30], quando recristalizados em DMSO ou DMF. O ligante *p*-substituído foi empregado apenas para o íon ítrio e resultou na obtenção de dímero. Vale ressaltar que todos os dímeros apresentam ligação bidentada tipo quelato terminal.

A substituição do grupo metila por metóxi nas posições *m*- e *p*- no ácido benzóico renderam polímeros para lantânio [25] em DMSO e dímeros foram obtidos com os íons térbio e ítrio [30] com o ligante *p*-substituído. A similaridade estrutural para os compostos de térbio e ítrio foi atribuída ao fato de tamanho do raio iônico desses metais serem muito próximos. Como o ligante *p*-metóxi apresenta similaridade estrutural com o ligante (**3**) e os íons európio, térbio e gadolínio têm raios iônicos muito próximos, provavelmente esta seja a razão para que se obtenham dímeros em ambos os casos.

Deacon e colaboradores [30] também utilizaram os ácidos *m*- e *p*-nitrobenzóico e, para o íon térbio, observaram que a síntese realizada com o ligante *m*-substituído resultou em estruturas poliméricas independentemente do solvente utilizado na recristalização, DMF ou DMSO. Por outro lado, a síntese realizada com o ácido *p*-nitrobenzóico resultou em estruturas diméricas e poliméricas com a variação do solvente, DMF e DMSO, respectivamente.

de Bettencourt Dias e colaboradores [29] que também trabalham com os ácidos nitrobenzóicos empregou rotas sintéticas distintas para cada ácido: reação a temperatura ambiente em solução metanólica (*o*-nitro), refluxo em etanol (*m*-nitro) e difusão etanol:água (*p*-nitro), enquanto que Deacon e colaboradores [25], [30] realizaram a síntese a temperatura ambiente em solução etanólica com cristalização em DMF ou DMSO. Como pode ser visto na tabela 3.2.3, as diferentes sínteses empregadas com o

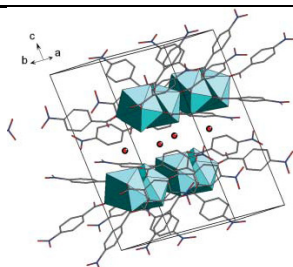
ácido *p*-nitrobenzóico com o íon térbio levaram a formação de produtos com estruturas diversificadas.

Os dados da literatura indicam que vários fatores podem influenciar no produto formado nas reações de benzoatos substituídos com íons lantanídeos. Apesar do grande número de trabalhos com esses ligantes não foi possível visualizar um padrão de comportamento que permita uma previsão da estrutura a ser gerada baseada no substituinte.

Tabela 3.2.3: Estruturas obtidas através das diferentes sínteses para o ácido *p*-nitrobenzóico.

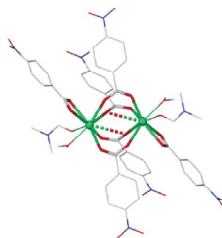
de Bettencourt Dias e colaboradores [29]

Difusão etanol:água

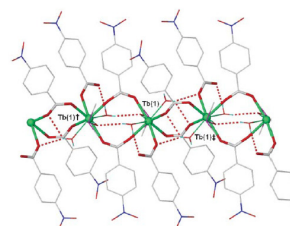


Deacon e colaboradores [30]

Reação a temperatura ambiente seguida de cristalização



DMF



DMSO

3.2.2 Espectroscopia vibracional de Infravermelho

Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos para identificar os modos de coordenação existentes nos compostos (figuras 3.2.5 e 3.2.6). Os íons carboxilatos podem adotar três modos de coordenação distintos: monodentado, bidentado quelato e bidentado ponte, que podem ser inferidos pela comparação entre os espectros dos compostos com o sal do ácido carboxílico através da diferença entre as frequências vibracionais simétrica e assimétrica do ânion carboxilato, $\Delta\nu = (\nu_{as} - \nu_s)$ [100]. Podemos inferir o modo de coordenação da seguinte maneira:

- Se o valor de $\Delta\nu$ no composto for muito maior que o $\Delta\nu$ do sal, o íon carboxilato está coordenado na forma monodentada;
- Se o valor de $\Delta\nu$ no composto for significativamente menor que o valor de $\Delta\nu$ do sal, o carboxilato está coordenado na forma bidentada quelato;
- Se o valor de $\Delta\nu$ no composto for maior que o da forma bidentada quelato e próxima ao valor do sal, o ânion está coordenado ao metal na forma bidentada ponte.

Os valores de $\Delta\nu$ para os sais 2-MeSBzNa e 4-MeSBzNa foram de 202 e 178 cm^{-1} , respectivamente. Para os compostos da série 2 os valores de $\Delta\nu$ encontrados foram 136 e 162 cm^{-1} e, para os da série 3, 155 e 174 cm^{-1} , os quais correspondem aos modos bidentado quelato e bidentado ponte. Estes resultados estão compatíveis com os modos de coordenação encontrados nos dados de raios-X de monocristal. Também são observadas as bandas referentes aos estiramentos C-S em torno de 700 cm^{-1} e da água em $\cong 3000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$.

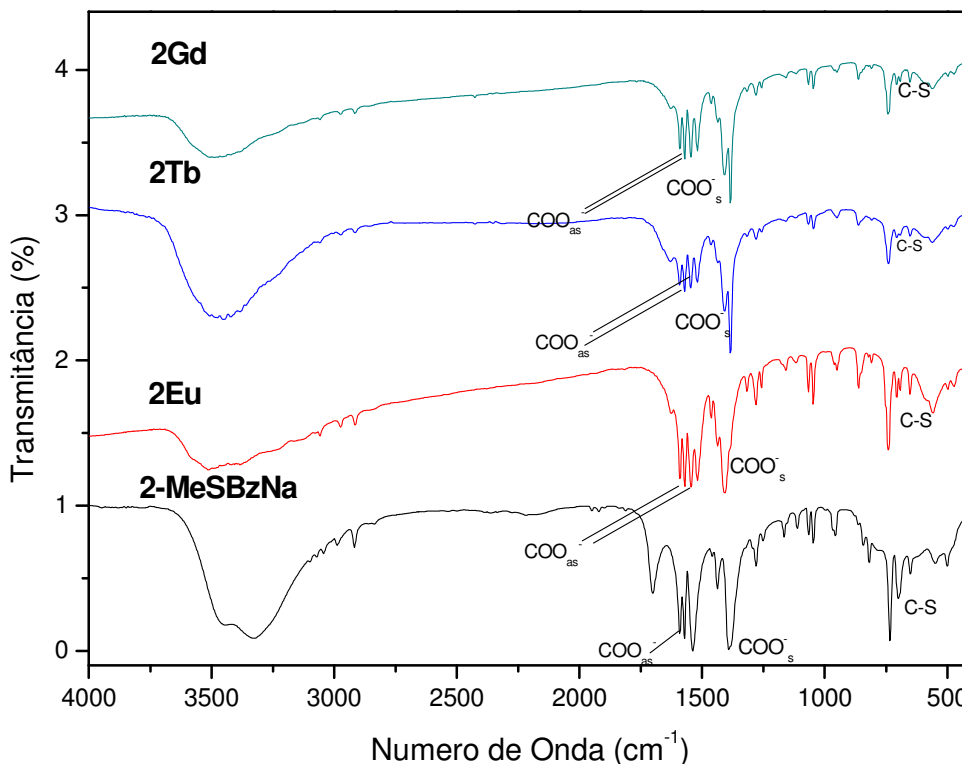


Figura 3.2.5: Espectros de infravermelho dos compostos da série 2 em comparação com o sal 2-(metiltio)benzoato de sódio.

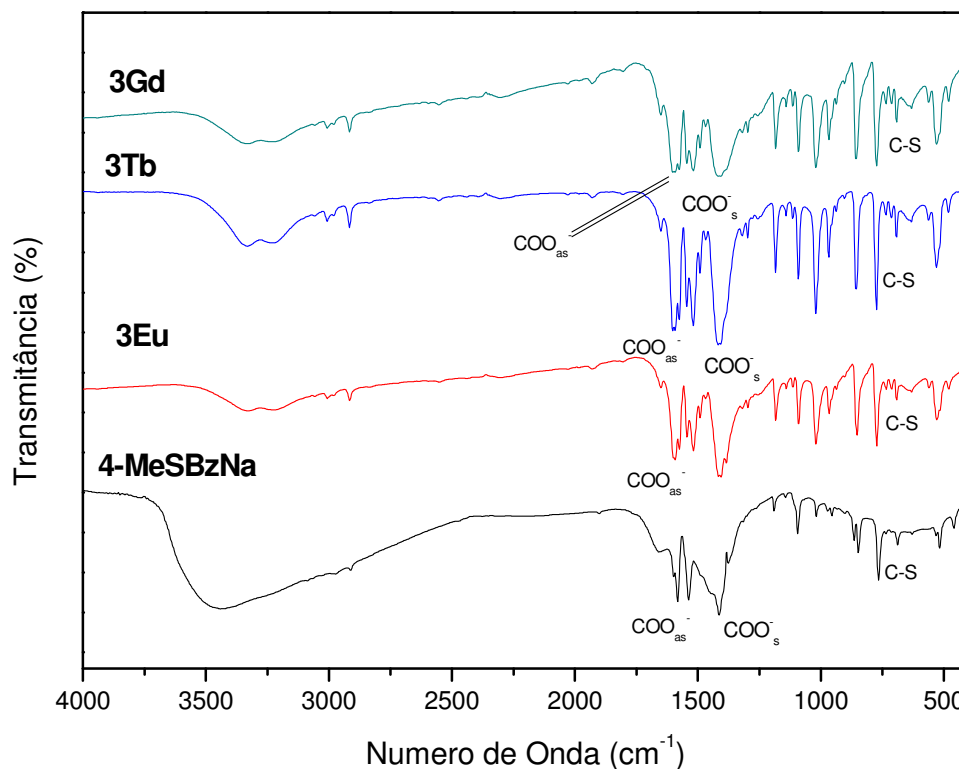


Figura 3.2.6: Espectros de infravermelho dos compostos da série 3 em comparação com o sal 4-(metiltio)benzoato de sódio.

3.2.3 Propriedades Espectroscópicas

Todas as medidas foram realizadas no estado sólido a temperatura ambiente.

3.2.3.1 Série 2 $[\text{Ln}_2(2\text{-MeSBz})_6(\text{H}_2\text{O})_4]$

A figura 3.2.7 ilustra o espectro de excitação do composto **2Eu** monitorado na transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (616 nm). O espectro de excitação é composto por uma banda larga de baixíssima intensidade com três componentes situadas em 306, 332 e 357 nm (imagem inserida), e por uma série de transições atribuídas a excitação direta do íon Eu^{3+} .

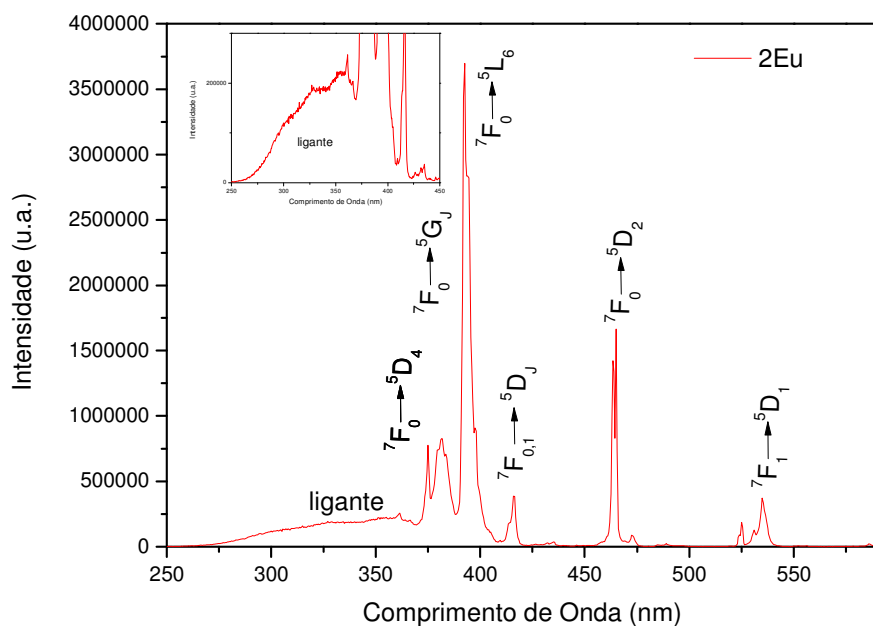


Figura 3.2.7: Espectro de excitação do composto **2Eu** monitorando a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ em 616 nm.

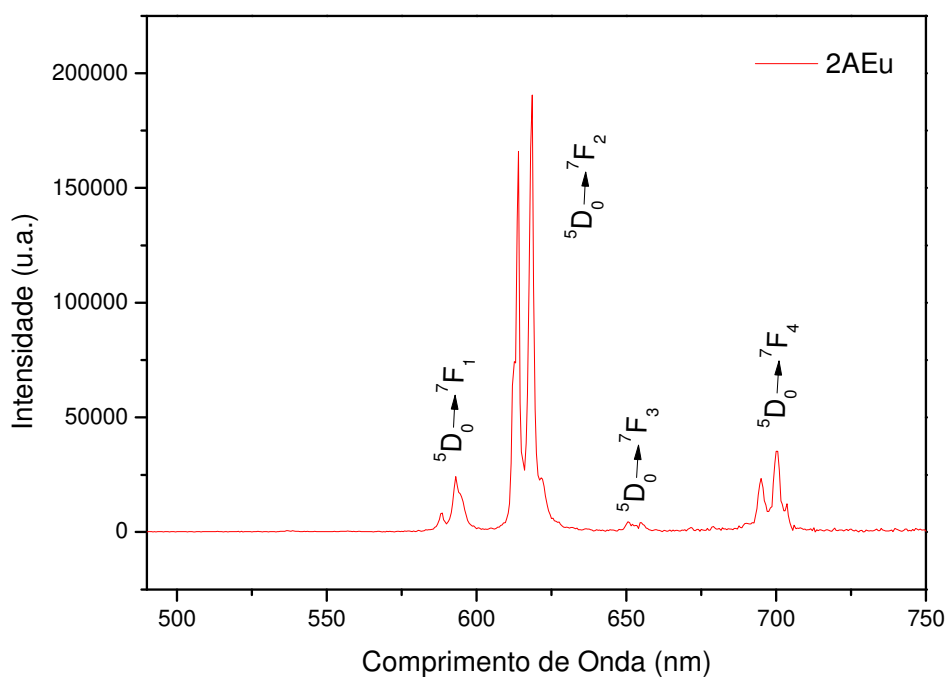


Figura 3.2.8: Espectro de emissão de **2Eu** excitado em 391 nm.

A banda larga corresponde aos estados excitados do ligante que por sua vez tem uma intensidade da ordem da transição $^7F_0 \rightarrow ^5D_4$ do íon Eu^{3+} , indica que o metal é populado via excitação direta nas linhas intra- $4f^6$ do íon. O espectro de emissão, excitado em 391 nm, figura 3.2.8, mostra linhas de emissão finas que correspondem às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J=1-4$) e não se observa banda referente ao ligante. Essas

transições são dependentes do ambiente de coordenação. Geralmente a presença da transição não degenerada, $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, indica que o íon Eu(III) pode ocupar um sítio de simetria local C_s , C_n ou C_{nv} [101]. Entretanto, quando esta transição não aparece é possível termos um aumento na simetria em torno do íon metálico, como pode ser exemplificado nos complexos $[Ln(TDTD)(TFMS)(H_2O)] \cdot 2TDTD \cdot 2TFMS$ e $[Eu(VL)_8](ClO_4)_3$, que apresentam simetria D_{2d} . No primeiro caso, quase não se observa a transição e a mesma ainda pode ser confundida com transições vibrônicas, enquanto que no segundo exemplo, esta transição não é observada de forma alguma [102], figura 3.2.9 A e B, respectivamente. Esta mesma simetria é encontrada para o íon európio em **2Eu**.

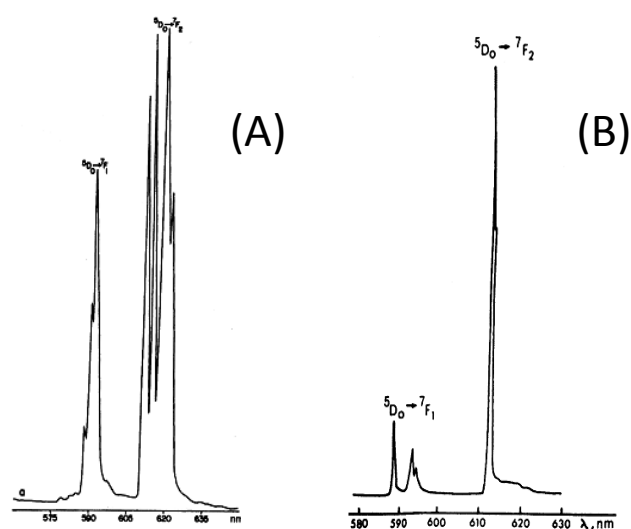


Figura 3.2.9: Espectros de emissão dos compostos $[Ln(TDTD)(TFMS)(H_2O)] \cdot 2TDTD \cdot 2TFMS$ e $[Eu(VL)_8](ClO_4)_3$ em simetria D_{2d} , adaptado da referência [8].

A razão entre as intensidades $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, pode dar indícios da influência da simetria do campo ligante sobre o íon európio, onde baixos valores (próximos a 1) são encontrados quando o íon európio está em ambiente centrossimétrico [103]. O valor encontrado para este composto é de 6,49, o que indica que os íons európios estão em um ambiente de baixa simetria.

Os dados de raios-X de monocristal mostraram a existência de dois sítios distintos, ambos com número de coordenação oito, entretanto, analisando o espectro de emissão não é possível fazer esta afirmação, pois não se observam desdobramentos

acima de $2J + 1$ para as transições. Entretanto, vale salientar que os íons podem apresentar simetrias muito próximas além do fato de que dentro da simetria D_{2d} o espectro apresenta os sinais esperados. Além disso, uma forte evidência da existência de um único sítio emissor está no fato de que a curva de decaimento do nível excitado do íon európio, figura 3.2.10, ser melhor ajustada por uma monoexponencial ($R^2 = 0,999$). Se o decaimento não fosse uma monoexponencial implicaria na existência de ambientes distintos para cada íon [104]. Um comportamento similar foi observado por Reddy e colaboradores [26], onde o composto apresentava dois centros metálicos distintos e de mesmo número de coordenação, que diferiam apenas pela presença de um átomo de nitrogênio na primeira esfera de coordenação. O ajuste da curva de decaimento no trabalho de Reddy foi monoexponencial sugerindo a existência de um único sítio emissor. O composto **2Eu** apresenta um tempo de vida de 0,37 ms, no estado sólido, quando excitado em 394 nm. Este valor está próximo ao encontrado por de Bettencourt-Dias [29] para os compostos de európio com os ácidos nitrobenzóicos. Contudo, as medidas foram realizadas em solução metanólica, que diminui os valores das taxas de decaimento devido aos processos de desativação que são favorecidos pelas moléculas do solvente.

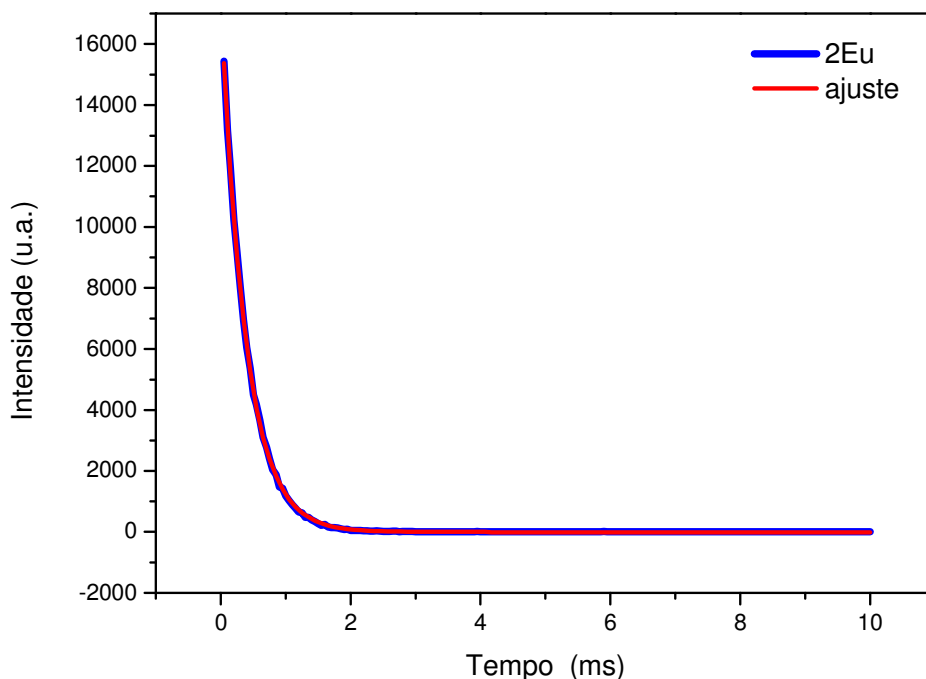


Figura 3.2.10: Curva de decaimento para o nível excitado $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ do composto **2Eu**.

Diferentemente do que se observa no espectro de excitação de **2Eu**, o nível emissor de **2Tb** é essencialmente populado através do ligante, cujo máximo de excitação está centrado em 353 nm. O espectro de excitação (figura 3.2.11) foi registrado monitorando-se a transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (545 nm). A banda larga observada na faixa de 260 a 420 nm pode ser atribuída à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do ligante 2-(metiltio)benzoato. Um pequeno sinal em 488 nm foi atribuído à transição $^7F_6 \rightarrow ^5D_4$ do íon térbio.

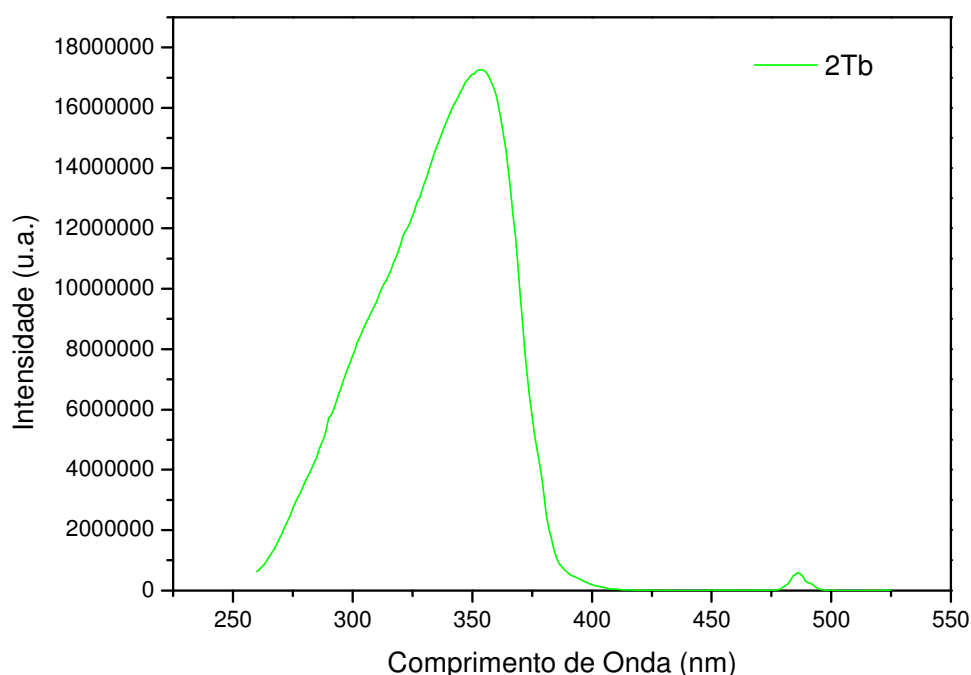


Figura 3.2.11: Espectro de excitação de **2Tb** monitorando a transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ em 545 nm.

O espectro de emissão de **2Tb**, figura 3.2.12, foi registrado excitando a amostra em 353 nm e mostra as transições do nível emissor $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 6-1$). As transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_{2,1}$ normalmente não são observadas pois apresentam intensidade muito baixa[105].

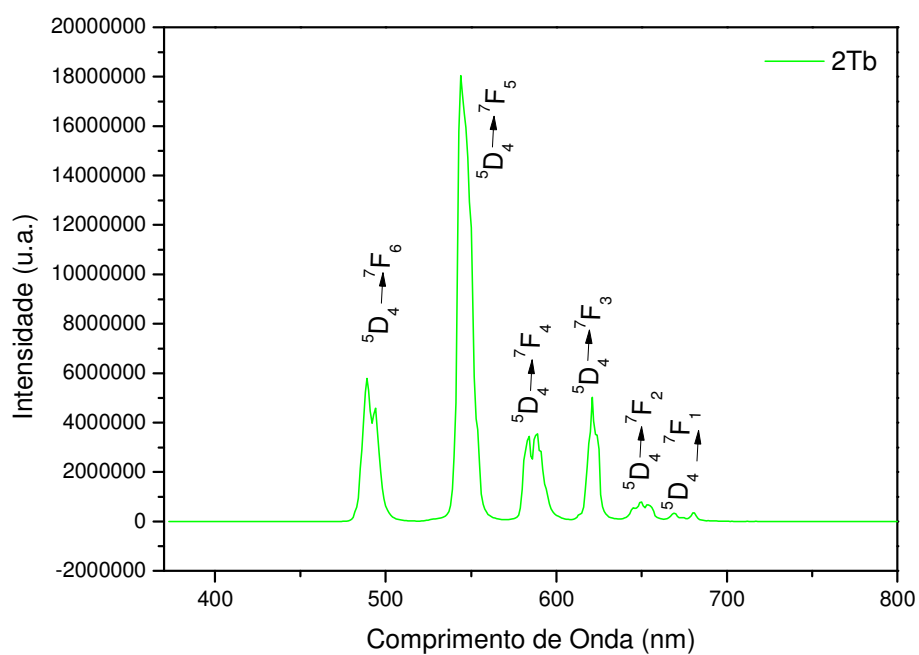


Figura 3.2.12: Espectro de emissão de **2Tb** excitando em 353 nm.

O tempo de vida de **2Tb** também foi ajustado por uma exponencial de primeira ordem ($R^2 = 0,999$), indicando de forma similar ao composto de európio, a existência de apenas um sítio emissor (figura 3.2.13).

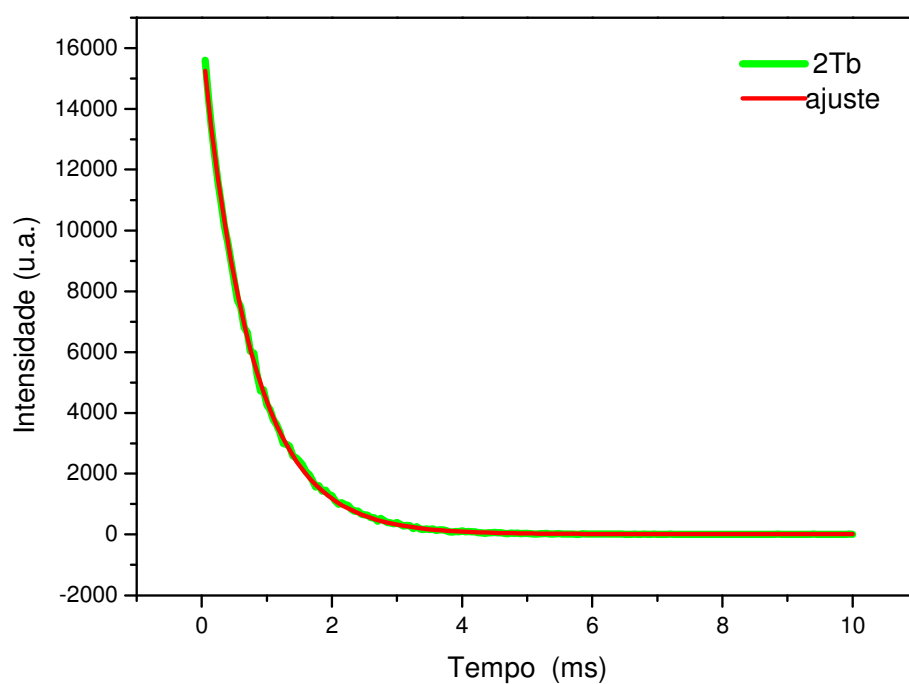


Figura 3.2.13: Curva de decaimento para o nível emissor 5D_4 do composto **2Tb**.

Contudo, o tempo de vida de **2Tb** (0,88 ms) é duas vezes maior que o de **2Eu**, o que pode ser justificado pela melhor sensibilização pelo ligante. Os derivados de benzoato, em geral, apresentam melhores resultados espectroscópicos com o íon térbio do que com o íon európio, o que deve estar relacionado com os níveis tripleto dos ligantes [29],[31], [34],[35],[36], [99], [106].

O espectro de fosforescência de gadolínio foi adquirido para determinar os níveis tripleto do ligante, já que seu primeiro estado excitado encontra-se aproximadamente cerca 32.125 cm^{-1} [107] não podendo ser populado via sensibilização dos ligantes. O espectro foi registrado a temperatura ambiente, figura 3.2.14, e apresenta uma banda centrada em 406 nm (24.630 cm^{-1}), condição favorável para transferência de energia para o nível emissor do íon térbio, situado em 20.400 cm^{-1} .

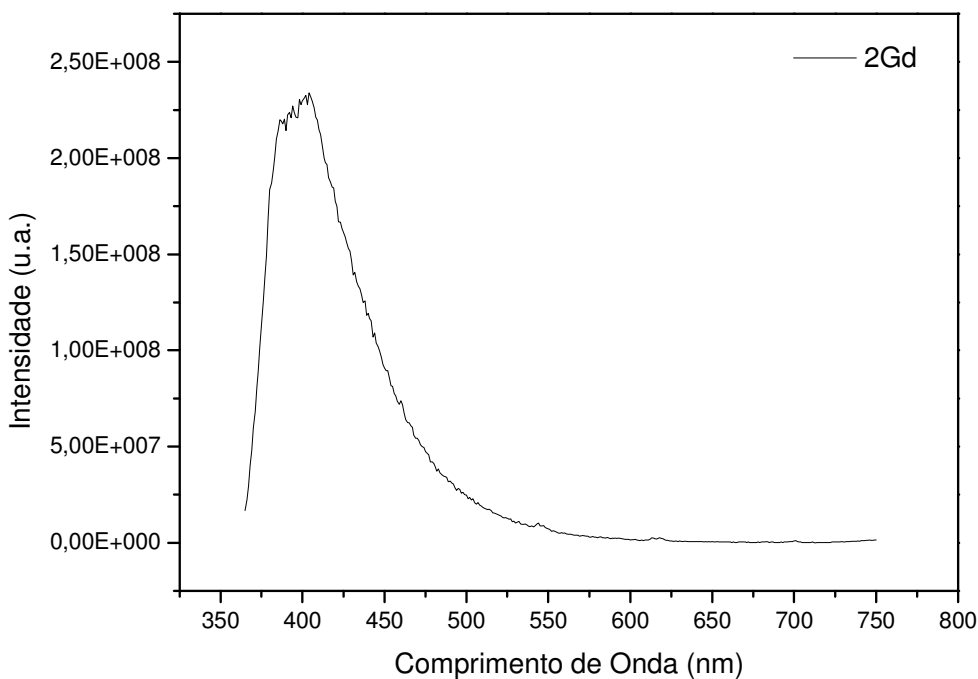


Figura 3.2.14: Espectro de fosforescência do composto **2Gd** temperatura ambiente.

3.2.3.2 Série 3 $[\text{Ln}_2(4\text{-MeSBz})_6(\text{DMSO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

O espectro de excitação do complexo **3Eu** foi obtido monitorando-se a transição hipersensitiva $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ em 616 nm (figura 3.2.15). O espectro consiste de uma série de linhas finas atribuídas às transições intraconfiguracionais f-f do íon európio,

assinaladas como ${}^7F_{1,0} \rightarrow {}^5D_{4-0}$, 5L_6 e ${}^5G_{2-6}$. Uma banda fraca entre 320 – 400 nm, com $\lambda_{\text{max}} = 345$ nm, foi atribuída à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do ligante, sugerindo que o processo de transferência de energia para o íon európio não é eficiente, de modo similar ao observado para o composto **2Eu**. O espectro de excitação de **3Tb** (figura 3.2.16) monitorado em 545 nm, mostra uma banda intensa centrada em 335 nm associada à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do ligante (**4**). A presença desta banda sugere um processo de transferência de energia eficiente ligante-metal. Também são observados sinais referentes às transições intraconfiguracionais do íon térbio ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$ e 5G_J que, em comparação com a banda do ligante, são consideravelmente fracas.

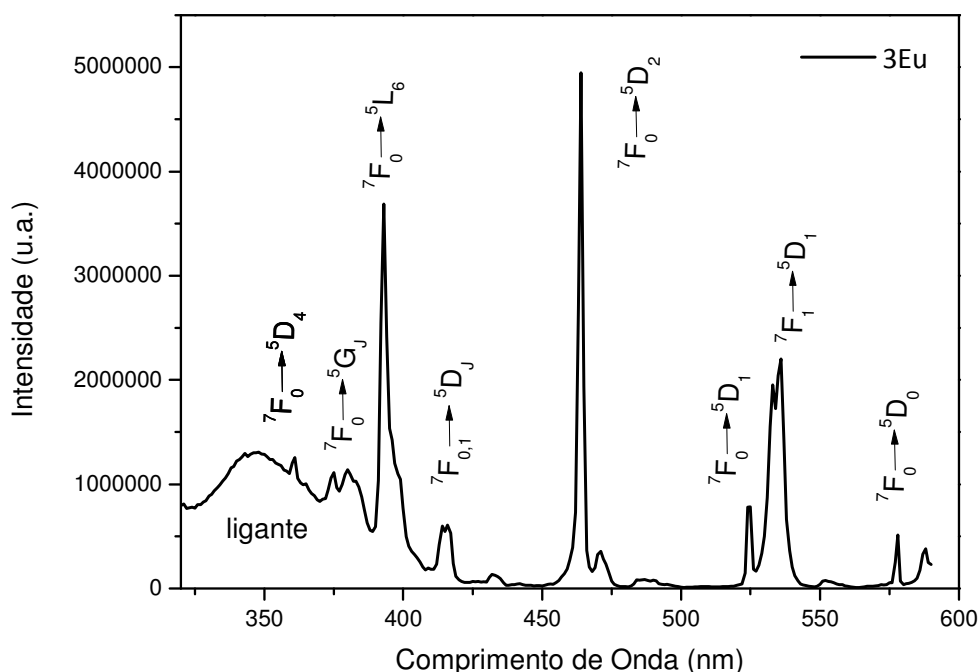


Figura 3.2.15: Espectro de excitação do composto **3Eu** obtido na temperatura ambiente e monitorado em 616 nm.

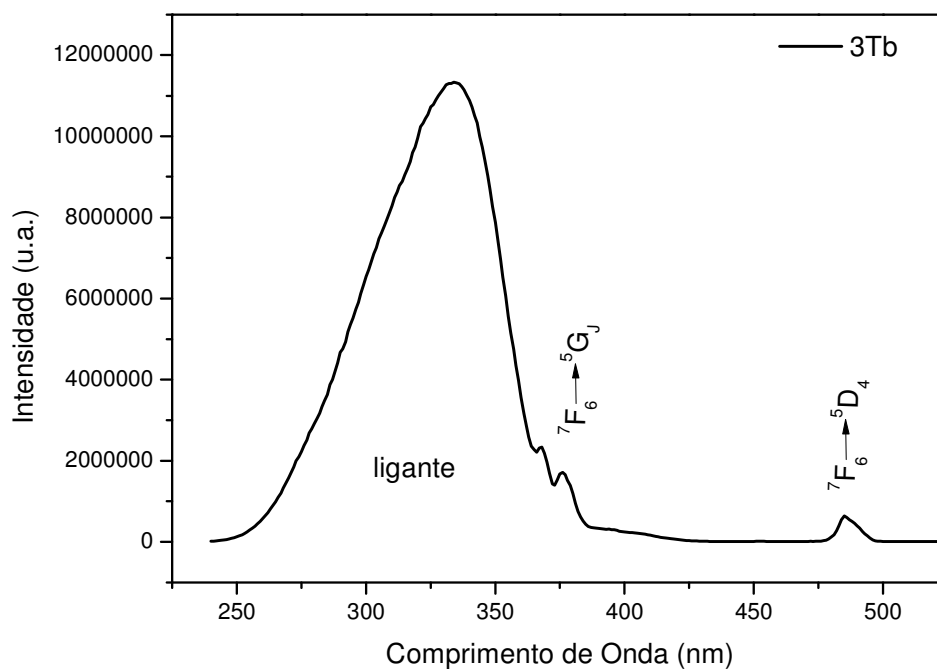


Figura 3.2.16: Espectro de excitação do composto **3Tb** obtido na temperatura ambiente e monitorado em 545 nm.

Analisando o espectro de fosforescência do composto com o íon gadolínio (**3Gd**), figura 3.2.17, verificamos a existência de dois níveis tripletos, situados em 27.196 e 20.338 cm^{-1} , o que sugere que o processo de transferência de energia é mais eficiente para o íon térbio cujos estados excitados $^5\text{D}_4$ ($\sim 20.400 \text{ cm}^{-1}$) e $^5\text{D}_3$ ($\sim 26.300 \text{ cm}^{-1}$) encontram-se mais próximos aos estados tripletos do ligante do que os estados excitados do íon európio, $^5\text{D}_0$ (17.300 cm^{-1}), $^5\text{D}_1$ (19.000 cm^{-1}) e $^5\text{D}_2$ (21.500 cm^{-1}).

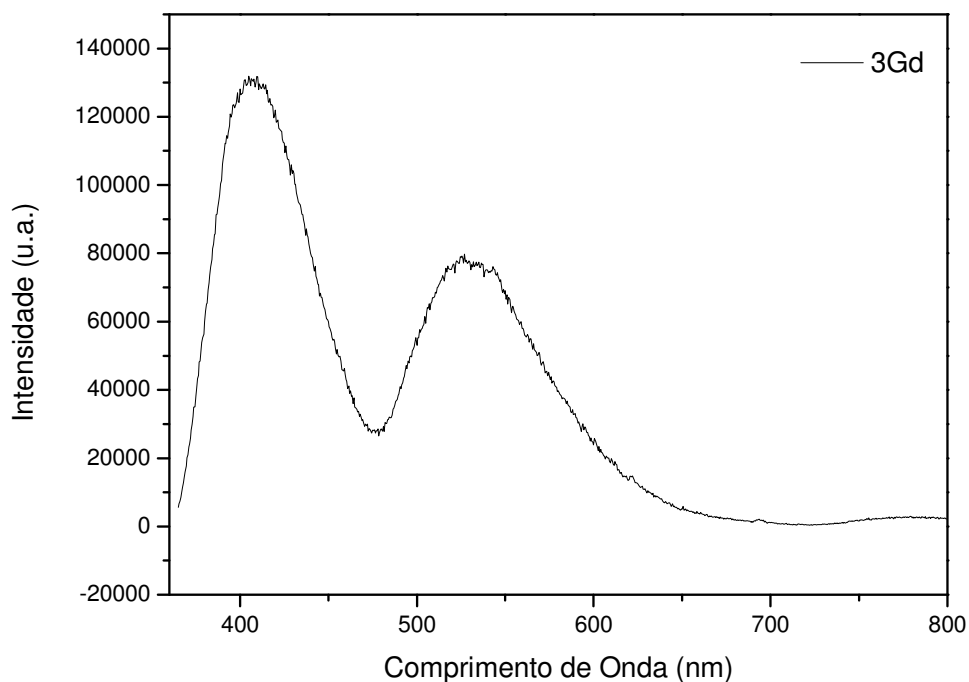


Figura 3.2.17: Espectro de fosforescência do composto **3Gd** obtido na temperatura ambiente.

O espectro de emissão de **3Eu** (figura 3.2.18) apresenta as transições características do íon európio responsáveis pela coloração vermelha. A presença da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ sem desdobramentos indica a existência de apenas um sítio emissor na molécula, em concordância com os dados cristalográficos, que indicam que os íons são equivalentes. Esta transição só é permitida em sítios de baixa simetria, como o C_s , C_n e $C_{nv}[101]$. A largura da banda a meia altura da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ é de 24 cm^{-1} , indicando a existência de estrutura polimérica. Este dado é consistente com os dados cristalográficos, uma vez que a rede se estende através de ligações de hidrogênio.

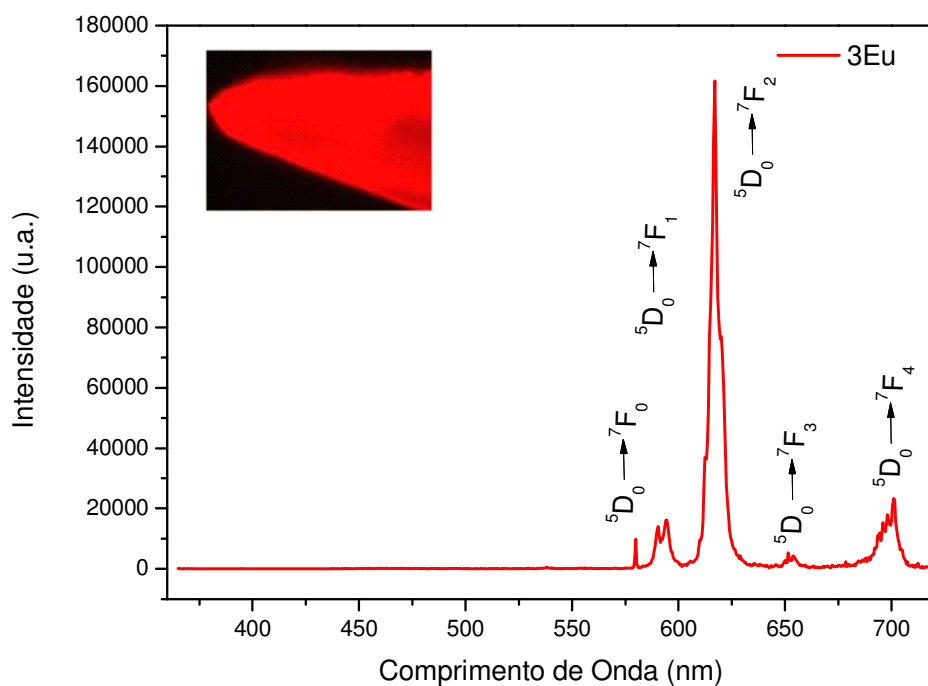


Figura 3.2.18: Espectro de emissão de **3Eu** obtido na temperatura ambiente e com fonte de excitação em 345 nm. Imagem inserida emissão do cristal.

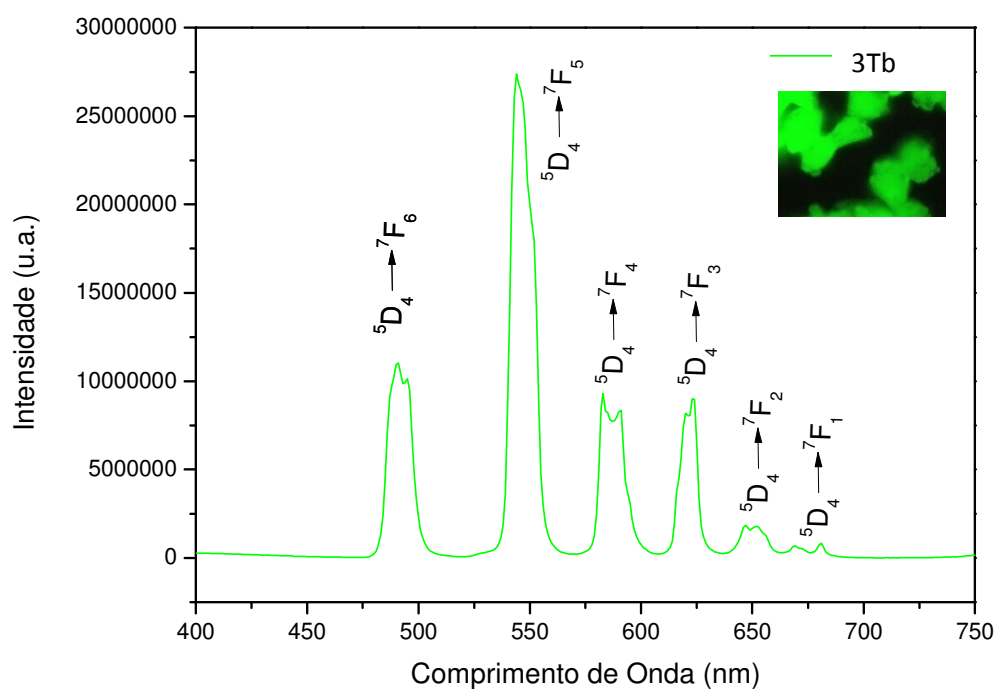


Figura 3.2.19: Espectro de emissão do composto **3Tb** obtido na temperatura ambiente e com fonte de excitação em 335 nm. Imagem inserida emissão do cristal.

A razão entre as intensidades das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2 / ^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ é de 8,56, consistente com o ambiente de baixa simetria ao redor do íon Eu^{3+} . Quando comparado com o valor encontrado para o composto **2Eu**, verificamos um aumento, o que indica que ambiente do íon európio na série 2 tem simetria mais elevada, o que pode ser justificado pela ausência da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$.

O espectro de emissão do composto **3Tb**, apresenta as transições características do íon térbio (figura 3.2.19) $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 6, 5, 4, 3, 2$ e 1) e não se observa banda referente a fosforescência do ligante, indicando que o processo de sensitização é eficiente, em concordância com o espectro de excitação.

Os tempos de vida tanto para o composto **3Eu** quanto para o **3Tb** foram adquiridos sob excitação na região do máximo associado ao ligante (figuras 3.2.15 e 3.2.16). As curvas de decaimento foram ajustadas satisfatoriamente ($R^2 = 0,999$) por uma única função exponencial, consistente com o fato dos íons lantanídeos estarem em ambientes químicos equivalentes, de acordo com a estrutura cristalográfica. Os valores dos tempos de vida dos compostos **3Eu** e **3Tb** foram 0,45 e 0,78 ms, respectivamente.

Na tabela 3.2.4 estão apresentados os valores experimentais das taxas radiativas (A_{rad}) e não-radiativas (A_{nrad}), tempo de vida (τ), e eficiência quântica (η) e rendimento quântico (Φ) para os compostos das séries **2** e **3**.

Tabela 3.2.4: Valores experimentais das taxas radiativas (A_{rad}) e não radiativas (A_{nrad}), tempo de vida (τ), e eficiência quântica (η) para os compostos **2Eu** e **3Eu**.

Composto	$A_{\text{rad}} (\text{s}^{-1})$	$A_{\text{nrad}} (\text{s}^{-1})$	$A_{\text{t}} (\text{s}^{-1})$	τ (ms)	η (%)	Φ (%)
2Eu	491	2.212	2.703	0,37	18	1
2Tb	-	-	-	0,88	-	55
3Eu	582	1.640	2.222	0,45	26	4
3Tb	-	-	-	0,78	-	98

Comparando os valores dos tempos de vida e das taxas radiativa dos compostos com európio verificamos que os menores valores são encontrados para o ligante (**2**), ácido 2-(metiltio)benzóico. O composto **2Eu** também apresenta o maior valor da taxa não radiativa. Isto é um indicativo da existência de eficientes canais de desativação,

como por exemplo, moléculas de água. Esta observação é consistente com a estrutura cristalográfica de **2Eu**, que apresenta quatro moléculas de água em sua esfera de coordenação, somando-se ainda ao fato do ineficiente processo de transferência de energia ligante-metal no composto.

Os valores de rendimento quântico para o íon európio então dentro da faixa encontrada para os benzoatos e, como pode ser observado, **3Eu** apresenta valor um pouco mais elevado, o que pode ser justificado pela melhor sensibilização do ligante juntamente a minimização dos processos de desativação.

Como mencionado anteriormente, os benzoatos são sensibilizadores mais eficientes para térbio que para európio e, como pode ser visto na tabela 3.2.4, os compostos **2Tb** e **3Tb** apresentam rendimentos quânticos de 55% e 98%, respectivamente. Vale ressaltar que **3Tb** apresenta um dos maiores rendimentos quânticos quando comparado com a literatura [31]. Estes resultados mostram o quanto a posição do substituinte pode afetar consideravelmente as propriedades luminescentes dos compostos. de Bettencourt-Dias [29], em seu trabalho com (*o*-, *m*- e *p*-) nitrobenzoatos, observou que as propriedades espectroscópicas eram independentes da posição do substituinte e, para esses sistemas, os valores determinados para o rendimento quântico foram de aproximadamente 3% para térbio e 1% para európio. Este comportamento não é observado neste trabalho, uma vez que, a mudança do substituinte (-SCH₃) na posição *orto* para posição *para* modifica consideravelmente as propriedades fotofísicas.

Os trabalhos baseados em ligantes benzoatos descritos na literatura têm dado pouca ênfase à influência do grupo substituinte nas propriedades fotofísicas desses compostos. Dentre os trabalhos, um que merece destaque, é o de Reddy e colaboradores [1]. Neste trabalho, foi realizado um estudo sobre o efeito da natureza do grupo substituinte, doador ou retirador de elétrons, nas propriedades luminescentes dos íons térbio e európio com benzoatos dissustituídos: ácidos 3-metóxi-4-benzilóxi benzóico e 3-nitro-4-benzilóxi benzóico. Os autores determinaram os rendimentos quânticos para os compostos e observaram que para o íon térbio, a introdução do grupo metóxi (-OMe, doador de elétrons) triplicou o rendimento quântico enquanto que a introdução do grupo nitro reduziu cerca de 100 vezes (0,1%) quando comparado com o ligante monossustituído. Em contrapartida, para todos os casos, com íon európio, foram encontraram rendimentos quânticos menores que 0,5%.

Observando alguns compostos derivados de ácido benzóico monossustituídos ficou evidenciado que esses ligantes são antenas mais eficientes para o íon térbio, como exemplo pode ser citado o trabalho de Reddy [31]. A introdução do grupo dibenzilamina (doador de elétrons) na posição *orto* resultou em dímeros homonucleares com os íons európio e térbio. O dímero com íon térbio apresentou rendimento quântico de 82%, enquanto que para o íon európio o valor foi inferior a 0,01%.

3.2.3.2.1 Série 3 mista $[\text{Tb}_x\text{Eu}_{(1-x)}(\text{4-MeSBz})_6(\text{DMSO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

O interesse nos sistemas mistos está na possibilidade de estudar a interação entre os íons metálicos e como essa interação afeta as propriedades fotofísicas.

Os compostos foram sintetizados na temperatura ambiente de forma similar aos compostos das séries **2** e **3**, e cristalizados em DMSO. As proporções de partida dos sais de európio e térbio foram: Eu 50 e Tb 50 mol%, Eu 25 e Tb 75 mol%, Eu 10 e Tb 90 mol%, originando as amostras sólidas **3TbEu50**, **3TbEu75** e **3TbEu90**.

Um estudo espectroscópico qualitativo preliminar foi realizado para estas amostras no estado sólido a temperatura ambiente. Os espectros de excitação foram obtidos monitorando-se as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ para os íons európio e térbio, respectivamente. Cabe enfatizar que todas as discussões e interpretações realizadas a seguir assumem que, pelo menos parcialmente, os heterodímeros são formados e constituem os sólidos obtidos. Entretanto, não se pode garantir que suas concentrações sejam estatísticas, pois podem ocorrer efeitos cooperativos, isto é, um dado íon induzir a coordenação com outro íon do mesmo tipo. Além disso, os sólidos podem apresentar segregações, ou seja, formação de microcristais de homodímeros e de heterodímeros.

Analisando os espectros de excitação (figuras 3.2.19 a 3.2.21) dos compostos mistos verificamos que o aumento do teor de íons térbio nas amostras causa a diminuição da intensidade da banda referente à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do ligante, enquanto que as intensidades das bandas associadas ao íon térbio aumentam (espectros em vermelho).

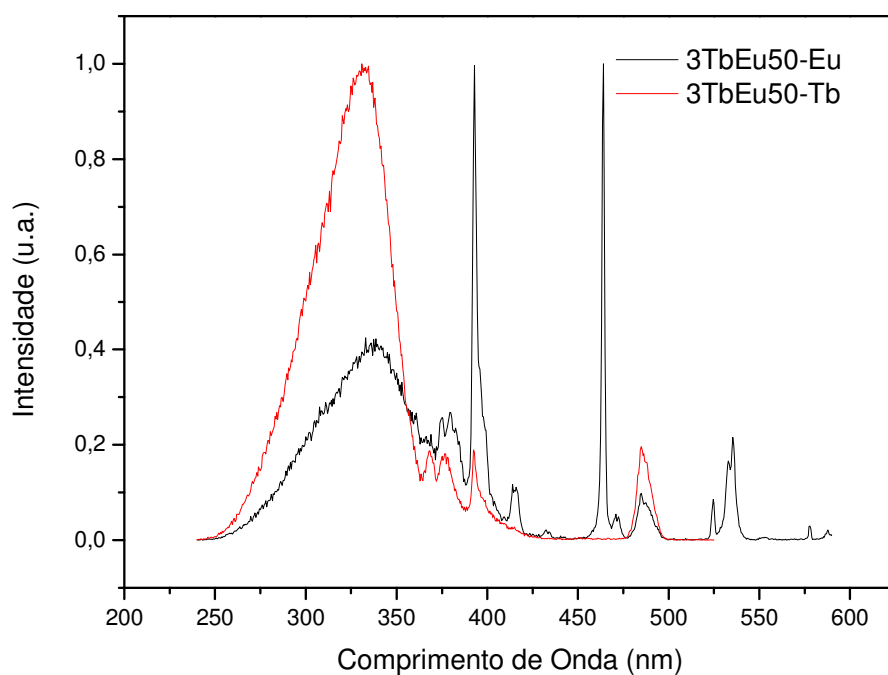


Figura 3.2.20: Espectros de excitação do composto misto **3TbEu50** monitorados nas transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ Eu^{3+} (preto) e $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ Tb^{3+} (vermelho).

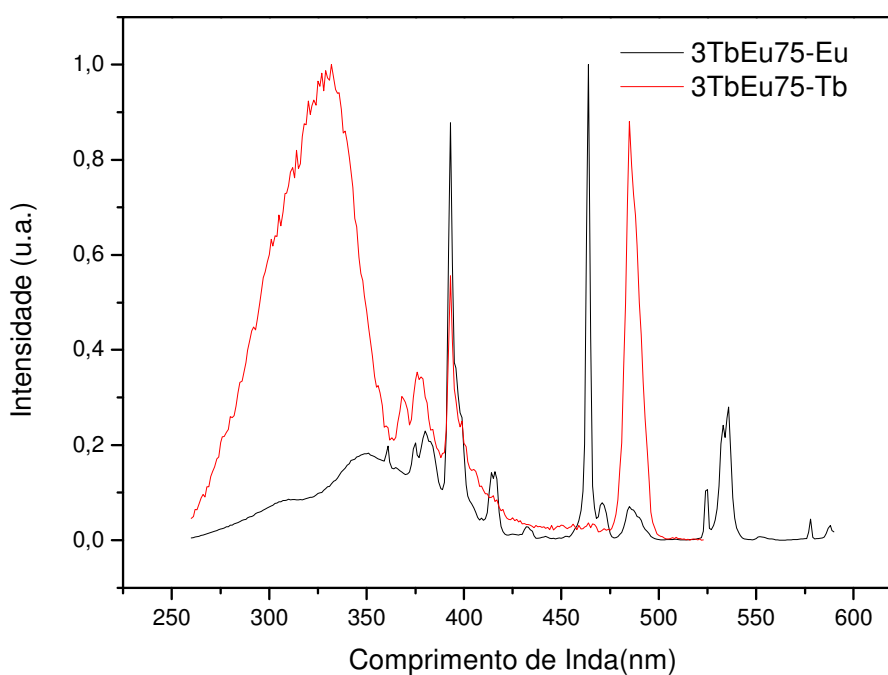


Figura 3.2.21: Espectros de excitação do composto misto **3TbEu75** monitorados nas transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ Eu^{3+} (preto) e $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ Tb^{3+} (vermelho).

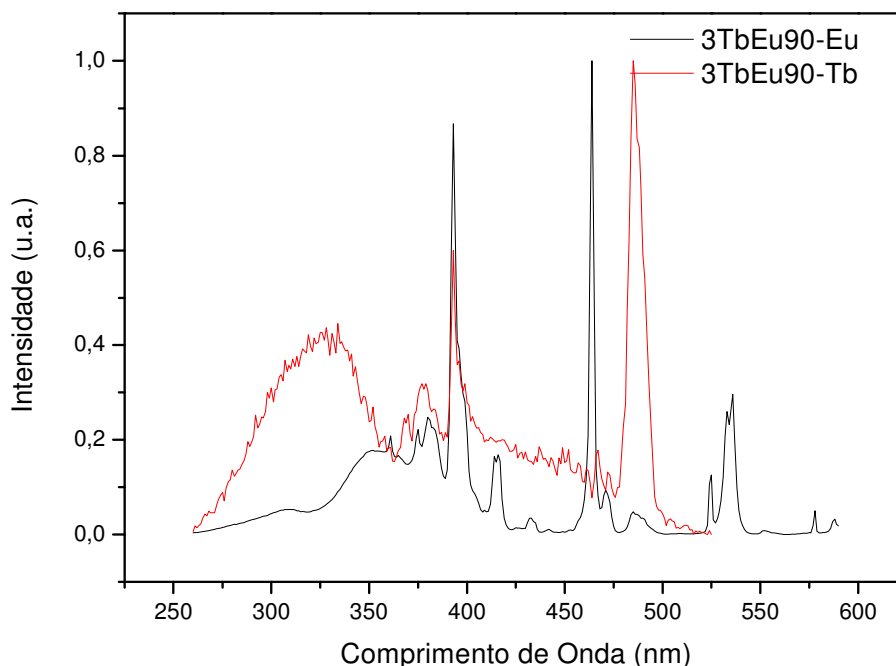


Figura 3.2.22: Espectros de excitação do composto misto **3TbEu90** monitorados nas transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ Eu^{3+} (preto) e $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ Tb^{3+} (vermelho).

Notamos ainda recobrimentos entre as bandas em aproximadamente 390 nm e 490 nm dos íons lantanídeos. Estes recobrimentos podem dar origem a transferência de energia entre estes íons, tornando, por exemplo, o Tb^{3+} um sensibilizador do íon Eu^{3+} . Isto é, a excitação na região do ligante causa a sensibilização do íon Tb^{3+} que, devido aos recobrimentos, transfere energia para o íon Eu^{3+} . Tal conjectura precisa ser quantificada comparando-se as intensidades relativas das bandas de excitação associadas ao ligante e às transições f-f nos espectros das figuras 3.2.14 e 3.2.19. É possível ainda que ocorra o processo inverso, isto é, transferência de energia do íon Eu^{3+} para o íon Tb^{3+} devido a estes recobrimentos, apesar da sensibilização do íon európio ser muito menos eficiente.

A figura 3.2.22 apresenta os espectros de emissão dos dímeros mistos **3TbEu50**, **3TbEu75** e **3TbEu90** com excitação no máximo das bandas associadas ao ligante nos espectros de excitação monitorados na transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ do íon Tb^{3+} nos respectivos compostos. Todos os espectros apresentam as transições dos dois íons, entretanto, conforme pode ser observado, à medida que a concentração dos íons térbio é aumentada sua emissão é reduzida nos espectros. Isto deve estar associado à transferência de energia do íon térbio para o íon európio, consistente com a interpretação dos espectros de excitação.

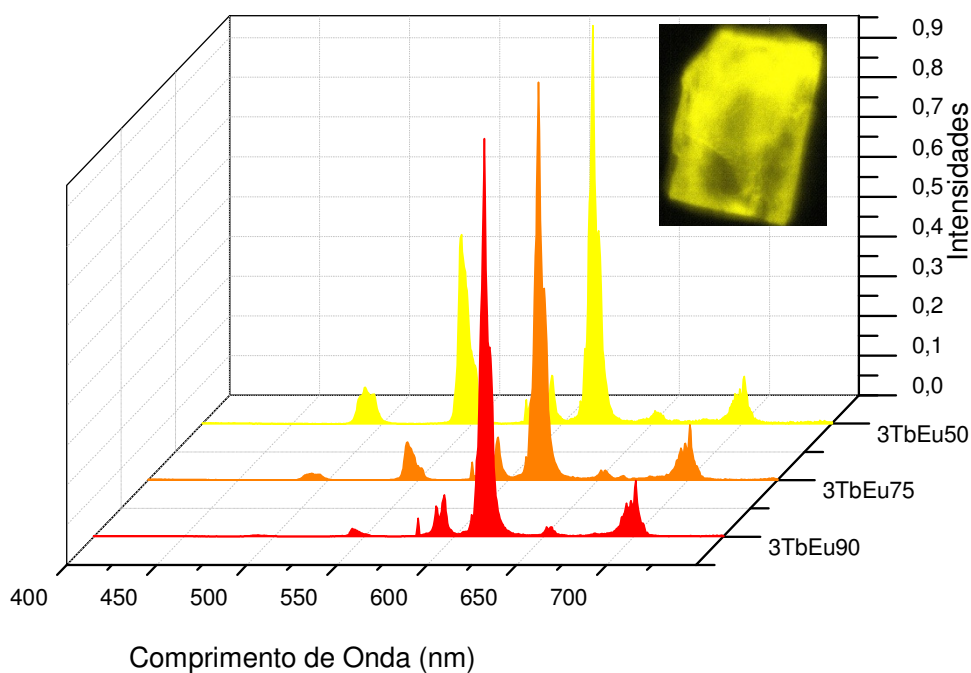


Figura 3.2.23: Espectros de emissão dos compostos mistos **3TbEu50** (amarelo), **3TbEu75** (laranja) e **3TbEu90** (vermelho) com excitação no máximo da banda associada ao ligante no espectro de excitação. A imagem inserida ilustra a emissão do cristal de **3TbTbEu50**.

Os tempos de vida foram determinados, sob excitação no máximo da banda associada ao ligante no espectro de excitação, monitorando-se as intensidades das bandas associadas às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ para Eu^{3+} e $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ para Tb^{3+} , e estão apresentados na tabela 3.2.5 juntamente com os valores para os homodímeros. Os ajustes para a determinação dos tempos de vida foram realizados satisfatoriamente com uma única função exponencial.

Tabela 3.2.5: Comparação entre os tempos de vida (τ) dos compostos diméricos homonucleares (**3Eu** e **3Tb**) e heteronucleares(**3TbEu50**, **3TbEu75** e **3TbEu90**). R^2 é o coeficiente de ajuste de uma única função exponencial. τ_{Eu} e τ_{Tb} são os tempos de vida obtidos monitorando-se as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ para Eu^{3+} e $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ para Tb^{3+} .

Amostra	τ_{Eu} (ms)	τ_{Tb} (ms)
3Eu	0,45 ($R^2 = 0,999$)	--
3Tb	--	0,78 ($R^2 = 0,999$)
3TbEu50	0,57 ($R^2 = 0,988$)	0,41 ($R^2 = 0,999$)
3TbEu75	0,53 ($R^2 = 0,999$)	0,28 ($R^2 = 0,992$)
3TbEu90	0,49 ($R^2 = 0,999$)	0,25 ($R^2 = 0,988$)

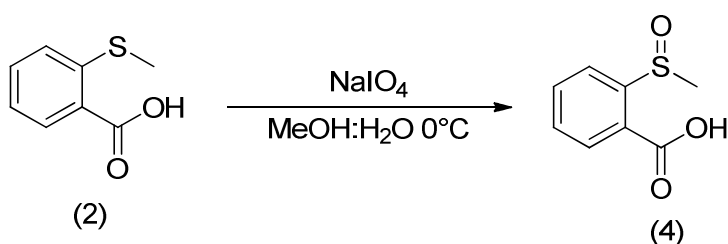
A diminuição acentuada do tempo de vida associado ao decaimento do estado excitado do íon Tb^{3+} do dímero homonuclear para o heteronuclear pode ser explicada pelos recobrimentos observados nos espectros de excitação que indicam transferência de energia do íon Tb^{3+} para o Eu^{3+} . Este último, por apresentar estados com tempos de vida de emissão mais curtos pode ser considerado como um canal não-radiativo adicional para o decaimento do estado excitado do íon Tb^{3+} . Entretanto, o aumento do tempo de vida do estado 5D_0 do íon Eu^{3+} é difícil de ser explicado, pois alguns estados do íon Tb^{3+} também deveriam ser canais não-radiativos adicionais, o que deveria causar uma diminuição do tempo de vida. De fato, estudos realizados no Grupo de Espectroscopia de Íons Lantanídeos da Universidade Federal de Pernambuco mostram o aumento do tempo de vida de estados emissores do íon Eu^{3+} quando ocorrem transferências de energia com estados (quase)-ressonantes. Nos sistemas estudados, estes estados (quase)-ressonantes geralmente são estados de transferência de carga comuns em complexos com íon Eu^{3+} . Sendo assim, caso se confirme a interpretação apresentada, os sistemas diméricos heteronucleares TbEu podem ser os primeiros compostos em que estes estados (quase)-ressonantes estariam associados ao íon Tb^{3+} , e não às bandas de transferência de carga.

3.3 Resultados e Discussão III – Série 4 (ácido 2-(metilsulfinil)benzóico)

O benzoato monossubstituído da série 4 foi sintetizado visando observar os efeitos do grupo sulfóxido (retirador de elétrons) na estrutura e no estado tripleto do ligante, isto é, sua habilidade de sensibilização nos compostos de coordenação formados.

3.3.1 Obtenção do ligante

O ligante utilizado para síntese dos compostos com lantanídeo, ácido 2-(metilsulfinil) benzóico (**4**), foi obtido, em excelentes rendimentos (98%), por oxidação de (**2**) com periodato de sódio, utilizando uma mistura metanol:água na proporção de 1:1 de acordo com o esquema 3.3.1.



Esquema 3.3. 1: Reação de oxidação do ácido 2-(metiltio)benzóico.

3.3.2 Caracterização do Ligante

A análise do espectro de infravermelho do ácido 2-(metilsulfinil)benzóico (figura 3.3.1) apresentou como sinais mais intensos as bandas referentes às deformações axiais das ligações C=O em 1680 cm^{-1} , C-O em 1279 cm^{-1} , S=O em 987 cm^{-1} e C-S 699 cm^{-1} . A banda de deformação angular do O-H está situada a 1420 cm^{-1} .

Normalmente a banda do grupo sulfóxido ocorre na faixa de 1050 a 1030 cm^{-1} . Este deslocamento é observado devido à formação de ligação de hidrogênio intramolecular, entre o oxigênio do grupo sulfóxido com o hidrogênio da hidroxila do

grupo ácido. A banda de deformação axial da hidroxila livre que normalmente ocorre em 3520 cm^{-1} , não é observada por causa da formação de dímeros, ela surge como uma banda larga na região de 3300 e 2500 cm^{-1} , nessa região também se observa bandas de deformação axial de C-H aromáticos que aparecem entre 3100 e 3000 cm^{-1} [108].

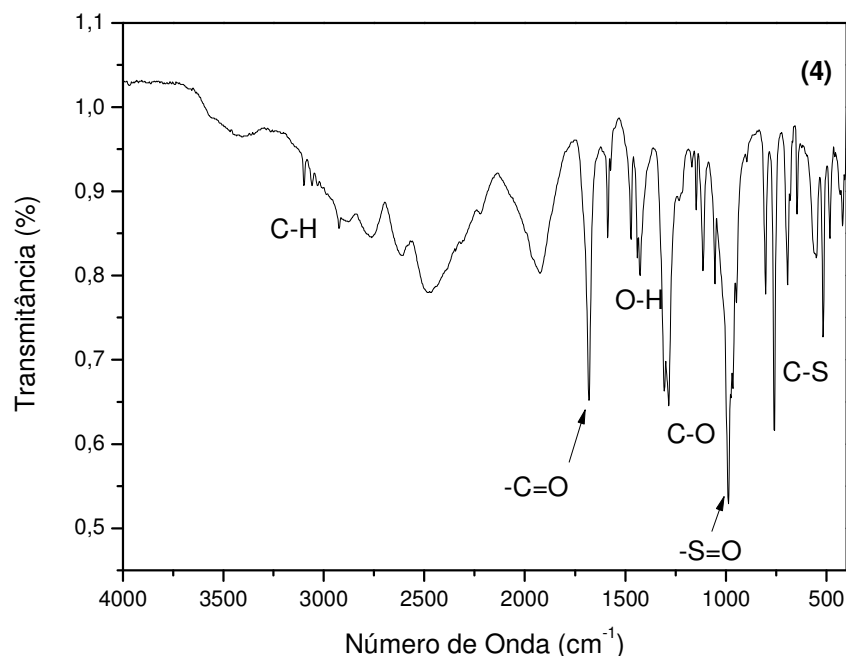


Figura 3.3.1: Espectro de infravermelho do ligante ácido 2-(metilsulfinil)benzóico (4).

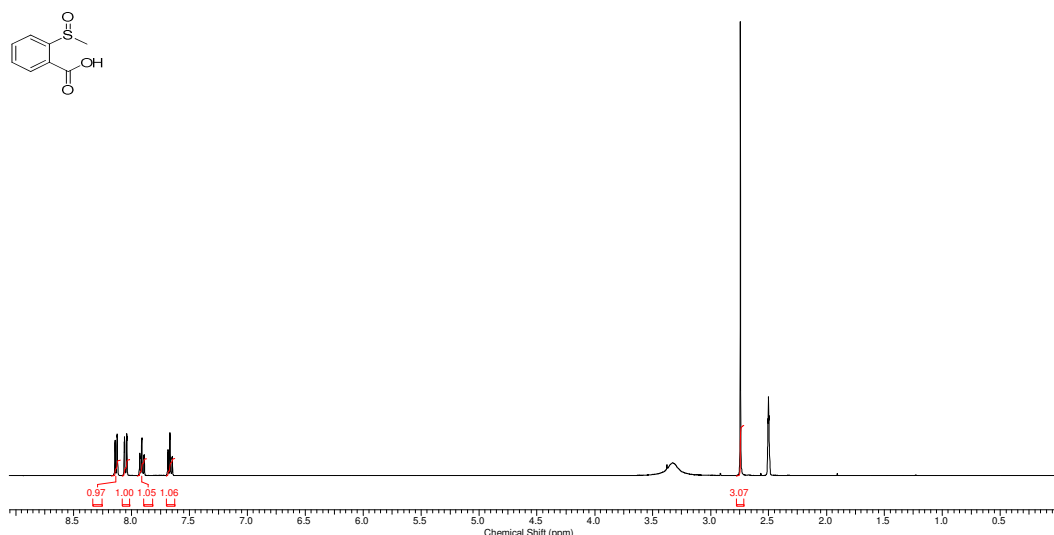


Figura 3.3.2: Espectro de ^1H RMN do ácido 2-(metilsulfinil)benzóico (4) em DMSO-d_6 .

O espectro de ^1H RMN mostra um simpletoem $2,74\text{ ppm}$ atribuído ao grupo metila e quatro sinais na faixa de $7,6$ a $8,2\text{ ppm}$ referentes aos prótons aromáticos (figura 3.3.2), confirmando a formação do produto desejado.

3.3.3 Série 4

A partir do ligante (**4**) foram obtidos os compostos de coordenação inéditos com os íons európio, térbio e gadolínio. Para obtenção desses compostos, foi empregada a síntese hidrotermal em forno programável, uma vez que, a metodologia convencionalmente adotada na síntese de complexos de lantanídeos, refluxo, não se mostrou eficaz. As reações hidrotermais foram realizadas sob duas temperaturas, 95°C e 120°C, na presença de hidróxido de sódio, sendo obtidos produtos sólidos em rendimentos na faixa de 70%, baseado nos íons lantanídeos. Todas as amostras (**4Eu120**, **4Tb120**, **4Gd120**, **4Eu95**, **4Tb95** e **4Gd95**) se apresentaram sólidas policristalinas, dentre as quais apenas duas amostras (**4Eu95** e **4Gd120**) geraram cristais que permitiram a realização de medidas de difração de raios-X de monocristal.

3.3.4 Estrutura de raios-X de monocristal dos compostos

Dentre as amostras obtidas, as que apresentaram cristais de melhor qualidade para serem submetidos à análise de raios-X de monocristal foram as amostras **4Eu95**, obtida através da reação de (**4**) com $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ na presença de base a 95°C, e **4Gd120**, obtida através da reação de (**4**) com $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ na presença de base a 120°C.

Os dados preliminares dessas amostras mostram que duas estruturas similares foram obtidas. Entretanto, devido ao fato de os cristais serem geminados e de baixa qualidade, o que dificultou a resolução estrutural, será necessário ainda um refinamento mais detalhado para finalização da determinação das estruturas.

O composto **4Gd120** cristaliza num sistema monoclinico com grupo espacial $P2_1/n1$ e apresenta dois íons gadolínios distintos com número de coordenação oito. Cada íon gadolínio está coordenado a três átomos de oxigênio do grupo sulfóxido, um de uma molécula de água, dois do grupo carboxilato ligado na forma bidentadaquelato (η^2) e os dois últimos oxigênios de dois íons carboxilato coordenados na forma bidentada ponte ($\mu:\eta^1-\eta^1$), figura 3.3.3. Vale salientar que nenhum íon gadolínio está coordenado simultaneamente ao grupo carboxilato e ao grupo sulfóxido de um mesmo ligante. A esfera de coordenação dos íons difere pelos comprimentos das ligações e

ângulos formados, como observado na tabela 3.3.1. Os valores de distâncias de ligação Gd-O (carboxilato) estão dentro da faixa da distância encontrada para compostos de coordenação com este tipo de ligante[36][99].

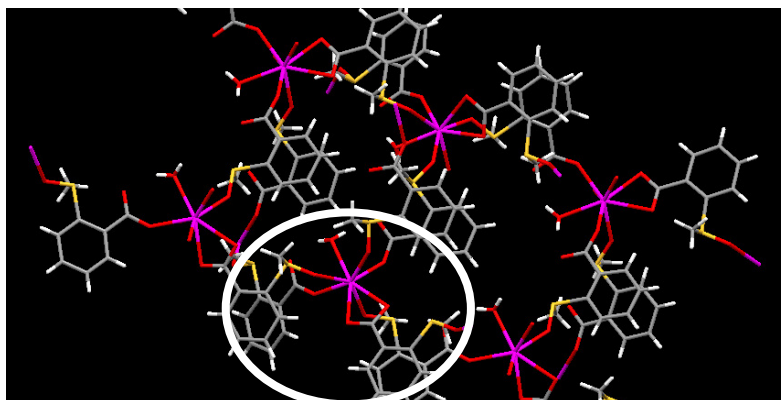


Figura 3.3.3: Ambiente coordenação ao redor do íon gadolínio (em destaque) no composto 4Gd120.

Tabela 3.3.1: Distâncias e ângulos selecionados para o composto 4Gd120.

Gd(1)-O(11) ($\mu:\eta^1-\eta^1$)	2.324(5)	Gd(2)-O(61) ($\mu:\eta^1-\eta^1$)	2.298(6)
Gd(1)-O(41) ($\mu:\eta^1-\eta^1$)	2.331(6)	Gd(2)-O(31) ($\mu:\eta^1-\eta^1$)	2.329(6)
Gd(1)-O(33) S=O	2.349(5)	Gd(2)-O(43) S=O	2.340(6)
Gd(1)-O(53)#1 S=O	2.404(5)	Gd(2)-O(23) S=O	2.400(5)
Gd(1)-O(63)#2 S=O	2.408(5)	Gd(2)-O(13) S=O	2.411(5)
Gd(1)-O(1) H ₂ O	2.429(6)	Gd(2)-O(2) H ₂ O	2.441(6)
Gd(1)-O(21) (η^2)	2.470(6)	Gd(2)-O(52) (η^2)	2.461(6)
Gd(1)-O(22) (η^2)	2.520(6)	Gd(2)-O(51) (η^2)	2.521(6)
O(11)-Gd(1)-O(41)	113.6(2)	O(61)-Gd(2)-O(31)	112.5(2)
O(11)-Gd(1)-O(33)	148.1(2)	O(61)-Gd(2)-O(43)	147.1(2)
O(41)-Gd(1)-O(33)	78.9(2)	O(31)-Gd(2)-O(43)	79.6(2)
O(11)-Gd(1)-O(53)#1	79.0(2)	O(61)-Gd(2)-O(23)	77.4(2)
O(41)-Gd(1)-O(53)#1	144.7(2)	O(31)-Gd(2)-O(23)	146.6(2)
O(33)-Gd(1)-O(53)#1	75.6(2)	O(43)-Gd(2)-O(23)	77.2(2)
O(11)-Gd(1)-O(63)#2	72.47(19)	O(61)-Gd(2)-O(13)	72.12(19)
O(41)-Gd(1)-O(63)#2	73.1(2)	O(31)-Gd(2)-O(13)	73.9(2)

O(33)-Gd(1)-O(63)#2	138.7(2)	O(43)-Gd(2)-O(13)	140.1(2)
O(53)#1-Gd(1)-O(63)#2	140.8(2)	O(23)-Gd(2)-O(13)	137.6(2)
O(11)-Gd(1)-O(1)	76.1(2)	O(61)-Gd(2)-O(2)	75.8(2)
O(41)-Gd(1)-O(1)	75.7(2)	O(31)-Gd(2)-O(2)	75.9(2)
O(33)-Gd(1)-O(1)	79.2(2)	O(43)-Gd(2)-O(2)	78.1(2)
O(53)#1-Gd(1)-O(1)	75.8(2)	O(23)-Gd(2)-O(2)	76.2(2)
O(63)#2-Gd(1)-O(1)	120.9(2)	O(13)-Gd(2)-O(2)	122.1(2)
O(11)-Gd(1)-O(21)	89.0(2)	O(61)-Gd(2)-O(52)	91.1(2)
O(41)-Gd(1)-O(21)	134.3(2)	O(31)-Gd(2)-O(52)	134.0(2)
O(33)-Gd(1)-O(21)	103.0(2)	O(43)-Gd(2)-O(52)	101.9(2)
O(53)#1-Gd(1)-O(21)	75.88(19)	O(23)-Gd(2)-O(52)	74.7(2)
O(63)#2-Gd(1)-O(21)	77.31(19)	O(13)-Gd(2)-O(52)	77.1(2)
O(1)-Gd(1)-O(21)	150.0(2)	O(2)-Gd(2)-O(52)	150.0(2)
O(11)-Gd(1)-O(22)	133.9(2)	O(61)-Gd(2)-O(51)	135.2(2)
O(41)-Gd(1)-O(22)	86.5(2)	O(31)-Gd(2)-O(51)	85.6(2)
O(33)-Gd(1)-O(22)	73.5(2)	O(43)-Gd(2)-O(51)	74.0(2)
O(53)#1-Gd(1)-O(22)	108.89(19)	O(23)-Gd(2)-O(51)	110.2(2)
O(63)#2-Gd(1)-O(22)	75.05(19)	O(13)-Gd(2)-O(51)	74.67(19)
O(1)-Gd(1)-O(22)	149.8(2)	O(2)-Gd(2)-O(51)	148.8(2)
O(21)-Gd(1)-O(22)	52.25(19)	O(52)-Gd(2)-O(51)	52.31(19)

O composto **4Gd120** forma uma rede bidimensional ao longo dos eixos ab, figura 3.3.4, e apresenta empacotamento no estado sólido através dos anéis aromáticos via interações fracas (van der Waals).

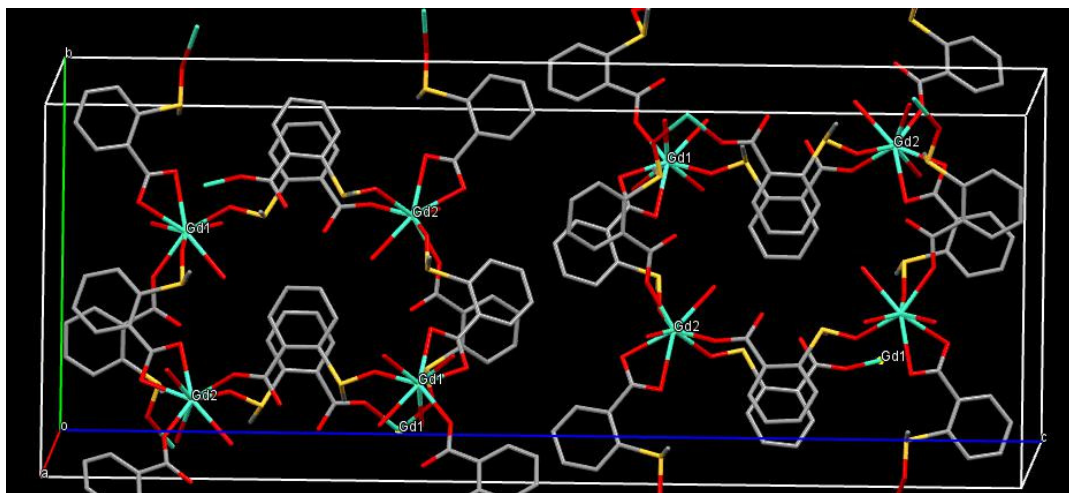
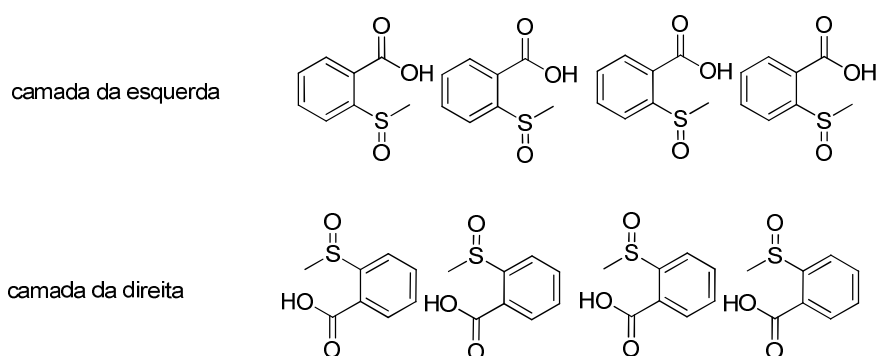


Figura 3.3.4: Empacotamento ao longo do eixo *c* e direção adotada pelos ligantes nas duas camadas no composto **4Gd120**.

São observadas duas camadas independentes no eixo *c*, onde cada camada cresce ao longo dos eixos *ab* através das ligações dos grupos sulfóxido e carboxilato. Os grupos carboxilatos terminais coordenados na forma quelato impedem o crescimento ao longo do eixo *c*. Ao longo do eixo *a*, a ligação carboxilato-Gdx e sulfóxido-Gdy se alternam ora carboxilato-Gd1 e sulfóxido-Gd2 ora carboxilato-Gd2 e sulfóxido-Gd1. Outra observação interessante é que os substituintes do anel aromático no centro das camadas ($-\text{COO}^-$ e $-\text{S}(\text{O})\text{CH}_3$) adotam orientações contrárias ao longo do eixo *a*, ora o substituinte sulfóxido está voltado para a direita, ora para a esquerda, figura 3.3.4, onde se observa ainda as seguintes orientações do ligante ao longo do eixo *b*:



A análise de raios-X de pó dos compostos **4Gd120** e **4Tb120**, mostraram que os compostos são isoestruturais, conforme pode ser observado na figura 3.3.5.

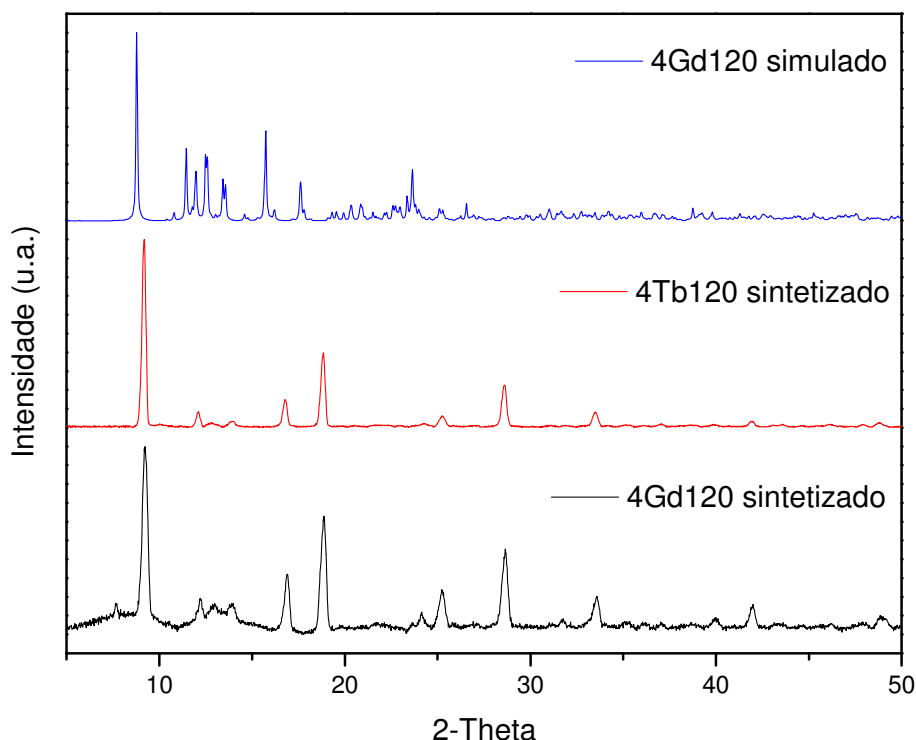


Figura 3.3.5: Difratomogramas de raios-X de pó dos compostos **4Gd120** (preto), **4Tb120** (vermelho) e **4Gd120** simulado (azul).

Em contrapartida, quando comparados os difratogramas de raios-X de pó do padrão simulado para o monocristal com a amostra bruta, foi verificado a não correspondência entre os mesmos, sugerindo que a estrutura obtida por raios-X de monocristal corresponde a uma fração minoritária da amostra.

Com relação à síntese realizada a 95°C, o composto (**4Eu95**), foi analisado por difração de raios-X de monocristal. A baixa qualidade do cristal não permitiu, até o momento, a completa caracterização da amostra, pois alguns fragmentos da estrutura estão incompletos. Apesar da qualidade do cristal, foi possível obter algumas informações sobre o **4Eu95** e visualizar algumas diferenças quando comparada com a estrutura da amostra **4Gd120**.

O composto **4Eu95** cristaliza no sistema triclinico com grupo espacial P1, apresenta quatro íons európio distintos com número coordenação oito. Neste composto, figura 3.3.6, também se observa a formação de duas camadas ao longo do eixo *c* e, assim como em **4Gd120**, os grupos carboxilatos terminais, com ligação do tipo quelato, impedem o crescimento ao longo deste eixo.

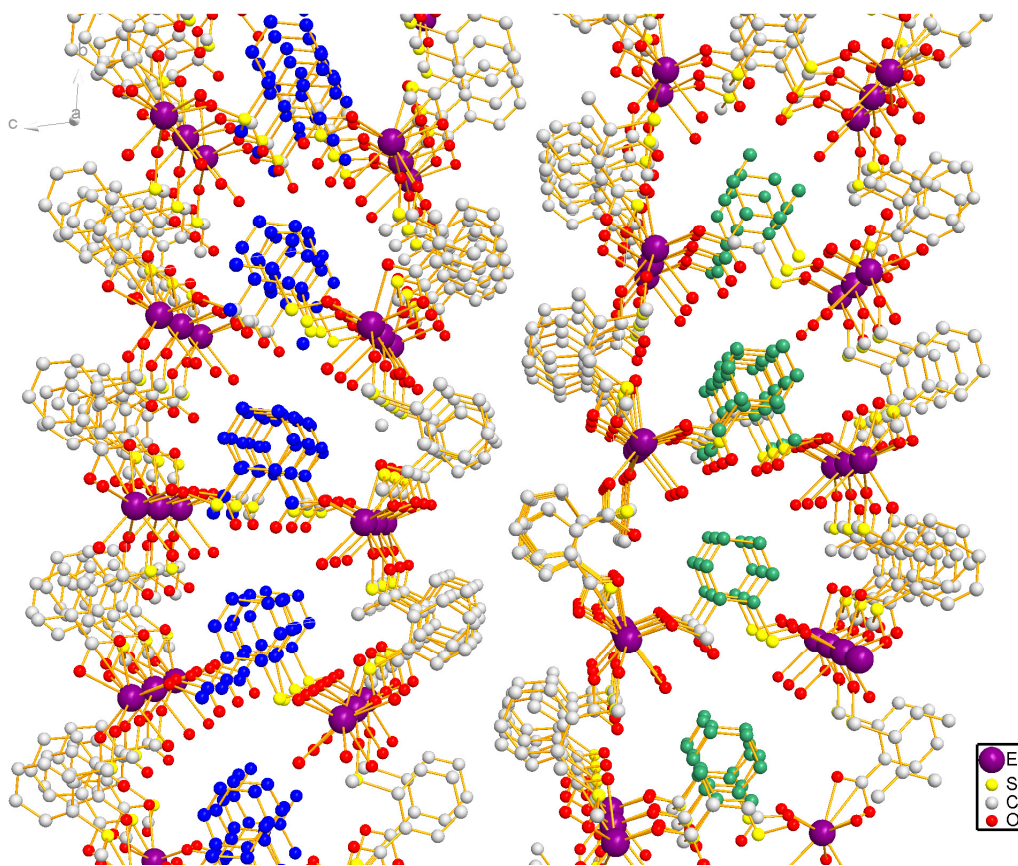
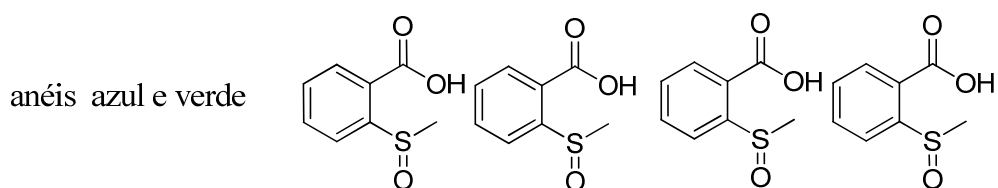


Figura 3.3.6: Orientação adotada pelos ligantes nas bicamadas no composto **4Eu95**.

Ao longo do eixo *b*, os ligantes, no centro das camadas (anéis em azul e verde), figura 3.3.6, adotam a mesma orientação:



Além disso, é possível observar que os ligantes no centro das camadas, ao longo do eixo *a*, alternam entre todos os substituintes sulfóxido voltados para o mesmo lado (direito) e todos os ligantes com os substituintes alternados (ora para direita ora para esquerda).

Neste composto, existem quatro íons európios diferentes e cada íon apresenta número de coordenação oito. Infelizmente, só foi possível identificar seis ou sete dos

oito átomos de oxigênio coordenados. As distâncias Eu-O no composto estão descritas na tabela 3.3.2

Tabela 3.3.2: Distância Eu-O nos quatro poliedros do composto **4Eu95**.

	Eu1	Eu2	Eu3	Eu4
Eu-O	2,3621 (S=O)	2,3376 (S=O)	2,3843(S=O)	2,3307(S=O)
Eu-O	2,3813 (S=O)	2,3690 (S=O)	2,432(S=O)	2,3684 (S=O)
Eu-O	2,4566 (S=O)	2,3766 (S=O)	2,4748 (η^2)	2,4331 (S=O)
Eu-O	2,4994 (η^2)	2,4562 (S=O)	2,5054 (η^2)	2,5115 (η^2)
Eu-O	2,4850 (η^2)	2,5180 (η^2)	2,2825 ($\mu:\eta^1-\eta^1$)	2,4754 (η^2)
Eu-O	2,3586 ($\mu:\eta^1-\eta^1$)	2,4730 (η^2)	2,3325 ($\mu:\eta^1-\eta^1$)	2,2967 ($\mu:\eta^1-\eta^1$)
Eu-O	2,3438 ($\mu:\eta^1-\eta^1$)	2,4657 (?)	2,3698 ($\mu:\eta^1-\eta^1$)	2,3324 ($\mu:\eta^1-\eta^1$)
Eu-O	2,4298 (?)	2,3311 (?)	2,4757 (?)	2,4878 (?)

Entre as ligações identificadas, nenhuma corresponde à coordenação do íon a dois grupos no mesmo ligante como observado também em **4Gd120**. Observa-se que dois dos íons európio estão coordenados a três grupos sulfóxido enquanto que nos outros dois íons um se apresenta coordenado com quatro grupos sulfóxido e o outro com apenas dois grupos.

Os dados cristalográficos iniciais encontram-se na tabela 3.3.3, onde se observam as principais diferenças entre os dois compostos.

A comparação entre as reações realizadas com **(4)**, sínteses a 95°C e 120°C, e com **(2)**, reação a temperatura ambiente, mostrou que em ambos os casos, estruturas poliméricas foram obtidas. Entretanto, a introdução de um novo sítio de coordenação em **(4)**, -S(O)CH₃, levou à formação de um composto com estrutura polimérica bidimensional, diferentemente do que fora observado em **(2)**, cujo substituinte não coordena ao íon lantanídeo, e resultou em estrutura polimérica unidimensional.

Tabela 3.3.3: Parâmetros de cela para os compostos **4Gd120** e **4Eu95**.

	4Gd120	4Eu95
Fórmula	Gd _{0.5} O ₅ H _{11.5} S _{1.5} C ₁₂	Eu S ₃ C ₂₄ O _{9.5}
Massa molar	362.444 g/mol	688.421 g/mol
Sistema cristalino	monoclínico	Triclínico
Grupoespacial	P 1 21/n 1	P1
Dimensões da célula	a = 8,60320(10) Å	a = 8,5685(5) Å
	b = 15,6804(2) Å	b = 157411(8) Å
	c = 40,2885(5) Å	c = 40,2885(5) Å
	β = 95,566(10)°	α = 100,962 (3)°
	α = γ = 90°	β = 96,753(3)°
		γ = 90, 136 (2)°
Volume	5409,36(11) Å ³	2714,62 Å ³
Z	4	4

3.3.3 Espectroscopia Vibracional de Infravermelho

Os espectros de infravermelho dos compostos das séries 95°C e 120°C são bastante semelhantes, figuras 3.3.6 e 3.3.7. Em todos os casos, foi observada a existência de dois modos de coordenação do grupo carboxilato, bidentado ponte e bidentadoquelato. A banda referente ao grupo sulfóxido nos compostos encontram-se na faixa de 985cm⁻¹ a 988 cm⁻¹ valor típico de coordenação via oxigênio. Uma banda em aproximadamente 3200 cm⁻¹ foi atribuída a moléculas de água.

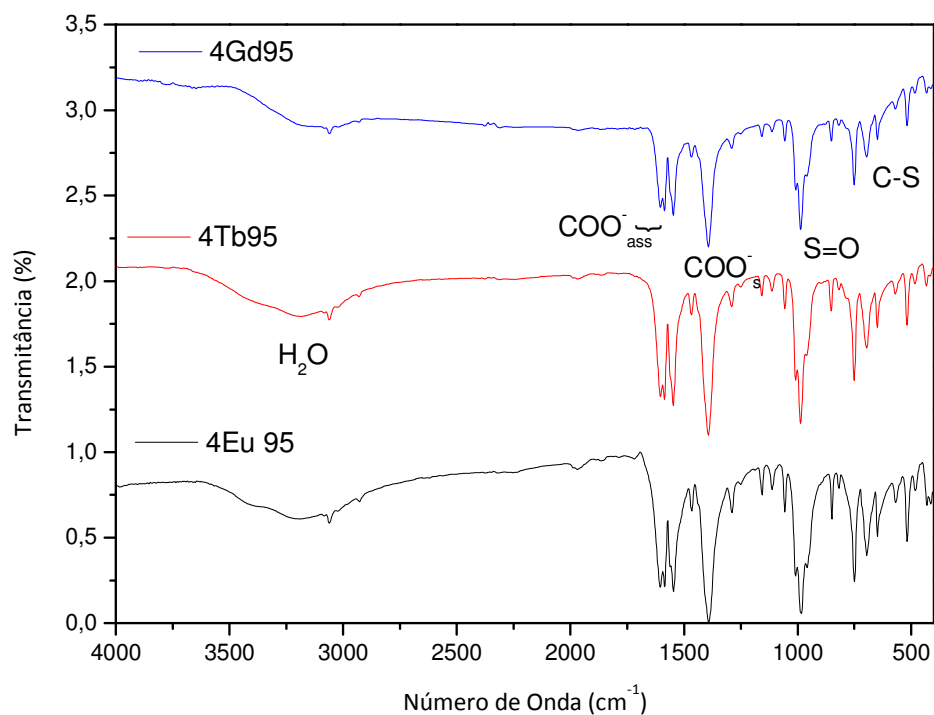


Figura 3.3.7: Espectros de infravermelhos dos compostos **4Eu95** (preto), **4Tb95** (vermelho) e **4Gd95** (azul).

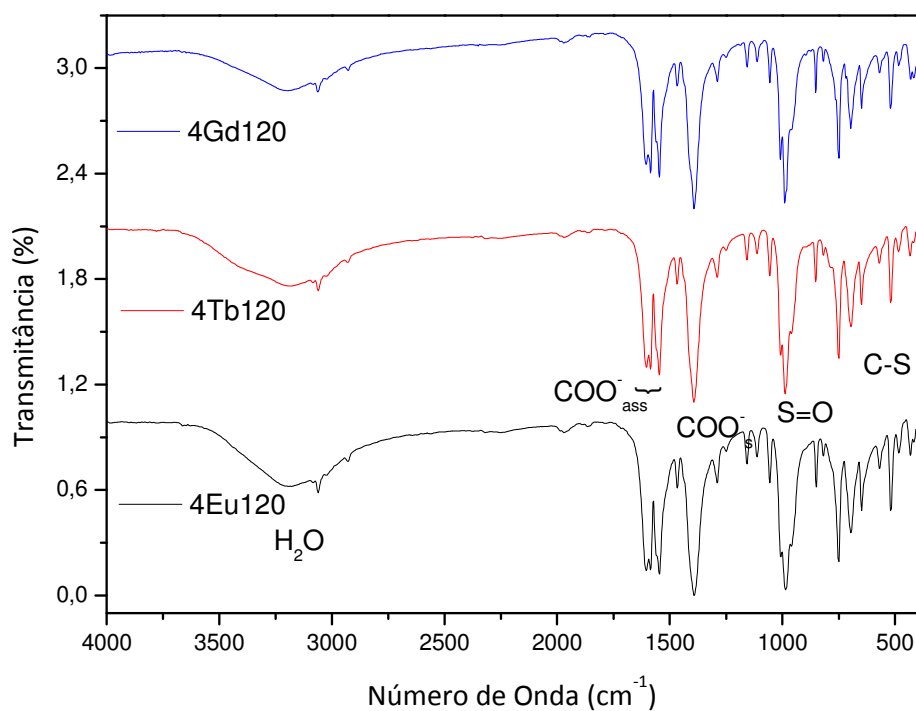


Figura 3.3.8: Espectros de infravermelhos dos compostos **4Eu120** (preto), **4Tb120** (vermelho) e **4Gd120** (azul).

3.3.4 Propriedades espectroscópicas

O espectro de fosforescência do composto com gadolínio, **4Gd120**, foi adquirido para determinar o nível de energia do estado tripleto do ligante, apresenta uma banda com máximo de excitação em 396 nm (figura 3.3.9), correspondente a energia do tripleto em 25.252 cm^{-1} . Para que ocorra uma eficiente transferência de energia ligante-metal a diferença de energia entre o estado tripleto ligante e o nível emissor do metal deve estar entre $2.500 - 4.500\text{ cm}^{-1}$ para o térbio e $2.500 - 4.000\text{ cm}^{-1}$ para o európio[31]. A diferença de energia entre o estado tripleto do ligante e os níveis emissores 5D_4 (Tb) e 5D_0 (Eu) são respectivamente, 4.852 cm^{-1} e 7.952 cm^{-1} , dando indícios de que o ligante não seja uma antena muito eficiente no processo de transferência de energia para esses dois íons.

O nível tripleto para o ácido benzóico não substituído está situado em 24.800 cm^{-1} [37], logo, o aumento no nível tripleto (25.252 cm^{-1}) em **(4)** está associado à introdução do grupo metilsulfinil ($-\text{S}(\text{O})\text{CH}_3$). Por outro lado, a presença do grupo metiltio($-\text{SCH}_3$) em **(2)**, série 2, diminuiu a energia do estado tripleto (24.630 cm^{-1}), de modo que o *gap* de energia entre o ligante e os íons térbio e európio é de 4230 cm^{-1} e 7330 cm^{-1} , respectivamente. Sendo assim, a introdução do grupo sulfóxido no ligante implica em uma diminuição na eficiência de sensibilização para ambos os íons.

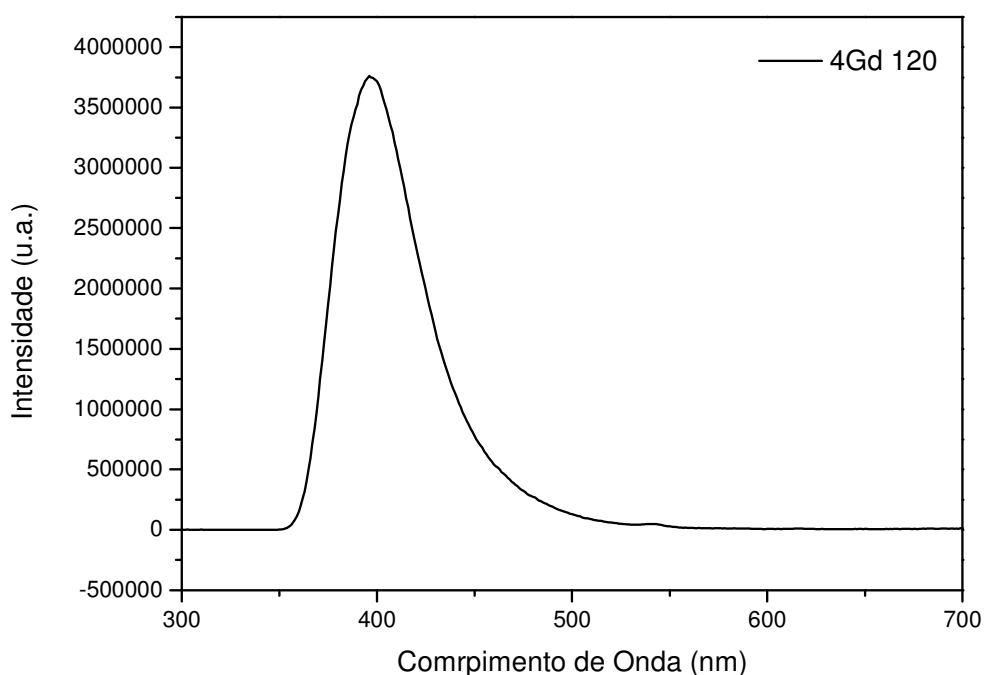


Figura 3.3.9: Fosforescência do composto **4Gd120** a temperatura ambiente.

Os espectros de excitação dos compostos **4Eu120** e **4Tb120**, monitorados nos respectivos máximos de emissão de cada íon, 616 e 545 nm, são apresentados nas figuras 3.3.10 e 3.3.11. Em ambos os casos, uma banda de baixa intensidade foi observada nas faixas de 250 a 350 nm e 250 a 380 nm, com máximos em 320 e 327 nm, para európio e térbio, respectivamente, as quais foram atribuídas à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do ligante. Foram observadas também as linhas de excitação características das transições intraconfiguracionais de cada íon. Nos dois compostos fica evidente que o processo de transferência de energia é mais eficiente via excitação direta do íon, corroborando com o dado obtido no espectro de fosforescência do íon gadolínio.

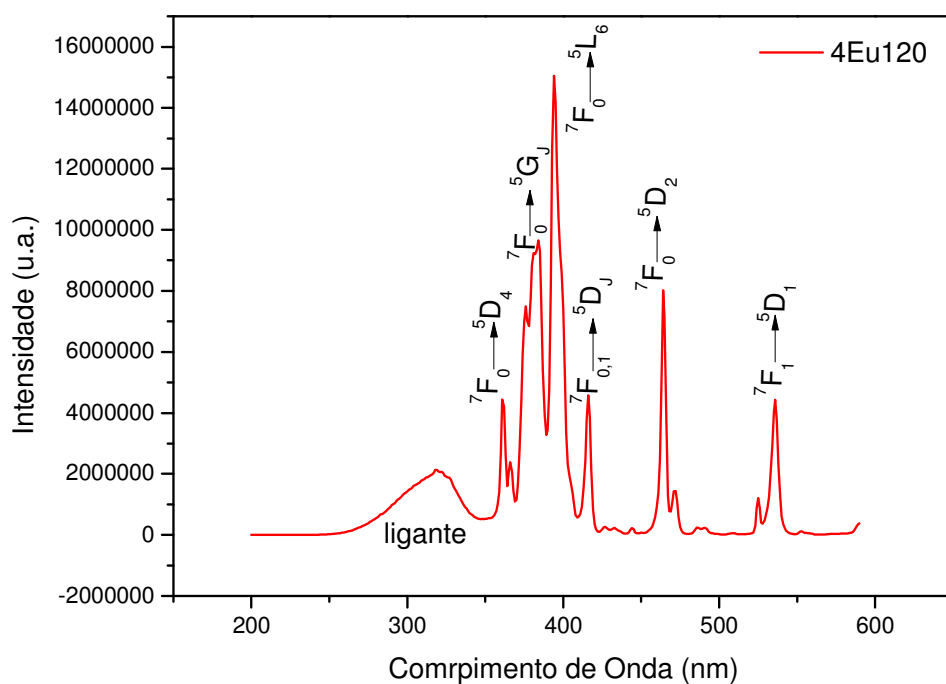


Figura 3.3.10: Espectro de excitação do composto **4Eu120** monitorando a emissão em 616 nm.

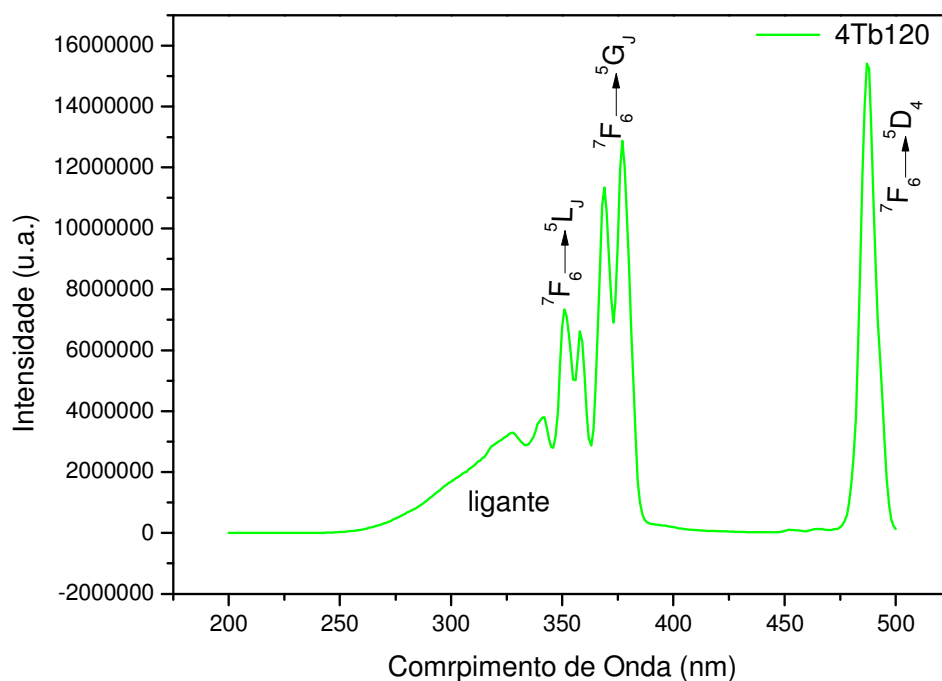


Figura 3.3.11: Espectro de excitação do composto **4Tb120** monitorando a emissão em 545 nm.

Comparando os resultados do espectro de excitação dos compostos **4Tb120** e **2Tb**, fica claro que a introdução do grupo sulfóxido (retirador de elétrons) diminui a

eficiência de sensibilização do ligante para o íon térbio, cujo nível emissor em **2Tb** foi essencialmente populado via excitação indireta, L – M. Por outro lado, ao compararmos os espectros de excitação de **4Eu120** com **2Eu** verificamos um aumento da contribuição do ligante em **4Eu120**, mesmo apresentando tripleto de maior energia. Em ambos os compostos, os níveis tripletos estão ressonantes ao nível emissor 5D_2 (21.500 cm^{-1}). Entretanto, como **2Eu** apresenta várias moléculas de água coordenadas a um de seus íons na rede, as quais são conhecidas como eficientes supressores de emissão, provavelmente, nesse sistema, estão ocorrendo perdas não radiativas entre os níveis emissores e os harmônicos vibracionais dos osciladores O-H das moléculas de água de forma mais eficiente [62], [109], [110].

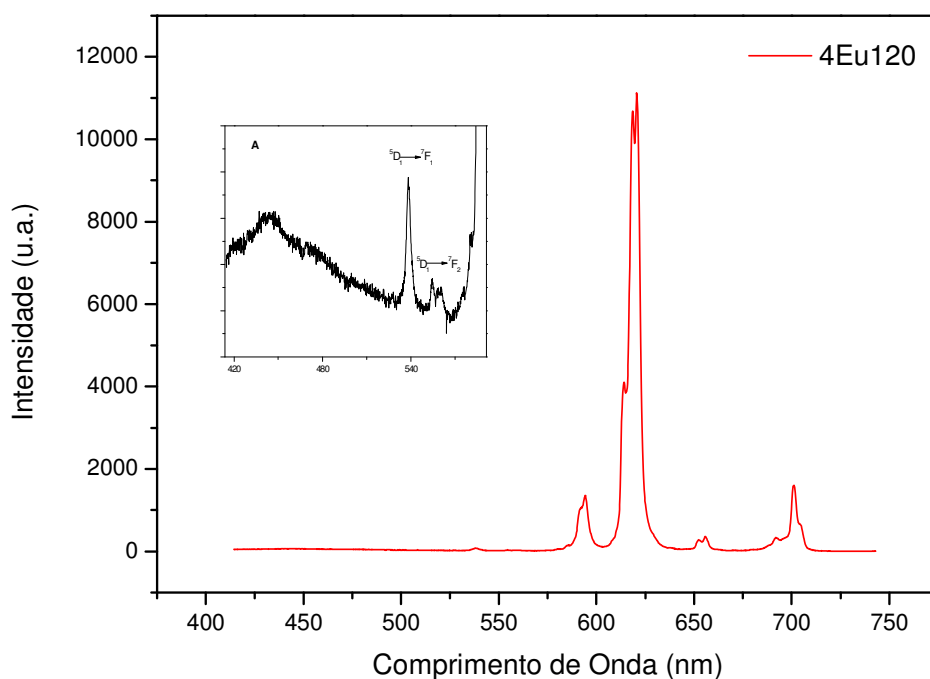


Figura 3.3.12: Espectro de emissão de **4Eu120**. A imagem inserida mostra a ampliação das áreas de 390 a 590 nm.

O espectro de emissão do composto **4Eu120** (figura 3.12) excitado em 266 nm com laser de argônio a 300K, mostra as transições características do nível $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$ com $J = 0, 1, 2, 3, \text{ e } 4$. Uma banda na faixa de 390nm a 585 nm (imagem inserida) pode estar associada às transições oriundas do ligante e evidencia que o processo de transferência de energia ligante-metal não é eficiente, conforme constatado no espectro de excitação.

Além disso, também foi observada a presença das transições $^5D_1 \rightarrow ^7F_1$ (537 nm) e $^5D_1 \rightarrow ^7F_2$ (560 nm). A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, está presente com baixa intensidade, indicando um ambiente de baixa simetria em torno do íon európio, como C_s , C_v ou C_{nv} .

A razão entre as intensidades $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, que mede a simetria ao redor do íon, para este composto é igual a 6,97. Este valor é muito alto comparado com os valores encontrado na literatura [111],[112], indicando ambiente de baixa simetria e sem centro de inversão[113]. Quando comparado este valor ao encontrado para o composto **2Eu** (6,94) foi verificado que o ambiente ao redor dois íons tem simetria muito próxima (sem centro de inversão).

O espectro de emissão de **4Eu120** adquirido a 6K (figura 3.3.13) também apresenta a banda de baixa intensidade atribuída ao ligante e as transições referentes ao nível $^5D_1 \rightarrow ^7F_{1,2}$ (imagem não mostrada) além das transições características do nível $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$ com $J= 0, 1, 2, 3$, e 4 . Contudo, a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ (imagem inserida) surge como uma única banda, mas de forma assimétrica indicando a existência de mais de um sítio emissor no composto. Além disso, a largura desta transição é de 59 cm^{-1} , estrutura sugerindo polimérica[105]. Estes dois últimos dados corroboram com os resultados cristalográficos do composto **4Gd120** que indicam a existência de dois íons distintos e formação de rede 2D.

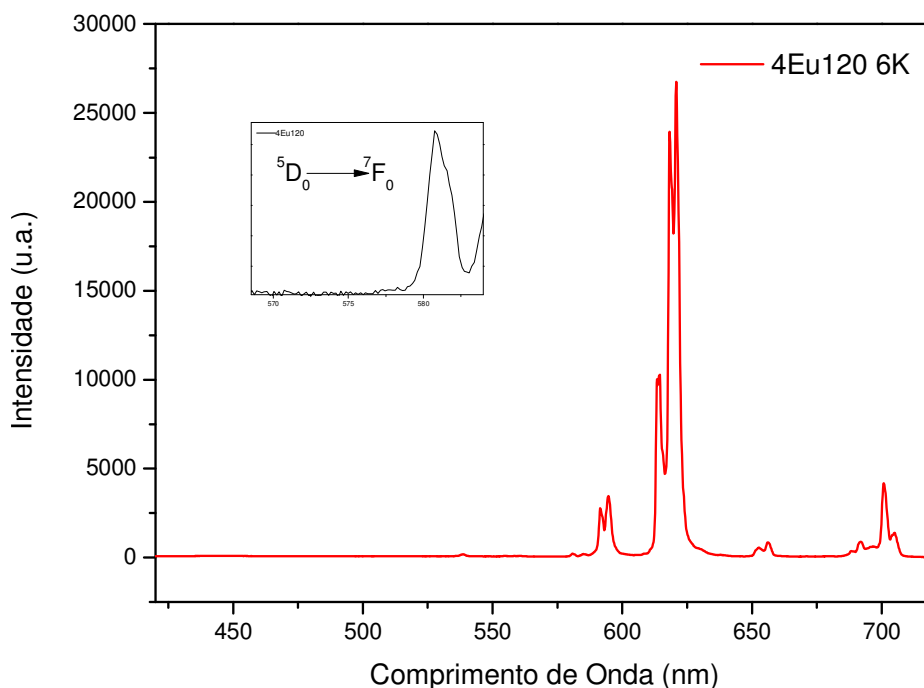


Figura 3.3.13: Espectro de emissão de **4Eu120** a 6K. A imagem inserida mostra a transição $^{5}\text{D}_0 \rightarrow ^{7}\text{F}_0$.

O espectro de emissão do composto **4Eu95** obtido a 300K (figura 3.3.14) também apresenta banda referente a emissão do ligante além das transições oriundas do nível emissor $^{5}\text{D}_1 \rightarrow ^{7}\text{F}_j$ ($j=1$ e 2) do íon (imagem inserida). As transições características do nível $^{5}\text{D}_0 \rightarrow ^{7}\text{F}_j$ com $j=0, 1, 2, 3$, e 4 estão presentes. A transição $^{5}\text{D}_0 \rightarrow ^{7}\text{F}_0$ surge com pouca intensidade, sugerindo ambiente de baixa simetria sem centro de inversão. A transição $^{5}\text{D}_0 \rightarrow ^{7}\text{F}_1$ aparece desdobrada em três picos, 584,9 (ombro), 591 e 594 nm enquanto que a transição $^{5}\text{D}_0 \rightarrow ^{7}\text{F}_2$ está desdobrada em 3 picos, 614, 618 e 620 nm.

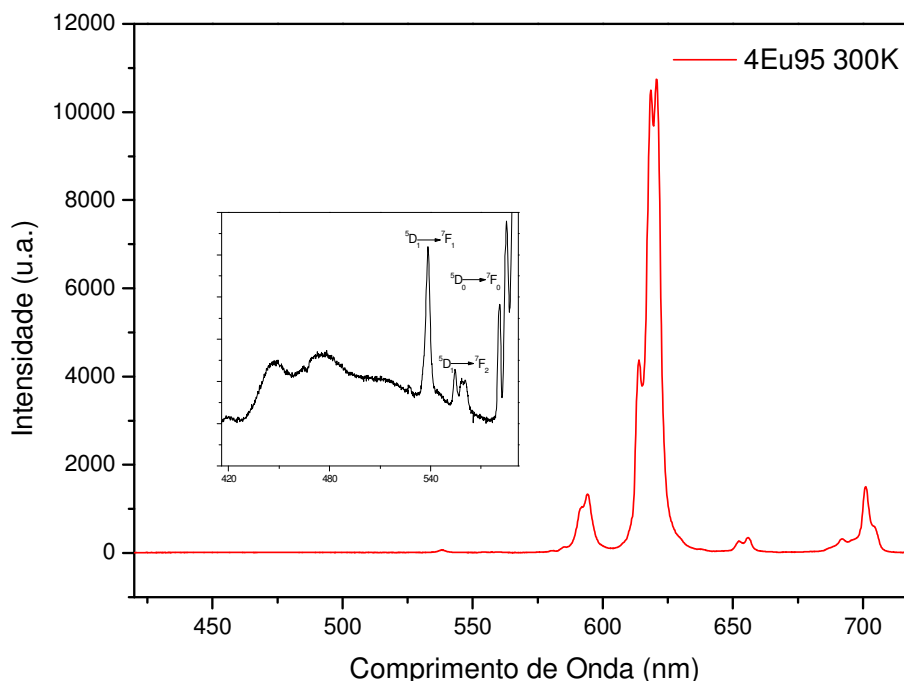


Figura 3.3.14: Espectro de emissão de **4Eu95** obtido na temperatura ambiente. A imagem inserida mostra a ampliação da área de 420 a 510 nm.

A razão entre as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ / $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ é de 9,27 sugerindo um ambiente ainda mais assimétrico em volta deste íon quando comparado com **4Eu120** (6,97).

O perfil do espectro de emissão de **4Eu95** a 6K, figura 3.3.15, é bastante similar ao do espectro adquirido a 300K, contudo, foram observados pequenos desdobramentos nas transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ com o surgimento de mais uma banda. Como o desdobramento máximo para transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ é três, este quarto pico evidencia a existência de mais de um sítio, como observado nos dados cristalográficos e através da análise da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$.

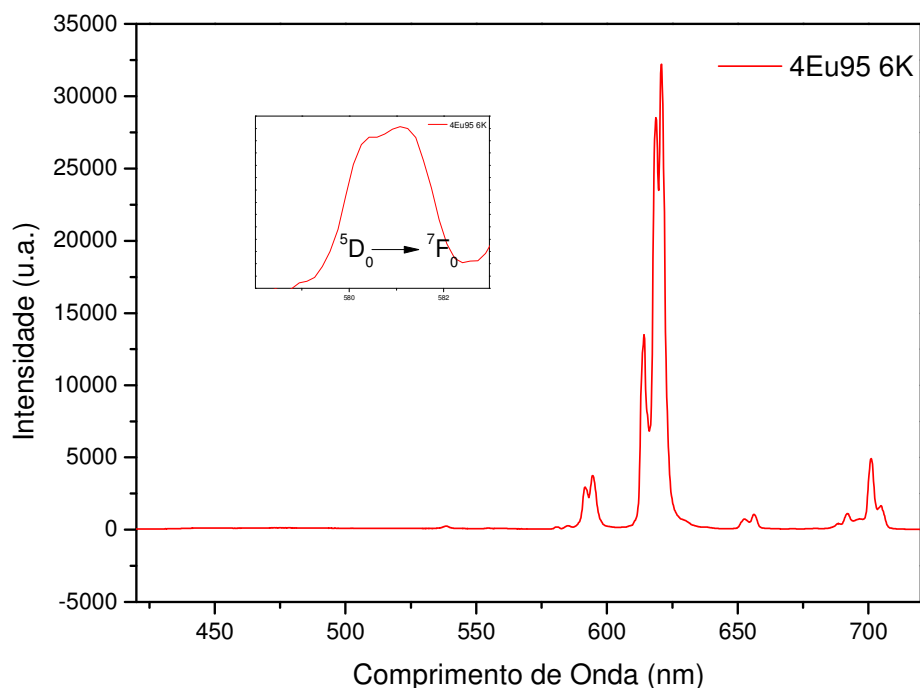


Figura 3.3.15: Espectro de emissão de **4Eu95** a 6K. A imagem inserida mostra a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$.

As curvas de decaimento do nível emissor dos compostos **4Eu120** e **4Eu95** foram ajustados por uma monoexponencial, indicando apenas um sítio emissor. Os dados espectroscópicos obtidos a 300K estão apresentados na tabela 3.3.4.

Tabela 3.3.4: Tempo de vida, Arad e Anrad, Razão $^5D_0 \rightarrow ^7F_2 / ^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e eficiência quântica(η).

Amostra	τ (ms)	A_{rad} (s^{-1})	A_{nrad} (s^{-1})	Razão (0-2/0-1)	η (%)	Φ
4Eu95	0,43	592,37	1733,28	9,27	25,47	-
4Eu120	0,44	481,44	1791,28	6,97	21,18	19*

* Medida realizada sob excitação direta do íon, 395 nm, utilizando lâmpada de Xenônio.

Quando comparado os valores das taxas radiativas e não radiativas, tempo de vida e eficiência quântica dos compostos obtidos com **(4)**, **4Eu95** e **4Eu120**, verificamos que a amostra obtida a 120°C apresenta uma pequena diminuição nas taxa

radiativas e um aumento na taxa não radiativas, o que pode estar associado às moléculas de água coordenadas. Contudo, apresenta um rendimento quântico bastante elevado quando comparado a alguns sistemas descritos na literatura, como os nitrobenzoatos, cujos rendimentos não ultrapassam 1%. Esses valores também foram comparados aos do composto obtido com (2), **2Eu**, tabela 3.2.4, visando estabelecer uma correlação entre a natureza eletrônica do substituinte na propriedade fotofísica. Os resultados mostraram, mais uma vez, que o grupo sulfóxido favoreceu a transferência para o íon európio, conforme discutido anteriormente e evidenciado através dos aumentos nos valores de tempo de vida, decaimento radiativo (**4Eu95**), eficiência quântica, rendimento quântico; e diminuição da taxa de decaimento não radiativo.

Os espectros de emissão de **4Tb120** e **4Tb95** excitados em 266 nm, adquiridos a 300K e 6K, estão ilustrados nas figuras 3.3.16 e 3.3.17. As transições características do nível emissor $^5D_4 \rightarrow ^7F_{6, 5, 4, 3, 2, 1}$ são observadas, mas a banda referente ao ligante que aparece nos espectros dos compostos de európio está ausente em ambos os espectros.

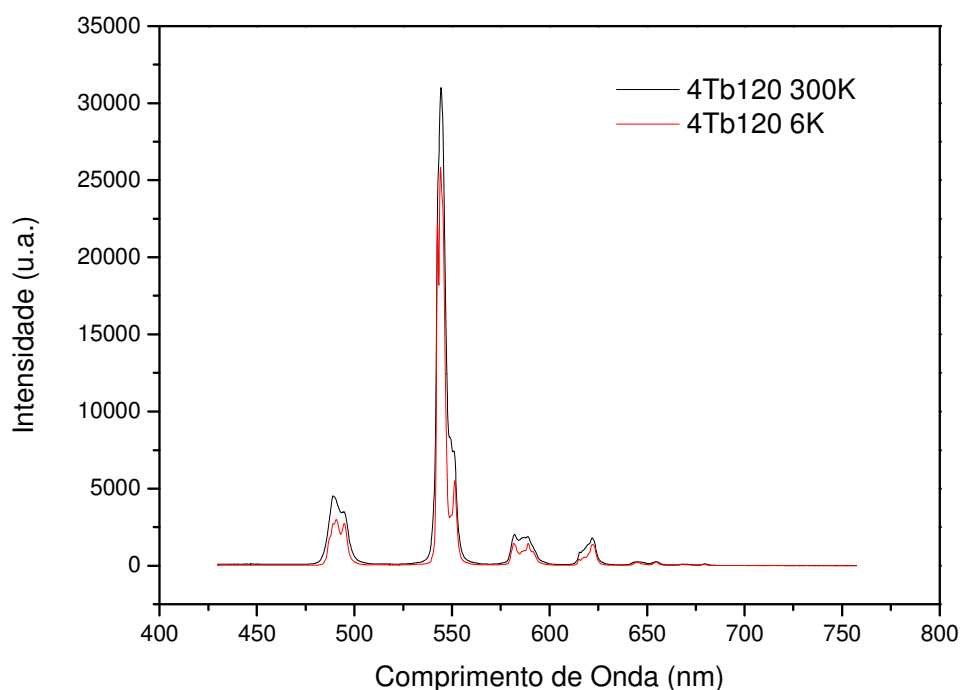


Figura 3.3.16: Espectros de emissão de **4Tb120** obtidos a 300K e 6K.

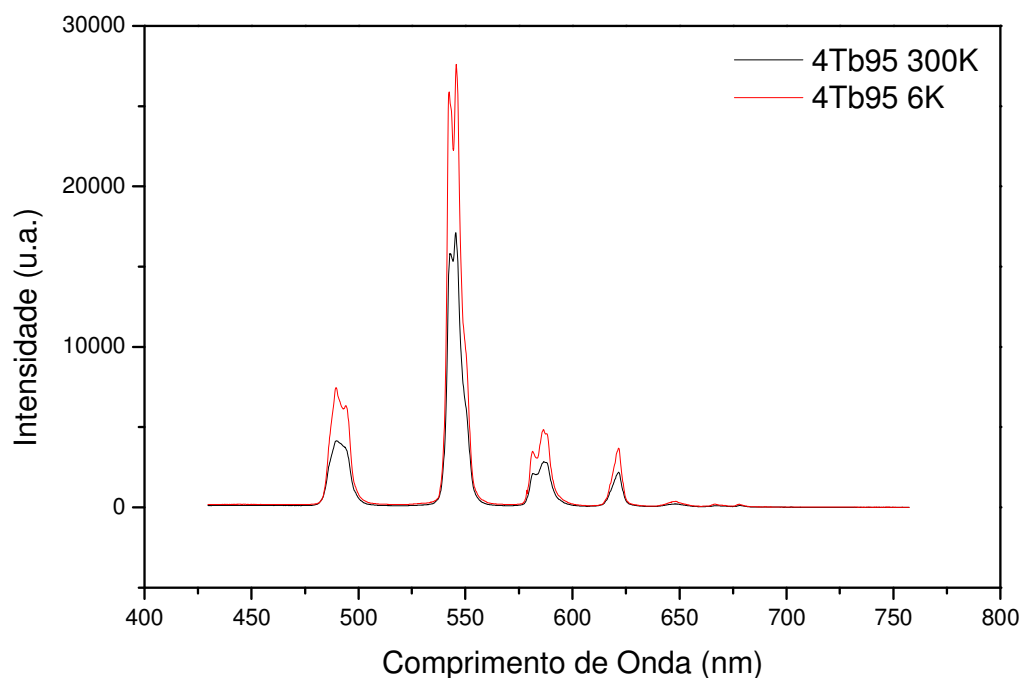


Figura 3.3.17: Espectros de emissão de **4Tb95** obtidos a 300K e 6K.

Os espectros dos compostos de térbio são bastante semelhantes, diferindo apenas na resolução, o que é esperado pela diminuição dos modos vibracionais com o abaixamento da temperatura.

Os tempos de vida dos compostos de térbio, **4Tb95** e **4Tb120**, foram obtidos sob excitação em 266 nm na temperatura ambiente. Em ambos os casos, um ajuste monoexponencial foi utilizado, e os tempos de vida encontrados foram 0,60 ms ($R^2 = 0,999$) e 0,79 ms ($R^2 = 0,999$), respectivamente. Também foi determinado o rendimento quântico para o **4Tb120**, sob excitação em 353 nm, cujo valor foi de 20%. Analisando este resultado com o valor obtido para **2Tb** (55%), fica claro que a presença de um grupo doador de elétrons melhora significativamente a eficiência de luminescência. Este resultado está em boa concordância com a observação de Reddy ao introduzir o grupo metóxi em seu ligante. Contudo, é digno de nota, que a introdução dos grupos doador e retirador de elétrons em seu ligante não alterou a estrutura de seus compostos, em ambos os casos dímeros foram obtidos, diferentemente do que ocorreu no presente trabalho.

Os dados cristalográficos para **4Gd120** e **4Eu95** indicaram a existência de mais de um sítio, os quais foram confirmados através dos dados espectroscópicos. Os

ambientes em torno do íon európio parecem variar sob efeito da temperatura da síntese, conforme observado através da relação entre as intensidades das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2/^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, tabela 3.3.4. Entretanto, foi observado que o perfil espectral desses compostos é muito semelhante, o que pode estar associados à similaridade dos poliedros de coordenação.

4 Conclusões e Perspectivas

4.1 Conclusões

Empregando diferentes meios reacionais (pH, oxidante) e condições reacionais (hidrotérmicas, ação de micro-ondas, temperatura ambiente), sintetizamos e caracterizamos 18 compostos de coordenação e redes metal-orgânicas (MOFs) com os íons lantanídeos: Eu (III), Tb (III) e Gd (III), dos quais 14 são inéditos. Além do controle das condições experimentais as estratégias de síntese envolveram ácidos dicarboxílicos rígidos, especialmente o ácido fumárico, para a formação de MOFs e os ácidos 2-(metiltio)benzóico, 4-(metiltio)benzóico e 2-(metilsulfinil)benzóico para a formação de moléculas discretas e polímeros de coordenação.

Utilizando ácido fumárico e sais de lantanídeo em água, o controle do pH permite que as redes de fumarato (fum) de lantanídeo $[\text{Ln}_2(\text{fum})_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sejam formadas seletivamente em meio básico durante o tratamento hidrotérmico, em bons rendimentos ($\approx 70\%$), onde a MOF de térbio é inédita. Realizando a mesma síntese sob ação de micro-ondas por alguns minutos obtivemos sólidos em que o ambiente ao redor do íon lantanídeo era determinado pelo tempo de exposição à radiação de microondas, enquanto a morfologia e cristalinidade da amostra dependem da potência utilizada. Experimentos de controle indicam que o trihidróxido de lantanídeo (III) é o intermediário comum a todas as sínteses em diferentes condições experimentais e composições. Além disso, os sólidos obtidos durante a síntese hidrotermal apresentaram atividade catalítica para a reação de alilação do *p*-nitrobenzaldeído com aliltrifluoroborato de potássio. O álcool homoalílico foi obtido em altos rendimentos ($> 90\%$) e com uma redução de 24 vezes do tempo de reação quando comparado com a reação não catalisada. A atividade catalítica do sólido diminuiu somente duas vezes (15 para 30 minutos) após ser reutilizado, sem nenhum pré-tratamento, por seis vezes. Estas características apontam para um excelente catalisador, cujas propriedades podem ser moduladas pelas condições de preparação e/ou pré-tratamento.

Em pH ácido e na presença de oxidante (nitrato ou hipoclorito), o tratamento hidrotérmico da mesma solução aquosa de ácido fumárico e Ln^{3+} fornece as redes mistas de fumarato (fum) e oxalato (ox) de lantanídeo $[\text{Ln}_2(\text{fum})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, em que $\text{Ln} = \text{Gd}$ é inédita. Nestas sínteses, o ligante oxalato é formado *in situ* a partir do

ácido fumárico e cinética de sua formação comparada com a taxa de cristalização influencia a cristalinidade do sólido formado. Experimentos de controle e análises de RMN permitiram a proposição de um mecanismo inédito para a formação do oxalato a partir do ácido fumárico utilizando reações bem estabelecidas. Este mecanismo ainda explica os três principais fatores na formação do oxalato, a saber, a presença de íon lantanídeo trivalente e de um agente oxidante adequado (nitrato ou hipoclorito), e do tratamento hidrotérmico.

Os ligantes isoméricos 2-(metiltio)benzoato e 4-(metiltio)benzoato fornecem compostos de coordenação distintos com íons lantanídeos (Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+}) quando sintetizados na temperatura ambiente através do controle do pH. Com o ácido 2-(metiltio)benzóico ocorre a formação de uma rede unidimensional via ponte de carboxilato, enquanto com o ácido 4-(metiltio)benzóico foi observada a formação de dímeros homodinucleares em rede unidimensional via ligações de hidrogênio. Ambos os compostos de coordenação sintetizados apresentam propriedades luminescentes com o íon térbio. Os compostos cristalinos diméricos são interessantes para o estudo da transferência de energia Ln^{3+} – Ln^{3+} . De fato, realizamos a síntese de dímeros mistos com proporções iniciais de Tb:Eu de 50, 75 e 90%. Estudos espectroscópicos iniciais mostram variações significativas dos tempos de vida de emissão tanto do íon térbio quanto do íon európio, o que sugere efeitos de concentração na luminescência. Esses resultados motivam estudos detalhados da composição dos heterodímeros e das suas propriedades luminescentes.

O tratamento hidrotermal da solução do ácido 2-(metilsulfinil)benzóico e sal de lantanídeo em 95°C e 120°C fornece a série de compostos **4Ln95** e **4Ln120** em rendimentos na faixa de aproximadamente 70%. É relevante notar o efeito da temperatura, pois os cristais **4Eu95** e **4Gd120** pertencem ao sistema triclínico com grupo espacial P1 e ao sistema monoclínico com grupo espacial P1 21/n 1, respectivamente. Consistente com a característica de ácido duro dos íons Ln^{3+} , ambos os compostos foram redes bidimensionais, em que o grupo sulfóxido é o responsável pelo crescimento da segunda dimensão, o que não é observado para o ligante 2-(metiltio)benzoato. Além disso, esta segunda dimensão da rede é devida ao fato dos grupos funcionais sulfóxido e carboxilato de uma molécula de ligante coordenarem à dois íons Ln^{3+} , possivelmente devido à repulsão estérica entre estes grupos quando coordenados ao mesmo centro metálico. A energia do estado tripleto do ligante 2-(metilsulfinil)benzoato no composto **4Gd120** apresentou o valor 25.252 cm^{-1} , o qual

está acima dos valores ideais para uma transferência de energia eficiente tanto para európio quanto para térbio. Entretanto, é possível realizar substituições na posição 4 do anel aromático para ajustar a energia deste estado e, assim, controlar as propriedades luminescentes dos cristais.

4.2 Perspectivas

Explorar as propriedades catalíticas dos sólidos $[\text{Ln}_2(\text{fum})_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$:

- determinar o escopo da catálise na reação de alilação com diversos aldeídos aromáticos e alifáticos visando determinar os efeitos eletrônicos e estéricos;
- utilizar reações sujeitas à catálise ácido-base de Lewis ou de Brønsted visando determinar a natureza do sítio ativo e do tipo de catálise;
- determinar o efeito do íon Ln sobre a catálise, especialmente, a dependência com o raio iônico Ln^{3+} , por exemplo, $\text{La}^{3+} = 116 \text{ pm}$, $\text{Gd}^{3+} = 115,3 \text{ pm}$ e $\text{Lu}^{3+} = 97,7 \text{ pm}$;
- avaliar as propriedades luminescentes e morfologias dos sólidos antes e após catálise para cada ciclo catalítico visando correlacionar a atividade catalítica com estas propriedades;
- utilizar sólidos preparados sob ação de micro-ondas visando determinar os efeitos da morfologia e cristalinidade na atividade catalítica;
- testar outras redes de coordenação em catálise, em particular, a MOF $[\text{Ln}_2(\text{fum})_2(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Explorar a síntese *in situ* do oxalato:

- ampliar a classe de oxidantes visando determinar a dependência da cinética de formação do oxalato a partir do ácido fumárico com o potencial redox do oxidante;

- utilizar outros ácidos dicarboxílico, por exemplo, ácido maléico (ácido Z-butenodióico) e ácido succínico (ácido butanodióico), visando a obtenção de oxalato e de novas redes com íons lantanídeos;
- realizar a síntese sob ação de micro-ondas visando determinar se ocorre a formação de oxalato e/ou novas redes metal-orgânicas.

Explorar as redes uni- e bidimensionais de lantanídeos com 2-(metiltio)benzoato e 2-(metilsulfinil)benzoato:

- finalizar a caracterização estrutural dos cristais obtidos;
- realizar substituições com grupos doadores e aceitadores de elétrons na posição 4 visando modificar a energia do estado tripleto e ajustar as propriedades luminescentes.

Explorar os compostos diméricos de dilantanídeos com 4-(metiltio)benzoato:

- Determinar as composições dos heterodímeros (análise seletiva da água mãe) e da ocorrência ou não da segregação de fases.
- realizar a síntese com outros íons lantanídeos e determinar se a série é isoestrutural;
- realizar a síntese com íons Tb/Gd em várias proporções visando determinar a dependência da intensidade de emissão do íon térbio com a diluição com íon opticamente inativo;
- determinar os rendimentos quânticos de todos os compostos desta série.

Referências

- [1] M. Gustafsson, A. Bartoszewicz, B. Martín-Matute, J. Sun, J. Grins, T. Zhao, Z. Li, G. Zhu, X. Zou, “A Family of Highly Stable Lanthanide Metal–Organic Frameworks: Structural Evolution and Catalytic Activity,” *Chem. Mater.*, vol. 22, no. 11, pp. 3316–3322, 2010.
- [2] M. Dinca, A. F. Yu, J. R. Long, “Microporous metal-organic frameworks incorporating 1,4-benzeneditetrazolate: syntheses, structures, and hydrogen storage properties,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, no. 27, pp. 8904–8913, 2006.
- [3] H. Guo, Y. Zhu, S. Qiu, J. A. Lercher, H. Zhang, “Coordination modulation induced synthesis of nanoscale $\text{Eu}_{(1-x)}\text{Tb}_{(x)}$ -metal-organic frameworks for luminescent thin films,” *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 37, pp. 4190–4192, 2010.
- [4] G. S. Papaefstathiou, L. R. MacGillivray, “Inverted metal–organic frameworks: solid-state hosts with modular functionality,” *Coord. Chem. Rev.*, vol. 246, no. 1–2, pp. 169–184, 2003.
- [5] J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, “Metal–organic frameworks: a new class of porous materials,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 73, no. 1–2, pp. 3–14, Aug. 2004.
- [6] O. M. Yaghi, M. O' Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim , “Reticular synthesis and the design of new materials,” *Nature*, vol. 423, p. 705–714 , 2003.
- [7] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O. Keeffe, and O. M. Yaghi, “Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isorecticular MOFs and Their Application in Methane Storage,” *Science*, vol. 295, pp. 469–472, 2002.
- [8] M. Munakata, T. Kuroda-Sowa, M. Maekawa, L. P. Wu, Y. Suenaga, “Synthesis, crystal structures and magnetic behavior of polymeric lanthanide complexes with

- benzenhexacarboxylic acid (mellitic acid),” *Inorganica Chim. Acta*, vol. 249, no. 2, pp. 183–189, 1996.
- [9] S. Feng and R. Xu, “New Materials in Hydrothermal Synthesis,” *Acc. Chem. Res.*, vol. 34, no. 3, pp. 239–247, 2001.
- [10] Z. Ni and R. Masel, “Rapid production of metal-organic frameworks via microwave-assisted solvothermal synthesis,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, no. 38, pp. 12394–12395, 2006.
- [11] Y.-K. He, Z.-B. Han, Y. Ma, and X.-D. Zhang, “Syntheses, crystal structures and luminescence properties of lanthanide coordination polymers involving in situ C–S bond cleavage of (4-pyridylthio)acetic acid,” *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 10, no. 7, pp. 829–832, 2007.
- [12] J. Tao, Y. Zhang, M.-L. Tong, X.-M. Chen, T. Yuen, C. L. Lin, X. Huang, and J. Li, “A mixed-valence copper coordination polymer generated by hydrothermal metal/ligand redox reactions,” *Chem. Commun.*, no. 13, pp. 1342–1343, 2002.
- [13] X. Li, R. Cao, D. Sun, Q. Shi, W. Bi, and M. Hong, “A novel Sm–Co polymeric complex formed via metal-mediated oxidation–hydrolysis of orotic acid in a hydrothermal reaction,” *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 6, pp. 815–818, 2003.
- [14] R.-G. Xiong, X. Xue, H. Zhao, X.-Z. You, B. F. Abrahams, and Z. Xue, “Novel, acentric metal-organic coordination polymers from hydrothermal reactions involving in situ ligand synthesis,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 41, no. 20, pp. 3800–3803, 2002.
- [15] X.-M. Zhang, M.-L. Tong, X.-M. Chen, “Hydroxylation of N-heterocycle ligands observed in two unusual mixed-valence Cu(I)/Cu(II) complexes,” *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 41, no. 6, pp. 1029–1031, 2002.
- [16] L. Pan, X. Huang, J. Li, Y. Wu, and N. Zheng, “Novel single- and Double -layer and Three-Dimensional Structures of Rare-Earth Metal Coordination Polymers : The Effect of Lanthanide Contraction and Acidity Control in Crystal Structures formation,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 39, no. 3, pp. 527–530, 2000.

- [17] S. Hausdorf, F. Baitalow, J. Seidel, and F. O. R. L. Mertens, "Gaseous species as reaction tracers in the solvothermal synthesis of the zinc oxide terephthalate MOF-5," *J. Phys. Chem. A*, vol. 111, no. 20, pp. 4259–4266, 2007.
- [18] J.-H. Liao, T.-J. Lee, and C.-T. Su, "Synthesis and characterization of a porous coordination polymer, $\text{Zn}_5(\text{OH})_4(\text{BDC})_3 \cdot 2\text{DMF}$ (DMF=N,N-dimethylformamide)," *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 9, no. 2, pp. 201–204, 2006.
- [19] T. Loiseau, H. Muguerra, G. Férey, M. Haouas, and F. Taulelle, "Synthesis and structural characterization of a new open-framework zinc terephthalate $\text{Zn}_3(\text{OH})_2(\text{bdc})_2 \cdot 2\text{DEF}$, with infinite $\text{Zn}-(\mu_3\text{-OH})\text{-Zn}$ chains," *J. Solid State Chem.*, vol. 178, no. 3, pp. 621–628, 2005.
- [20] N. L. Rosi, J. Kim, M. Eddaoudi, B. Chen, M. O'Keeffe, and O. M. Yaghi, "Rod packings and metal-organic frameworks constructed from rod-shaped secondary building units," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, no. 5, pp. 1504–1518, 2005.
- [21] X. Li and Y.-Q. Zou, "Hydrothermal synthesis and crystal structure of a new europium fumarate compound," *J. Chem. Crystallogr.*, vol. 35, no. 5, pp. 351–355, 2005.
- [22] G. Zhang, Q. Wang, Y. Qian, G. Yang, and J. S. Ma, "Synthesis, characterization and photoluminescence properties of two new europium (III) coordination polymers with 3D open framework," *J. Mol. Struct.*, vol. 796, pp. 187–194, 2006.
- [23] S. C. Manna, E. Zangrando, J. Ribas, and N. Ray Chaudhuri, "Carboxylato-bridged 3D polymeric networks of Gd(III): Synthesis, crystal structure, magnetic property and thermal behavior," *Polyhedron*, vol. 25, no. 8, pp. 1779–1786, 2006.
- [24] W.-H. Zhu, Z.-M. Wang, and S. Gao, "Two 3D Porous Lanthanide–Fumarate–Oxalate Frameworks Exhibiting Framework Dynamics and Luminescent Change upon Reversible De- and Rehydration," *Inorg. Chem.*, vol. 46, no. 4, pp. 1337–1342, 2007.

- [25] H. Bußkamp, G. B. Deacon, M. Hilder, P. C. Junk, U. H. Kynast, W. W. Lee, and D. R. Turner, "Structural variations in rare earth benzoate complexes : Part I. Lanthanum," *CrystEngComm*, vol. 9, no. 5, pp. 394–411, 2007.
- [26] M. V Lucky, S. Sivakumar, M. L. P. Reddy, A. K. Paul, and S. Natarajan, "Lanthanide Luminescent Coordination Polymer Constructed from Unsymmetrical Dinuclear Building Blocks Based on 4-((1H-Benzo[d]imidazol-1-yl)methyl) benzoic Acid," *Cryst. Growth Des.*, vol. 11, pp. 857–864, 2011.
- [27] X. Yin, J. Fan, Z. H. Wang, S. R. Zheng, J. B. Tan, and W. Guang, "Luminescent lanthanide complexes with 4-acetamidobenzoate: Synthesis, supramolecular assembly via hydrogen bonds, crystal structures and photoluminescence," *J. Solid State Chem.*, vol. 184, no. 7, pp. 1850–1857, 2011.
- [28] C. Seward, N.-X. Hu, and S. Wang, "1-D Chain and 3-D grid green luminescent terbium(III) coordination polymers: $\{\text{Tb}(\text{O}_2\text{CPh})_3(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})\}_n$ and $\{\text{Tb}_2(\text{O}_2\text{CPh})_6(4,4'\text{-bipy})\}_n$," *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.*, vol. 3, no. 2, pp. 134–137, 2001.
- [29] A. de Bettencourt-Dias and S. Viswanathan, "Nitro-functionalization and luminescence quantum yield of Eu(III) and Tb(III) benzoic acid complexes.," *Dalt. Trans.*, no. 34, pp. 4093–4103, 2006.
- [30] G. B. Deacon, S. Hein, P. C. Junk, T. Ju, and D. R. Turner, "Structural variations in rare earth benzoate complexes Part II. Yttrium and terbium," *CrystEngComm*, vol. 9, pp. 1110–1123, 2007.
- [31] A. R. Ramya, M. L. P. Reddy, A. H. Cowley, and K. V Vasudevan, "Synthesis, Crystal Structure, and Photoluminescence of Homodinuclear Lanthanide 4-(Dibenzylamino)benzoate Complexes," *Inorg. Chem.*, vol. 49, no. 5, pp. 2407–2415, 2010.
- [32] M. Hilder, P. C. Junk, U. H. Kynast, and M. M. Lezhnina, "Spectroscopic properties of lanthanoid benzene carboxylates in the solid state: Part 1," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 202, no. 1, pp. 10–20, 2009.

- [33] B. S. Panigrahi, "Synergistic fluorescence enhancement of Tb with aromatic monocarboxylic acids and TOPO – Triton X-100: role of Triton X-100 in synergism," *Spectrochim. Acta part A*, vol. 56, pp. 1337 – 1344, 2000.
- [34] A. de Bettencourt-Dias and S. Viswanathan, "Luminescent Ln 3 + nitrobenzoato complexes: first examples of sensitization of green and red emission," *Chem. Commun.*, vol. 1, pp. 1024–1025, 2004.
- [35] S. Viswanathan and A. de Bettencourt-Dias, "2-Chloro-5-nitrobenzoato complexes of Eu (III) and Tb (III) – A 1D coordination polymer and enhanced solution luminescence," *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 9, pp. 444–448, 2006.
- [36] S. Sivakumar, M. L. P. Reddy, A. H. Cowley, and R. R. Butorac, "Lanthanide-Based Coordination Polymers Assembled from Derivatives of 3,5-Dihydroxy Benzoates: Syntheses, Crystal Structures, and Photophysical Properties," *Inorg. Chem.*, vol. 50, pp. 4882–4891, 2011.
- [37] J. R. Reshmi, S. Biju, and M. L. P. Reddy, "3, 4, 5-Trisbenzyloxy benzoic acid as a new photo-sensitizer for Tb³⁺ ion," *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 10, pp. 1091–1094, 2007.
- [38] M. Latva, H. Takalob, V.-M. Mikkala, C. Matutescu, J. C. Rodriguez-Ubis, and J. Kankare, "Correlation between the lowest triplet state level of the ligand and lanthanide (III) luminescence quantum yield," *J. Lumin.*, vol. 75, pp. 149–169, 1997.
- [39] M. L. P. Reddy, S. Sivakumar, A. H. Cowley, and K. V Vasudevan, "Synthesis and crystal structures of lanthanide 4-benzyloxy benzoates: Influence of electron-withdrawing and electron-donating groups on luminescent properties," *Dalt. Trans.*, vol. 39, no. 3, pp. 776–786, 2010.
- [40] J. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. a Scheidt, S. T. Nguyen, and J. T. Hupp, "Metal-organic framework materials as catalysts.," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, no. 5, pp. 1450–1459, 2009.

- [41] B. F. Hoskins and R. Robson, "Design and Construction of a New Class of Scaffolding-like Materials Comprising Infinite Polymeric Frameworks of 3D-Linked Molecular Rods. A Reappraisal of the $\text{Zn}(\text{CN})_2$ and $\text{Cd}(\text{CN})_2$ Structures and the Synthesis and Structure of the Diamond-Related frameworks $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Cu}^{\text{I}}\text{Zn}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$ and $\text{Cu}^{\text{I}}[4,4',4'',4'''\text{-tetracyanotetraphenylmethane}]\text{BF}_4 \cdot x\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 112, pp. 1546–1554, 1990.
- [42] A. Corma, H. García, and F. X. Llabrés i Xamena, "Engineering metal organic frameworks for heterogeneous catalysis.," *Chem. Rev.*, vol. 110, no. 8, pp. 4606–4655, 2010.
- [43] M. Fujita, Y. J. Kwon, S. Washizu, and K. Ogura, "Preparation, Clathration Ability, and Catalysis of a Two-Dimensional Square Network Material Composed of Cadmium(II) and 4,4'-Bipyridine," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 116, no. 3, pp. 1151–1152, 1994.
- [44] L. Alaerts, E. Séguin, H. Poelman, F. Thibault-Starzyk, P. A. Jacobs, and D. E. De Vos, "Probing the Lewis acidity and catalytic activity of the metal-organic framework $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$ (BTC=benzene-1,3,5-tricarboxylate).," *Chem. Eur. J.*, vol. 12, no. 28, pp. 7353–63, 2006.
- [45] K. Schlichte, T. Kratzke, and S. Kaskel, "Improved synthesis, thermal stability and catalytic properties of the metal-organic framework compound $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 73, no. 1–2, pp. 81–88, 2004.
- [46] S. Horike, M. Dinca, K. Tamaki, and J. R. Long, "Size-selective Lewis acid catalysis in a microporous metal-organic framework with exposed Mn^{2+} coordination sites.," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 18, pp. 5854–5855, 2008.
- [47] S. Hasegawa, S. Horike, R. Matsuda, S. Furukawa, K. Mochizuki, Y. Kinoshita, and S. Kitagawa, "Three-dimensional porous coordination polymer functionalized with amide groups based on tridentate ligand: selective sorption and catalysis.," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, no. 9, pp. 2607–2614, 2007.

- [48] N. V. Maksimchuk, M.N.Timofeeva, M. . S. Melgunov, A. N. Shmakov, Y. A. Chesalov, D. N. Dybtsev, V. P. Fedin, and O. A. Kholdeeva, "Heterogeneous selective oxidation catalysts based on coordination polymer MIL-101 and transition metal-substituted polyoxometalates," *J. Catal.*, vol. 257, no. 2, pp. 315–323, 2008.
- [49] E. Gutiérrez, M. Iglesias, M. A. Monge, N. Snejko, B. Gomez-Lor, and C. Ruiz-Valero, " $\text{In}_2(\text{OH})_3(\text{BDC})_{1.5}$ (BDC= 1,4-benzenedicarboxylate): An In(III) Supramolecular 3D Framework with Catalytic Activity," *Inorg. Chem.*, vol. 41, no. 9, pp. 2429–2432, 2002.
- [50] J. Seo, D. Whang, H. Lee, S. Jun, J. Oh, Y. Jeon, and K. Kim, "A homochiral metal-organic porous material for enantioselective separation and catalysis," *Nature*, vol. 404, no. 6781, pp. 982–986, 2000.
- [51] J. W. Han and C. L. Hill, "A coordination network that catalyzes O_2 -based oxidations.," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, no. 49, pp. 15094–15095, 2007.
- [52] M. Mukherjee, R. Sen, S. Koner, D. K. Hazra, and M. Helliwell, "Heterogeneous Catalytic Epoxidation of Olefins Over Hydrothermally Synthesized Lanthanide Containing Framework Compounds," *Eur. J. Inorg. Chem.*, pp. 241–248, 2011.
- [53] P. Silva, F. Vieira, A. C. Gomes, D. Ananias, J. a Fernandes, S. M. Bruno, R. Soares, A. a Valente, J. Rocha, and F. a A. Paz, "Thermal transformation of a layered multifunctional network into a metal-organic framework based on a polymeric organic linker.," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, no. 38, pp. 15120–15138, 2011.
- [54] B. V Nonius, "Enraf-Nonius COLLECT." Delft, Netherlands.
- [55] Z. Otwinowski and W. Minor, "HKL Denzo and Scalepack .In methods in enzymology, 276 edited by C.W. Carter, Jt & R.M.Sweet pp 307-326." C.W. Carter, Jt & R.M.Sweet, New York, 1997.
- [56] G. Sheldrick, "SHELXS-97. Program for Crystal Structure Resolution. Univ. of Göttingen." Göttingen, Germany, 1997.

- [57] G. Sheldrick, "SHELXS-97. Program for Crystal Structures Analysis. Univ. of Göttingen." Göttingen, Germany, 1997.
- [58] S. Alves Júnior, C. de M. Donega, and G. F. de Sá, "Synthesis, luminescence and quantum yield of Eu (III) mixed complexes with 4,4,4-trifluoro-1-phenyl-1,3-butanedione and 1,10-phenanthroline-N-oxide," *J. Alloys Compd.*, vol. 250, p. 422, 1997.
- [59] E. J. Nassar and O. A. Serra, "Troca iônica no estado sólido de európio³⁺ em zeólita Y: Influência do tempo de reação," *Quim. Nova*, vol. 21, no. 2, pp. 121–124, 1998.
- [60] G. Zhang, G. Yang, and Jin S. Ma, "Hydrothermal Syntheses and Characterization of Novel 3D Open-Framework and 2D Grid Lanthanide Fumarates: $\text{Ln}_2(\text{fum})_3(\text{H}_2\text{fum})(\text{H}_2\text{O})_2$ (Ln = Ce or Nd), $[\text{Sm}_2(\text{fum})_3(\text{H}_2\text{O})_4](\text{H}_2\text{O})_3$, and $[\text{Yb}_2(\text{fum})_3(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$," *Cryst. Growth Des.*, vol. 6, no. 4, pp. 933–939, 2006.
- [61] B. D. Chandler, D. T. Cramb, and G. K. H. Shimizu, "Microporous metal-organic frameworks formed in a stepwise manner from luminescent building blocks," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, no. 32, pp. 10403–10412, 2006.
- [62] J. G. Bünzli and G. R. Choppin, *Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Science Theory and Practice*. Amsterdam: Elsevier B.V., 1989, p. 238.
- [63] J.-H. Liao, T.-J. Lee, and C.-T. Su, "Synthesis and characterization of a porous coordination polymer, $\text{Zn}_5(\text{OH})_4(\text{BDC})_3 \cdot 2\text{DMF}$ (DMF=N,N-dimethylformamide)," *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 9, no. 2, pp. 201–204, 2006.
- [64] E.B. Cole, A.B. Bocarsly, Photochemical, electrochemical, and photoelectrochemical reduction of carbon dioxide, in: M. Aresta (Ed), Carbon dioxide as chemical feedstock, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2010, pp. 291–316.
- [65] J. C. Trombe, J. F. Petit, and A. Gleizes, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, vol. 28, no. 3–4, pp. 669–681, 1991.

- [66] O. Z. Yessilel, H. Erer, M. Odabaşoğlu, and O. Büyükgüngör, “A novel copper(II)–hydrogen oxalate coordination polymer showing a new coordination mode,” *J. Inorg. Organomet. Polym.*, vol. 20, p. 78, 2010.
- [67] M. Dan and C. N. R. Rao, “An open-framework cobalt oxalato-squarate containing a ligated amine,” *Solid State Sci.*, vol. 5, no. 4, pp. 615–620, 2003.
- [68] U. Heinl and R. Mattes, “Oxalato- and squarato-bridged threedimensional networks: The crystal structures of $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_8 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ and $\text{K}[\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,” *Z. Anorg. Allg. Chem.*, vol. 627, pp. 2173–2177, 2001.
- [69] P. M. T. Piggot, L. A. Hall, A. J. P. White, and D. J. Williams, “Synthesis of ruthenium(II) monosubstituted squarates: 1. Procedural considerations,” *Inorganica Chim. Acta*, vol. 357, no. 1, pp. 250–258, 2004.
- [70] J. Y. Lu, J. Macias, J. Lu, and J. E. Cmaidalka, “An Unforeseen Chemical Rearrangement of Pyridinecarboxylate to Oxalate under Hydrothermal Conditions Afforded the First Oxalato and Isonicotinato Mixed-Ligand Guest-Inclusion Coordination Polymer,” *Cryst. Growth Des.*, vol. 2, no. 6, pp. 485–487, 2002.
- [71] J. Cheng, S. Zheng, and G. Yang, “Diversity of crystal structure with different lanthanide ions involving in situ oxidation-hydrolysis reaction,” *Dalt. Trans.*, no. 36, pp. 4059–4066, 2007.
- [72] B. Li, W. Gu, L.-Z. Zhang, J. Qu, Z.-P. Ma, X. Liu, and D.-Z. Liao, “[$\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{pyzc})_2(\text{H}_2\text{O})_2$] $_n$ [$\text{Ln} = \text{Pr}(1), \text{Er}(2)$]: novel two-dimensional lanthanide coordination polymers with 2-pyrazinecarboxylate and oxalate,” *Inorg. Chem.*, vol. 45, no. 26, pp. 10425–10427, 2006.
- [73] L.-Z. Zhang, W. Gu, B. Li, X. Liu, and D.-Z. Liao, “[$\{\text{Nd}_4(\text{ox})_4(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2\} \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$: a porous 3D lanthanide-based coordination polymer with a special luminescent property,” *Inorg. Chem.*, vol. 46, no. 3, pp. 622–624, 2007.

- [74] X. Gu and D. Xue, "Incorporating Metal Clusters into Three-Dimensional Ln(III)–Cu(I) Coordination Frameworks through Linear Ligands," *Cryst. Growth Des.*, vol. 7, no. 9, pp. 1726–1732, 2007.
- [75] Z.-P. Deng, W. Kang, L.-H. Huo, H. Zhao, and S. Gao, "Rare-earth organic frameworks involving three types of architecture tuned by the lanthanide contraction effect: hydrothermal syntheses, structures and luminescence.," *Dalton Trans.*, vol. 39, no. 27, pp. 6276–6284, 2010.
- [76] J. Cepeda, R. Balda, G. Beobide, O. Castillo, J. Fernández, A. Luque, S. Pérez-Yáñez, P. Román, and D. Vallejo-Sánchez, "Lanthanide(III)/pyrimidine-4,6-dicarboxylate/oxalate extended frameworks: a detailed study based on the lanthanide contraction and temperature effects.," *Inorg. Chem.*, vol. 50, no. 17, pp. 8437–8451, 2011.
- [77] R.-Q. Zhong, R.-Q. Zou, D. S. Pandey, T. Kiyobayashi, and Q. Xu, "A novel 3D microporous metal-organic framework of cadmium (II) oxalate with diamondoid network," *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 11, pp. 951–953, 2008.
- [78] J.-Y. Zhang, Q. Yue, Q.-X. Jia, A.-L. Cheng, and E.-Q. Gao, "Syntheses, structures and luminescence properties of cadmium(II) coordination polymers with in situ formed oxalate and bis(chelating) bridging ligands," *CrystEngComm*, vol. 10, no. 10, p. 1443–1449, 2008.
- [79] J. Zhang, Y. Ma, A.-L. Cheng, Q. Yue, Q. Sun, and E.-Q. Gao, "A manganese(II) coordination polymer with mixed pyrimidine-2-carboxylate and oxalate bridges: synthesis, structure, and magnetism.," *Dalt. Trans.*, no. 15, pp. 2061–2066, 2008.
- [80] K. Knope and C. Cahill, "Hydrothermal synthesis of a novel uranium oxalate/glycolate via in-situ ligand formation," *Inorg. Chem.*, vol. 46, no. 16, pp. 6607–6612, 2007.
- [81] J. Ma, X. Huang, R. Wei, L. Zhou, and W. Liu, "Hydrothermal synthesis and crystal structures of two lanthanide coordination polymers with novel tetradentate-coordinated perchlorates," *Inorganica Chim. Acta*, vol. 362, no. 10, pp. 3440–3446, 2009.

- [82] O. R. Evans and W. Lin, "Synthesis of Zinc Oxalate Coordination Polymers via Unprecedented Oxidative Coupling of Methanol to Oxalic Acid," *Cryst. Growth Des.*, vol. 1, no. 1, pp. 9–11, 2001.
- [83] W. J. Evans, C. A. Seibel, and J. W. Ziller, "Organosamarium-Mediated Transformations of CO₂ and COS: Monoinsertion and Disproportionation Reactions and the Reductive Coupling of CO₂ to [O₂CCO₂]²⁻," *Inorg. Chem.*, vol. 37, no. 4, pp. 770–776, 1998.
- [84] L. J. Farrugia, S. Lopinski, P. A. Lovatt, and R. D. Peacock, "Fixing Carbon Dioxide with Copper: Crystal Structure of [LCu(μ-C₂O₄)CuL][Ph₄B]2 (L = N,N',N'' Triallyl-1,4,7-triazacyclononane)," *Inorg. Chem.*, vol. 40, no. 3, pp. 558–559, 2001.
- [85] D. M. Y. B. Adams, I. A. Kahwa, and J. T. Magueb, "One-pot atmospheric carbon dioxide fixation and 'nitric acid' inclusion in the cylindrical micro-pores of the resulting lanthanides (III) oxalates," *New J. Chem.*, pp. 919–921, 1998.
- [86] D. Min and S. W. Lee, "Terbium-oxalate-pyridinedicarboxylate coordination polymers suggesting the reductive coupling of carbon dioxide (CO₂) to oxalate (C₂O₄²⁻): [Tb(3,5-PDC)₂(H₂O)₄(C₂O₄)]·2H₂O and [Tb(2,4-PDC)(H₂O)(C₂O₄)_{0.5}] (PDC= pyridinedicarboxylate)," *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 5, pp. 978–983, 2002.
- [87] H. S. Huh and S. W. Lee, "Lanthanide-Oxalate Coordination Polymers Formed by Reductive Coupling of Carbon Dioxide to Oxalate: [Ln₂(3,5-pdc)₂(C₂O₄)(H₂O)₄]·2H₂O (Ln = Eu, Sm, Ho, Dy; pdc = Pyridinedicarboxylate)," *Bull. Korean Chem. Soc.*, vol. 27, no. 11, p. 1839–1843, 2006.
- [88] X.-W. Wang, X. Li, J.-Z. Chen, G. Zheng, and H.-L. Hong, "Novel (3,4)- and (4,5)-Connected Lanthanide Metal–Organic Frameworks," *Eur. J. Inorg. Chem.*, pp. 98–105, 2008.
- [89] J. Yang, N. Lu, G. Zhang, L. Cheng, and S. Gou, "first hybrid organic–inorganic frameworks based on lanthanide (III) sulfate chains, in situ generated oxalate and

- organic pillars of 1, 4-piperazinediacetic acid,” *Polyhedron*, vol. 27, no. 9–10, pp. 2119–2126, 2008.
- [90] X. Zhu, S. Gao, Y. Li, H. Yang, G. Li, B. Xu, and R. Cao, “Syntheses, structures and photoluminescence of a series of lanthanide-organic frameworks involving in situ ligand formation,” *J. Solid State Chem.*, vol. 182, no. 3, pp. 421–427, 2009.
- [91] D.-Y. Ma, H.-P. Zeng, Y.-W. Li, and J. Li, “An unprecedented two-dimensional Eu(III) coordination polymer $\text{Eu}(\text{OOC}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO})(\text{OOC}-\text{COO})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ formed by in situ reaction of fumaric acid and isonicotinic acid: Crystal structure and luminescent properties,” *Solid State Sci.*, vol. 11, no. 6, pp. 1065–1070, 2009.
- [92] F. A. A. Paz, R. A. S. Ferreira, and P. C. R. Soares-santos, “Photoluminescent Lanthanide-organic Bilayer Networks with 2,3-Pyrazinedicarboxylate and oxalate,” *Inorg. Chem.*, vol. 49, pp. 3428–3440, 2010.
- [93] Y. Huang, B. Yan, and M. Shao, “In-situ carboxylation and synthesis of two novel Sm(III) coordination polymers assembled from 5-hydroxyisophthalate and nitrate, chloride in hydrothermal reaction,” *J. Solid State Chem.*, vol. 181, no. 11, pp. 2935–2940, 2008.
- [94] S. Mohapatra, S. Vayasmudri, G. Mostafa, and T. K. Maji, “Lanthanide (LaIII/HoIII)-oxalate open framework materials formed by in situ ligand synthesis,” *J. Mol. Struct.*, vol. 932, no. 1–3, pp. 123–128, 2009.
- [95] J. Y. Lu and A. M. Babb, “A Simultaneous Reduction, Substitution, and Self-Assembly Reaction under Hydrothermal Conditions Afforded the First Diiodopyridine Copper(I) Coordination Polymer,” *Inorg. Chem.*, vol. 41, no. 6, pp. 1339–1341, 2002.
- [96] J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 4th edition. New York: John Wiley & Sons, 1992, pp. 592–593; 627–630; 711–712; 759–762; 886–888; 1039–1041.

- [97] A. M. Spokoyny, D. Kim, A. Sumrein, and C. a Mirkin, "Infinite coordination polymer nano- and microparticle structures.," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, no. 5, pp. 1218–1227, 2009.
- [98] F. Nowrouzi, A. N. Thadani, and R. A. Batey, "Allylation and crotylation of ketones and aldehydes using potassium organotrifluoroborate salts under Lewis acid and montmorillonite K10 catalyzed conditions.," *Org. Lett.*, vol. 11, no. 12, pp. 2631–2634, 2009.
- [99] S. Sivakumar, M. L. P. Reddy, A. H. Cowley, and K. V Vasudevan, "Synthesis and crystal structures of lanthanide 4-benzyloxy benzoates: Influence of electron-withdrawing and electron-donating groups on luminescent properties," *Dalt. Trans.*, vol. 39, pp. 776–786, 2010.
- [100] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*, Sixth edit. New Jersey: John Wiley & Sons, 2009.
- [101] K. Binnemans and C. Gorller-Walrand, "Application of the Eu³⁺ ion for site symmetry determination," *J. Rare Earths*, vol. 14, no. 3, pp. 173–180, 1996.
- [102] G. Vicentini, L. Zinner, J. Zukerman-Schpector, and K. Zinner, "Luminescence and structure of europium compounds," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 196, no. 1, pp. 353–382, 2000.
- [103] A.-J. Zhang, Y.-W. Wang, W. Dou, M. Dong, Y.-L. Zhang, Y. Tang, W.-S. Liu, and Y. Peng, "Synthesis, crystal structures, luminescent and magnetic properties of homodinuclear lanthanide complexes with a flexible tripodal carboxylate ligand.," *Dalton Trans.*, vol. 40, no. 12, pp. 2844–2851, 2011.
- [104] Y. Zhou, M. Chen, S. Guo, J. Xu, G. Gao, Q. Kong, G. He, J. Li, Y. Ma, and Y. Guo, "Photoluminescence properties of dinuclear lanthanide complexes in visible and near-infrared region," *J. Rare Earths*, vol. 28, no. 5, pp. 660–665, 2010.
- [105] J. G. Bünzli and G. R. Choppin, *Lanthanides Probes in Life, Chemical and Earth Science Theory and Practice*. Amsterdam: Elsevier B.V., 1989.

- [106] S. Viswanathan and A. De Bettencourt-dias, "Eu (III) and Tb (III) Luminescence Sensitized by Thiophenyl-Derivatized Nitrobenzoato Antennas," *Inorg. Chem.*, vol. 45, no. 25, pp. 10138–10146, 2006.
- [107] M. Shi, F. Li, T. Yi, D. Zhang, H. Hu, and C. Huang, "Tuning the Triplet Energy Levels of Pyrazolone Ligands to Match the 5D_0 Level of Europium (III)," *Inorg. Chem.*, vol. 44, no. 24, pp. 8929–8936, 2005.
- [108] R. M. Silverstein and F. X. Webster, *Identificação Espectroscópica de Compostos Orgânicos*, Sexta ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora, 2000.
- [109] R. M. Supkowski and W. D. Horrocks, "On the determination of the number of water molecules, q, coordinated to europium (III) ions in solution from luminescence decay lifetimes," *Inorganica Chim. Acta*, vol. 340, pp. 44–48, 2002.
- [110] A. Beeby, I. M. Clarkson, R. S. Dickins, S. Faulkner, D. Parker, L. Royle, A. S. de Sousa, J. a. G. Williams, and M. Woods, "Non-radiative deactivation of the excited states of europium, terbium and ytterbium complexes by proximate energy-matched OH, NH and CH oscillators: an improved luminescence method for establishing solution hydration states," *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, vol. 2, no. 3, pp. 493–504, 1999.
- [111] A. F. Kirby and F. S. Richardson "Detailed Analysis of the Optical Absorption and Emission Spectra of Eu^{3+} in the trigonal (C_3) $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ system," vol. 87, no. 14, pp. 2544–2556, 1983.
- [112] S. I. Klink, L. Grave, D. N. Reinhoudt, F. C. J. M. Van Veggel, F. A. J. Geurts, and J. W. Hofstraat, "A Systematic Study of the Photophysical Processes in Polydentate Triphenylene-Functionalized Eu^{3+} , Tb^{3+} , Nd^{3+} , Yb^{3+} , and Er^{3+} Complexes," *J. Phys. Chem. A*, vol. 104, no. 23, pp. 5457–5468, 2000.
- [113] C. Tedeschi, J. Azéma, H. Gornitzka, P. Tisnès, and C. Picard, "A solid-state study of eight-coordinate lanthanide(III) complexes ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) with 1-hydroxy-2-pyridinone," *Dalt. Trans.*, no. 9, pp. 1738–1745, 2003.

Anexos

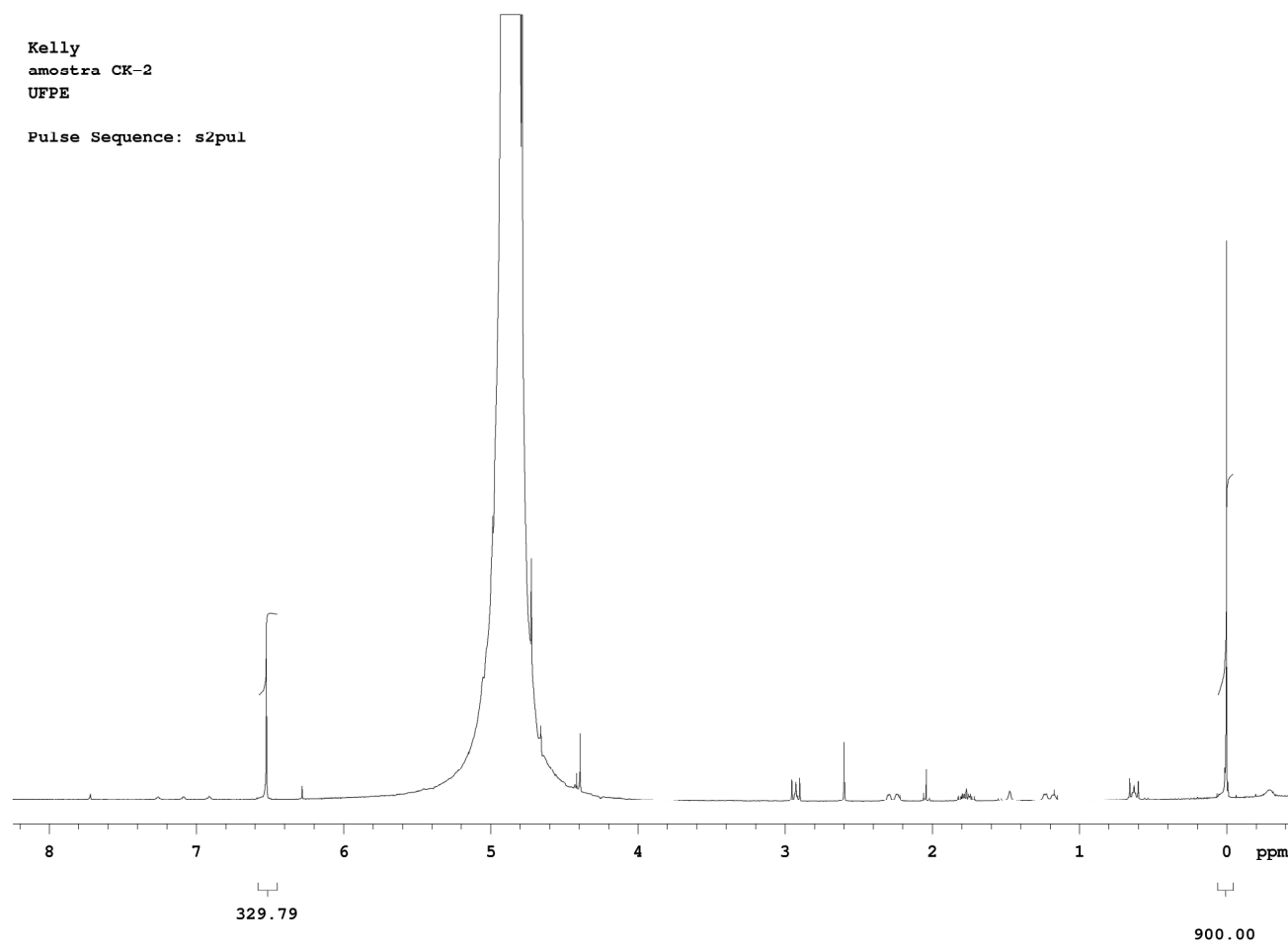


Figura A 1: Espectro de ^1H NMR da água-mãe da síntese hidrotérmica de **1BEu** (nitrato de európio e ácido fumárico) com adição de 3-(trimetilsilil)propionato-2,2,3,3,- d_4 de sódio (TSP) como padrão interno.

Kelly
amostra CK-2
UFPE

Pulse Sequence: s2pul

Solvent: D2O
Ambient temperature
File: CK-2.13C
UNITYplus-300 "UFPEu300"

Relax. delay 25.000 sec
Pulse 45.0 degrees
Acq. time 1.738 sec
Width 20000.0 Hz
1700 repetitions
OBSERVE C13, 75.4217718 MHz
DECOUPLE H1, 299.9493296 MHz
Power 36 dB
on during acquisition
off during delay
WALTZ-16 modulated
DATA PROCESSING
Line broadening 2.0 Hz
FT size 131072
Total time 12 hr, 37 min, 52 sec

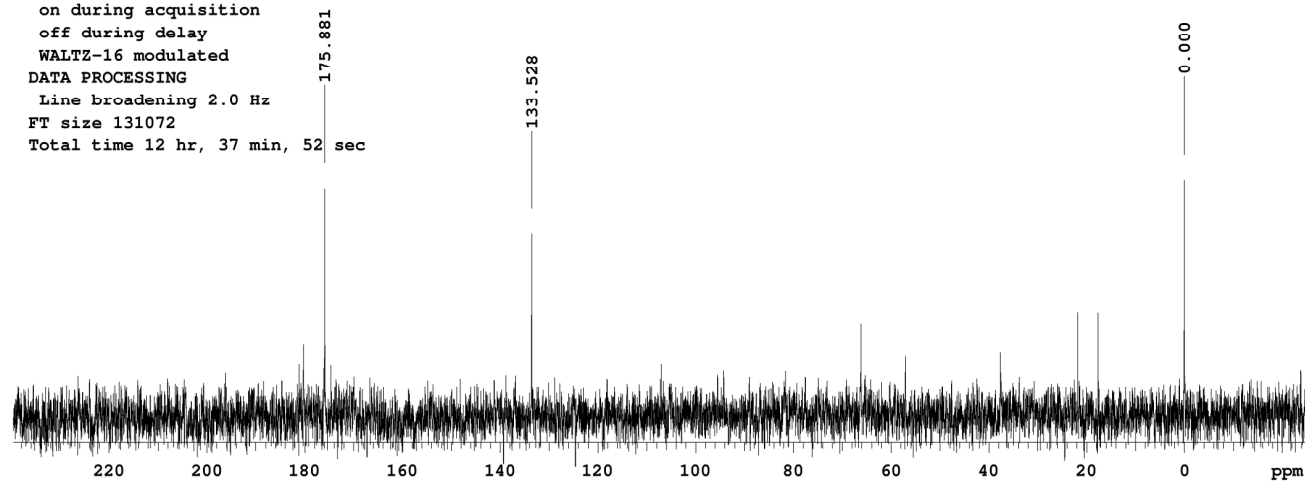


Figura A 2: Espectro de ^{13}C NMR da água-mãe da síntese hidrotérmica de **1BEu** (nitrato de európio e ácido fumárico) com adição de 3-(trimetilsilil)propionato-2,2,3,3,- d_4 de sódio (TSP) como padrão interno.

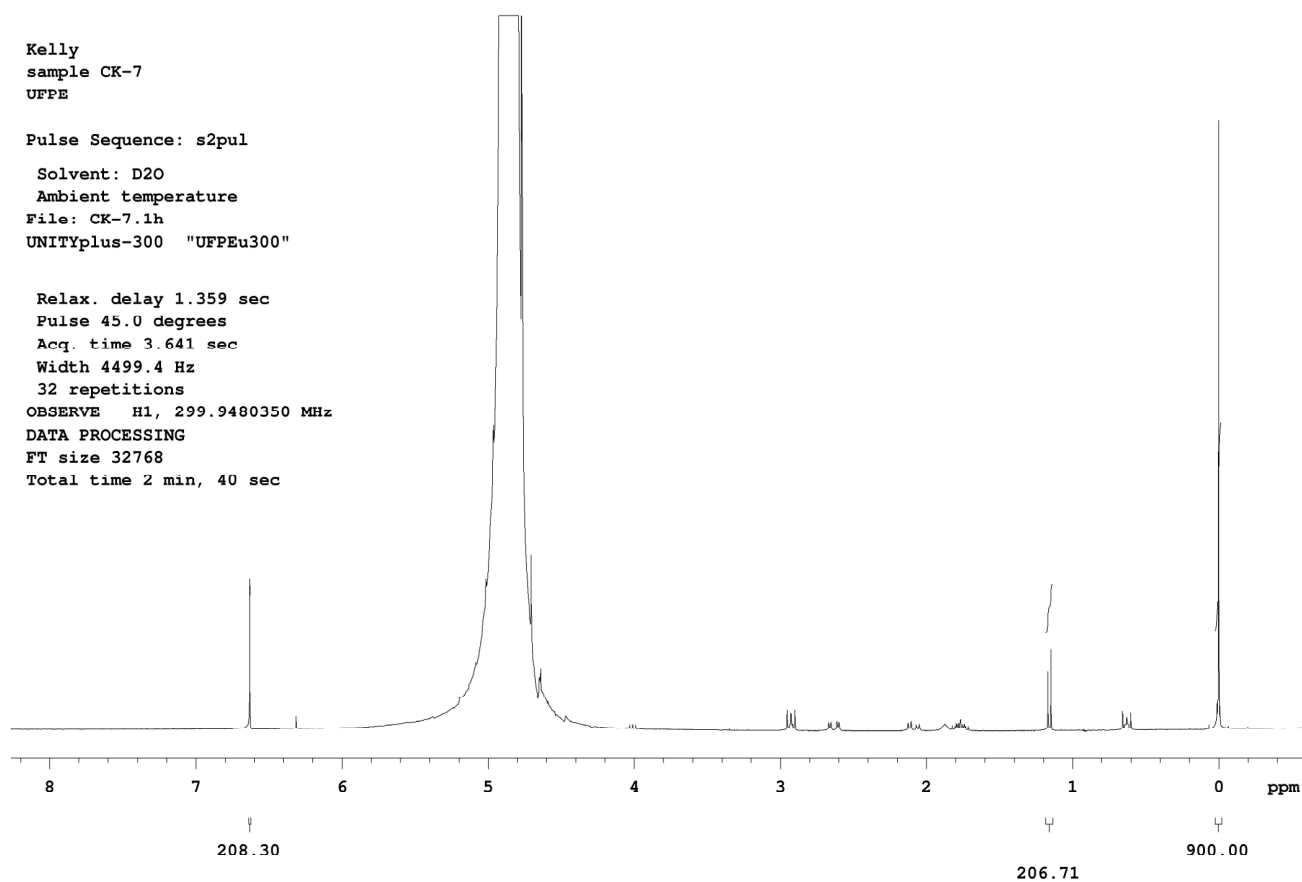


Figura A 3: Espectro de ^1H NMR da água-mãe do experimento 2 (cloreto de európio e ácido fumárico) com adição de 3-(trimetilsilil)propionato-2,2,3,3,- d_4 de sódio (TSP) como padrão interno.

Kelly

Sample CK-7

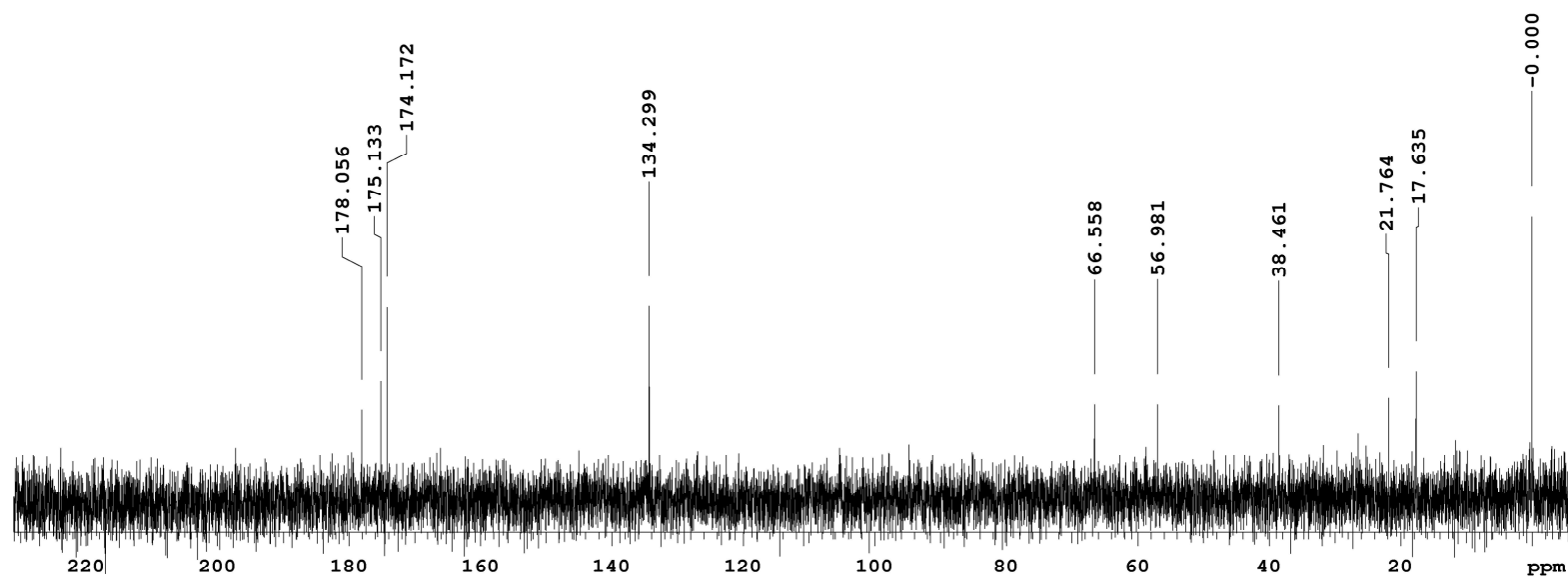


Figura A 4: Espectro de ^{13}C NMR da água-mãe do experimento 2(cloreto de európio e ácido fumárico) com adição de 3-(trimetilsilil)propionato-2,2,3,3,- d_4 de sódio (TSP) como padrão interno.

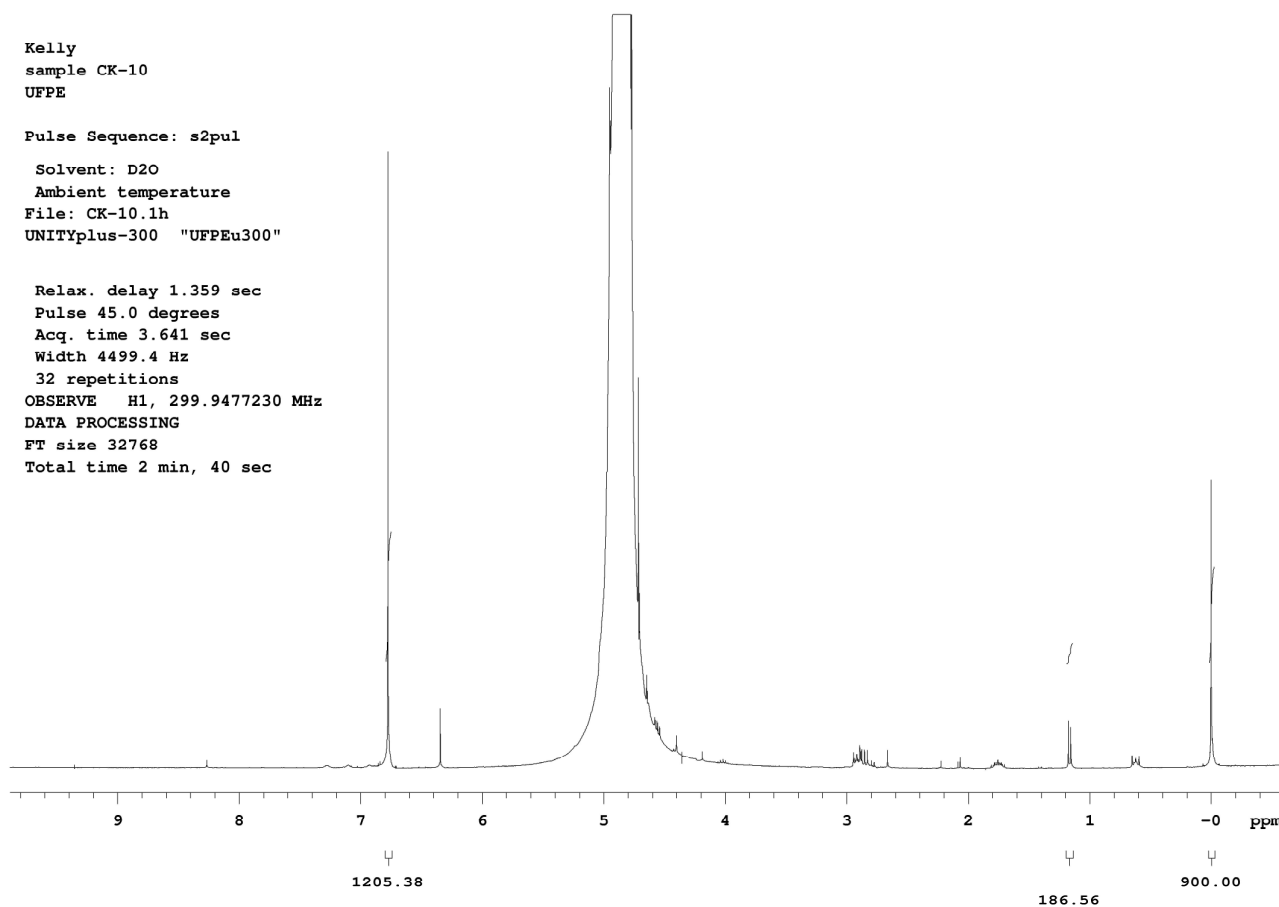


Figura A 5: Espectro de ^1H NMR da água-mãe do experimento 3 (nitrato de sódio e ácido fumárico) com adição de 3-(trimetilsilil)propionato-2,2,3,3,- d_4 de sódio (TSP) como padrão interno.

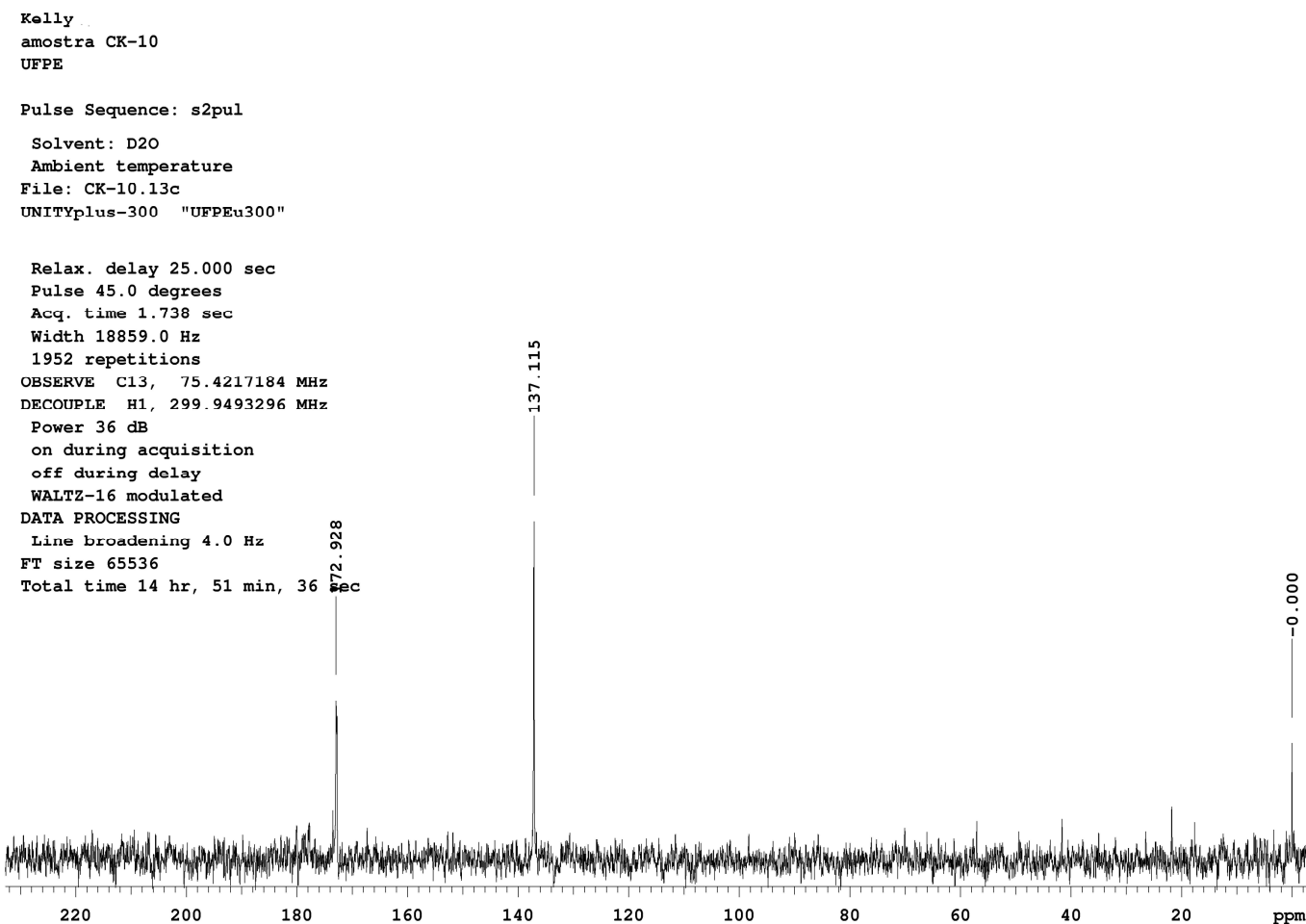


Figura A 6: Espectro de ^{13}C NMR da água-mãe do experimento 3 (nitrato de sódio e ácido fumárico) com adição de 3-(trimetilsilil)propionato-2,2,3,3- d_4 de sódio (TSP) como padrão interno.

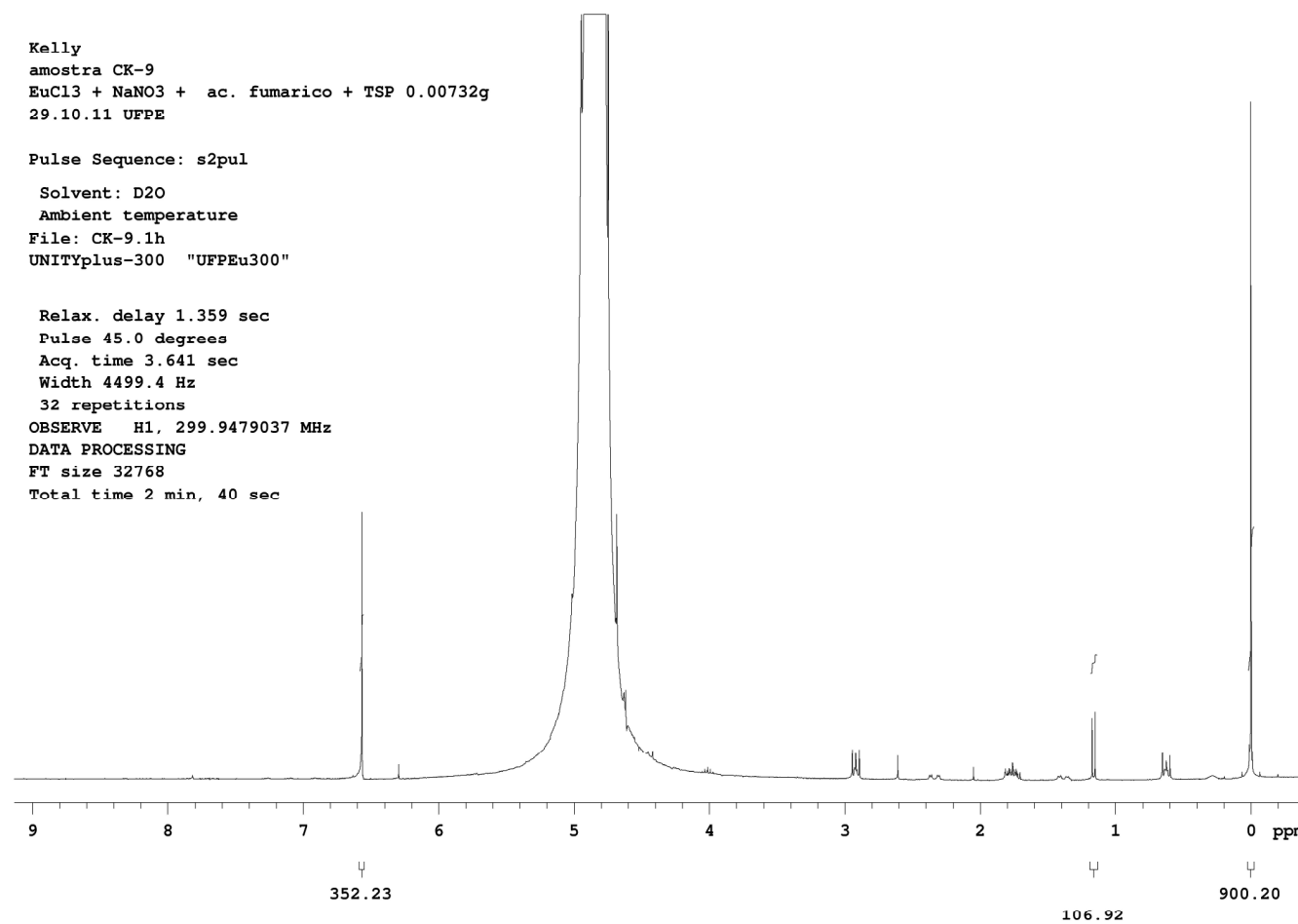


Figura A 7: Espectro de ^1H NMR da água-mãe do experimento 4 (cloreto de európio, nitrato de sódio e ácido fumárico) com adição de 3-(trimetilsilil)propionato-2,2,3,3- d_4 de sódio (TSP) como padrão interno.

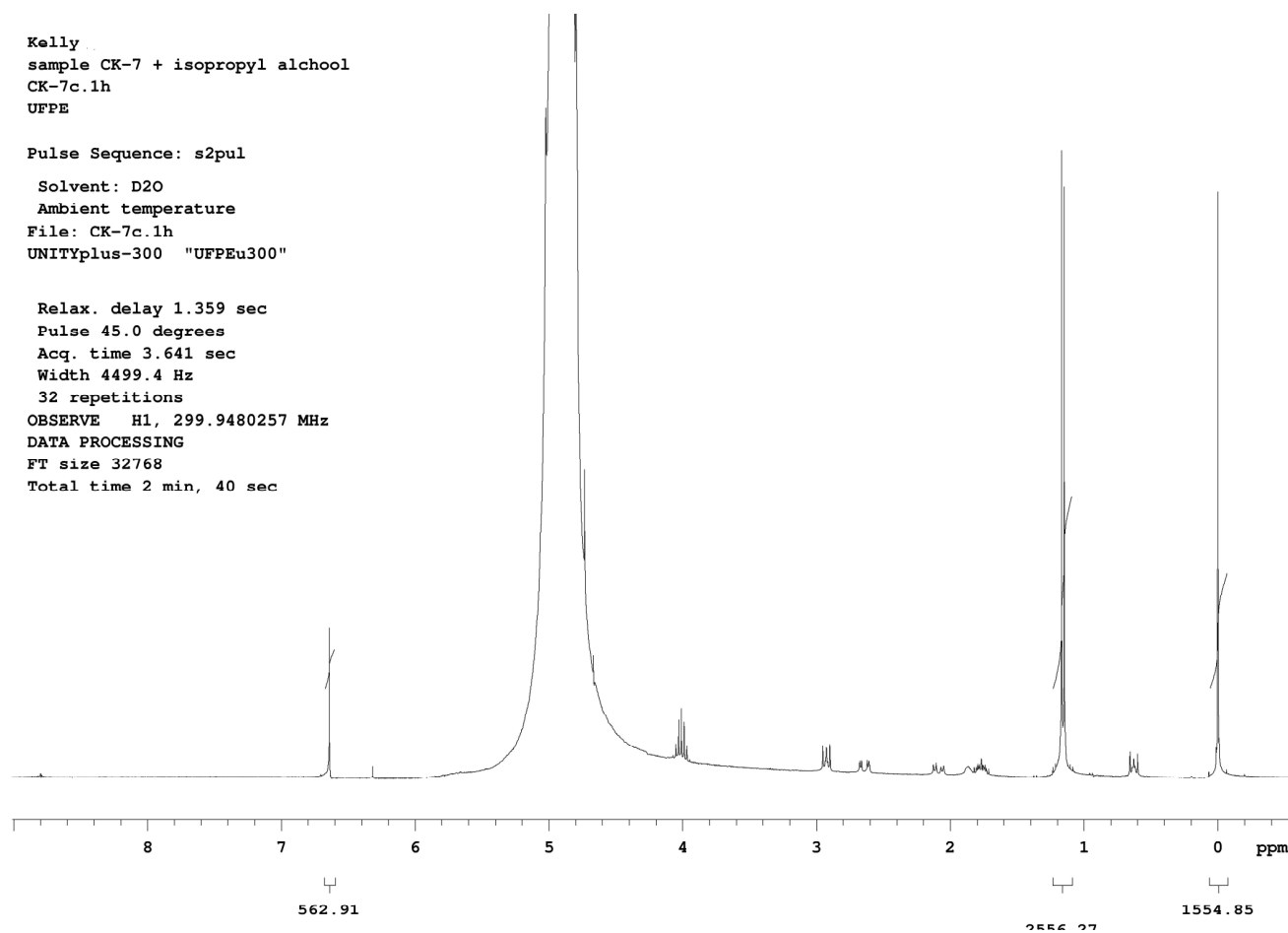


Figura A 8: Espectro de ^1H NMR da água-mãe do experimento 2 (cloreto de európio e ácido fumárico) com adição de álcool isopropílico e 3-(trimetilsilil)propionato-2,2,3,3,- d_4 de sódio (TSP) como padrão interno.

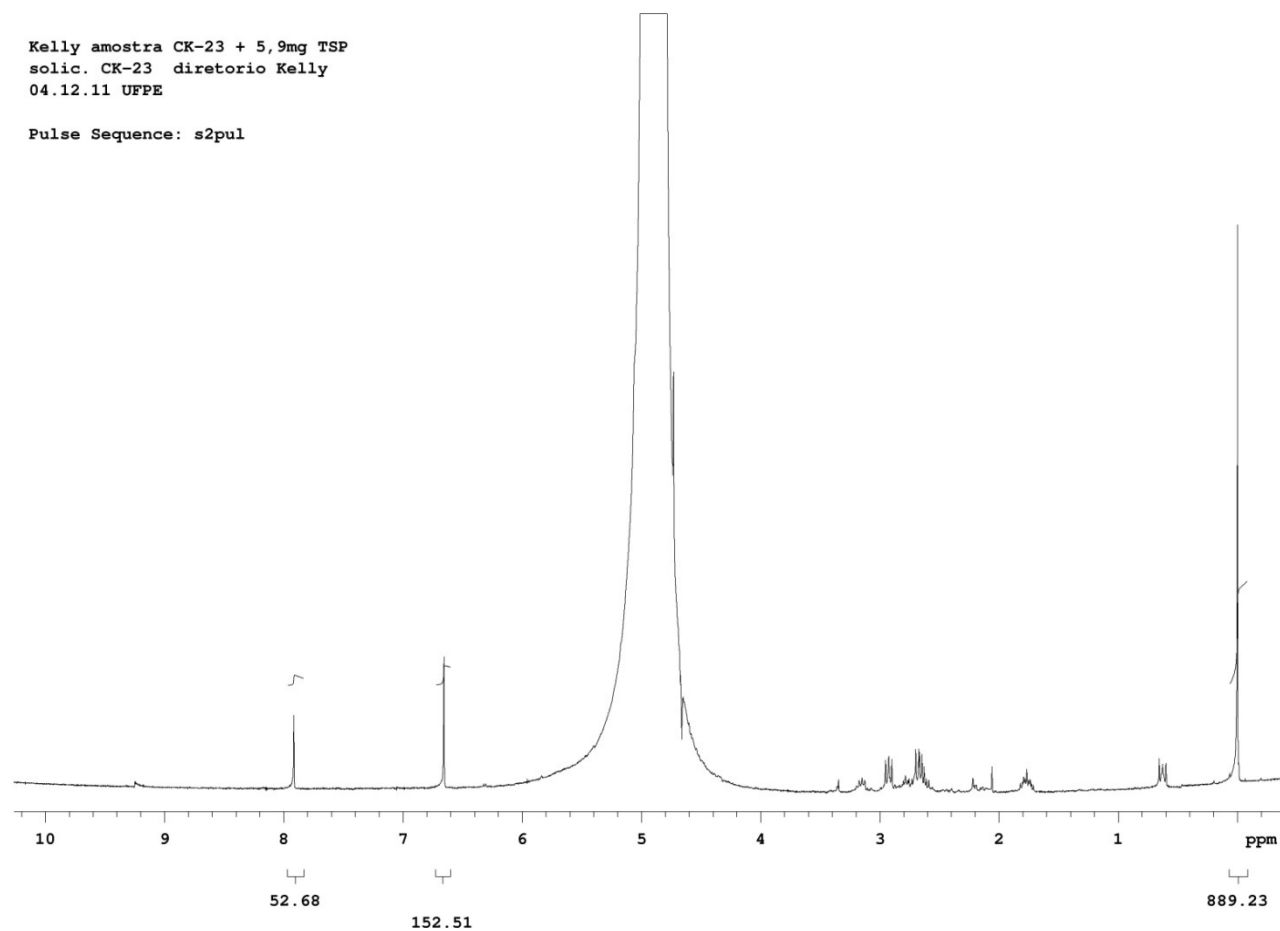


Figura A 9: Espectro de ^1H NMR da água-mãe do experimento 7 (cloreto de európio, ácido fumárico e peróxido de hidrogênio) com adição de 3-(trimetilsilil)propionato-2,2,3,3,- d_4 de sódio (TSP) como padrão interno.

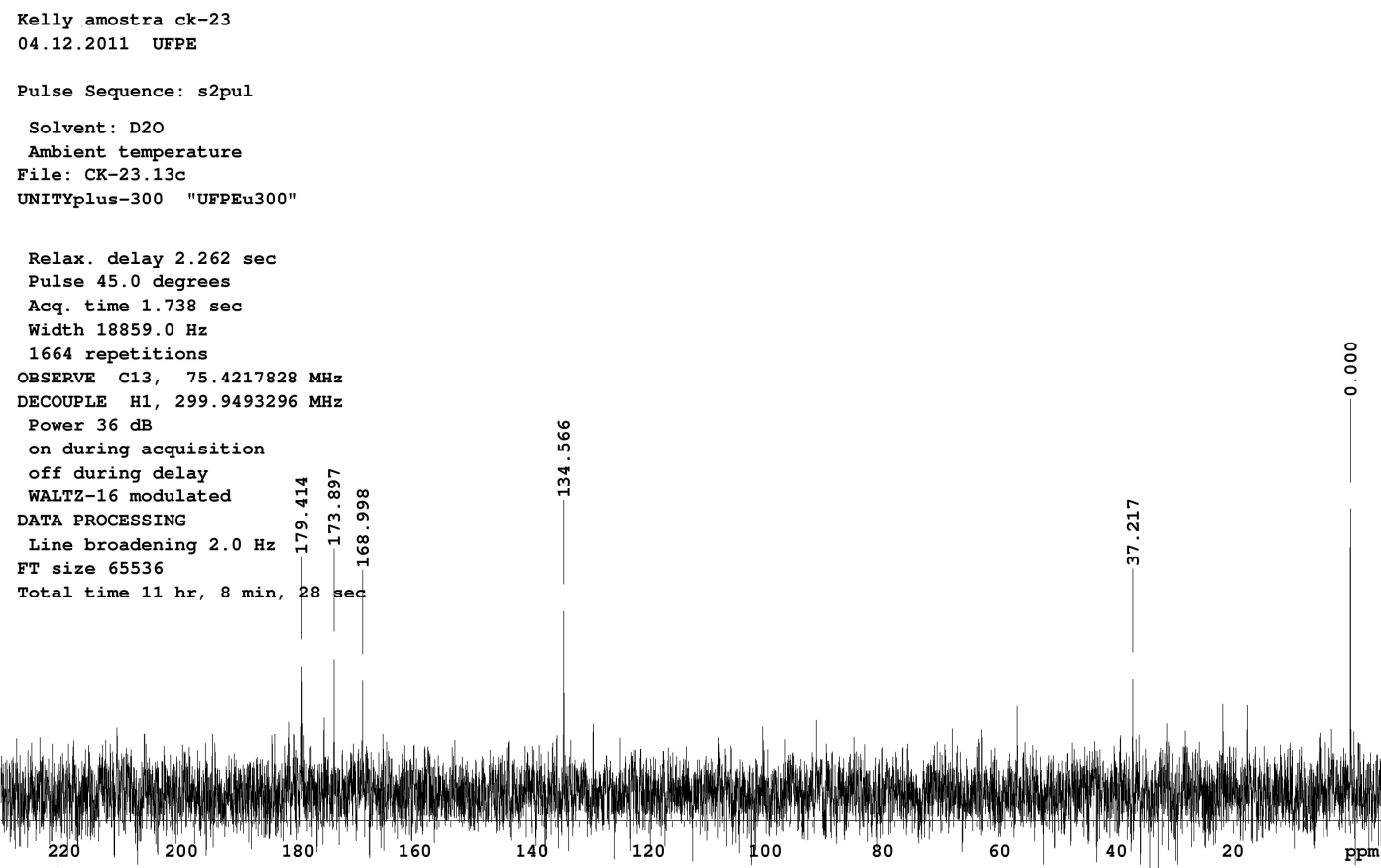


Figura A 10: Espectro de ^{13}C NMR da água-mãe do experimento 7 (cloreto de európio, ácido fumárico e peróxido de hidrogênio) com adição de 3-(trimetilsilil)propionato-2,2,3,3,- d_4 de sódio (TSP) como padrão interno.

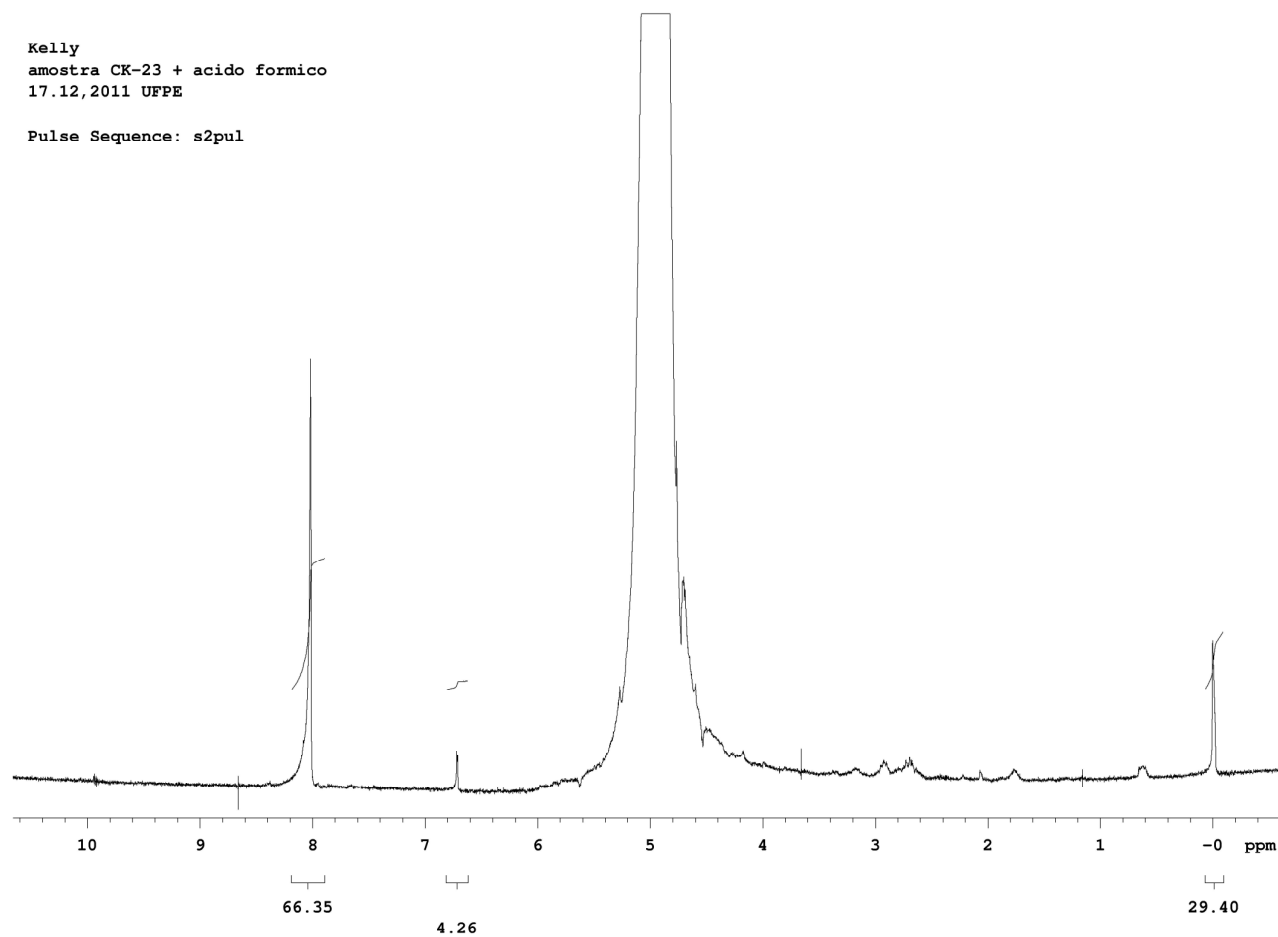


Figura A 11: Espectro de ^1H NMR da água-mãe do experimento 7 (cloreto de európio, ácido fumárico e peróxido de hidrogênio) com adição de 3-(trimetilsilil)propionato-2,2,3,3,- d_4 de sódio (TSP) como padrão interno.

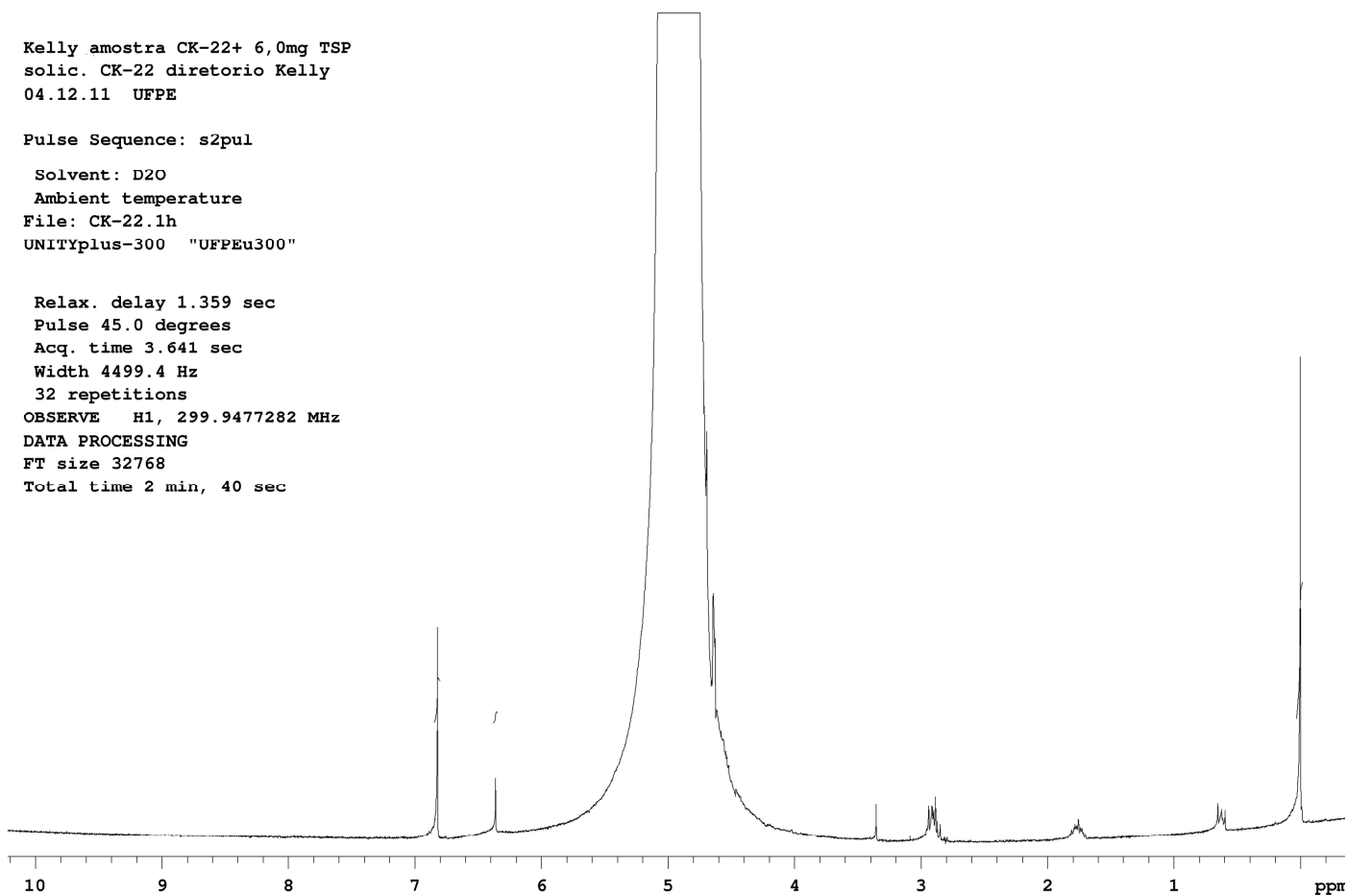


Figura A 12: Espectro de ^1H NMR da água-mãe do experimento 8 (cloreto de európio, ácido fumárico e sulfato de sódio) com adição de 3-(trimetilsilil)propionato-2,2,3,3,- d_4 de sódio (TSP) como padrão interno.

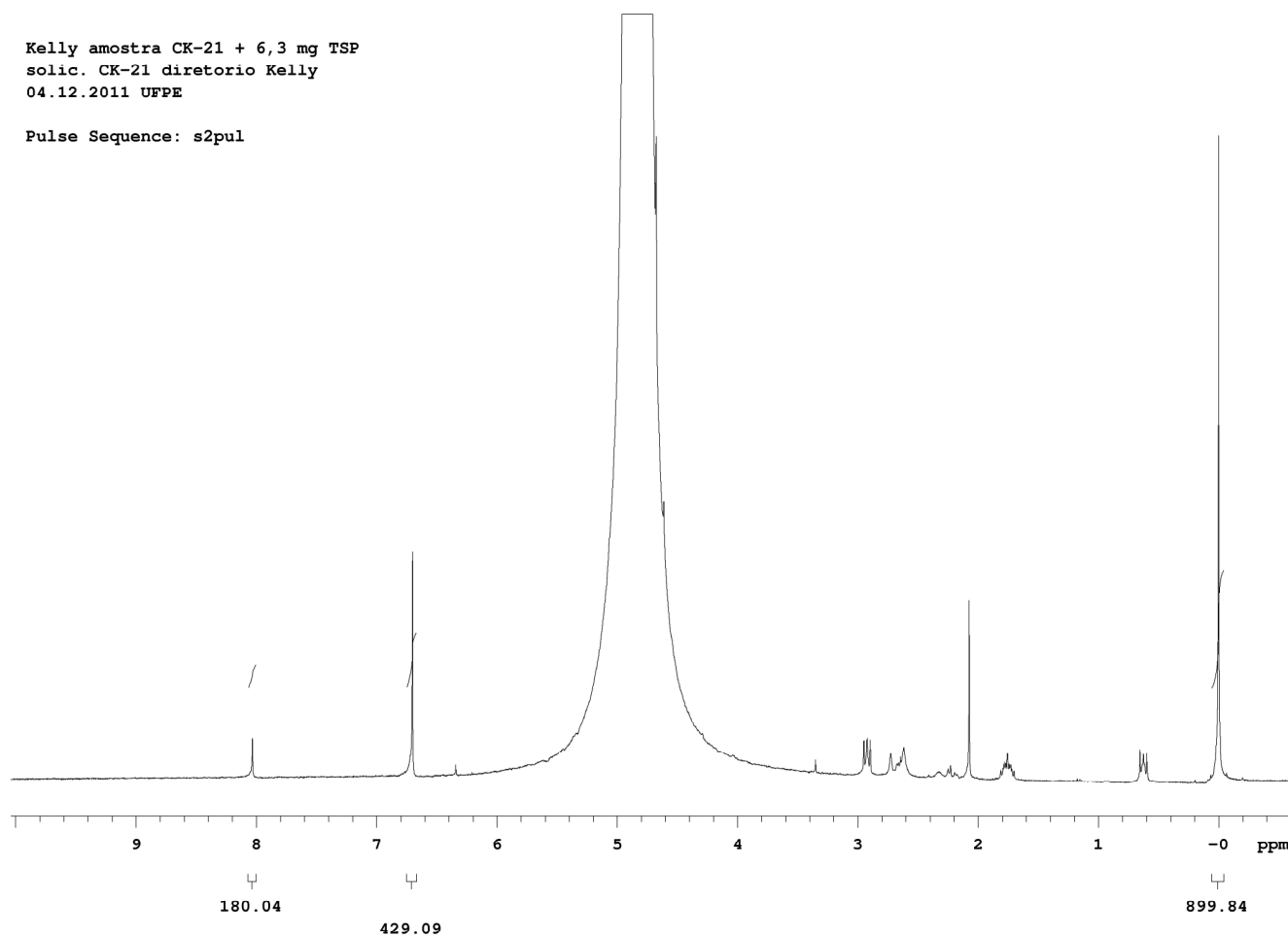


Figura A 13: Espectro de ^1H NMR da água-mãe do experimento 9 (cloreto de európio, ácido fumárico e hipoclorito de sódio) com adição de 3-(trimetilsilil)propionato-2,2,3,3,- d_4 de sódio (TSP) como padrão interno.

Kelly
amostra CK-21
UFPE
Pulse Sequence: s2pul

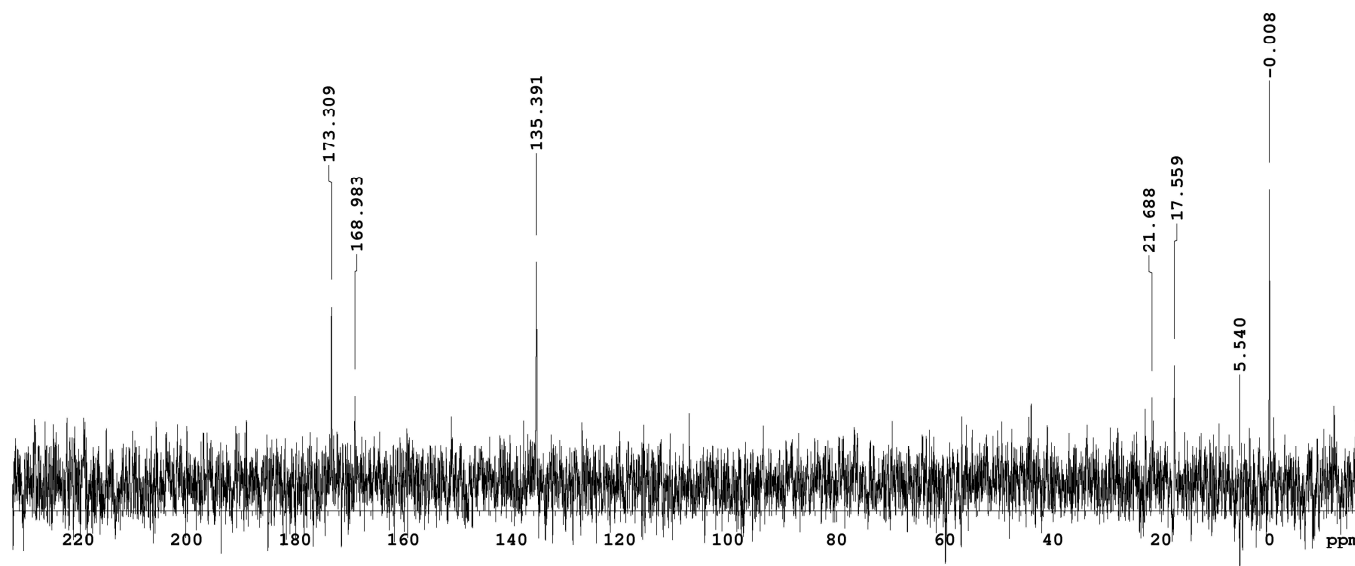


Figura A 14: Espectro de ^{13}C NMR da água-mãe do experimento 9 (cloreto de európio, ácido fumárico e hipoclorito de sódio) com adição de 3-(trimetilsilil)propionato-2,2,3,3,- d_4 de sódio (TSP) como padrão interno.

Tabela A 1 Crystal data and structure refinement for RB_UFPE_CO_CKDIII_33 (1BGd)

Identification code	RB_UFPE_CO_CKDIII_33		
Chemical formula	$C_5H_{12}GdO_{10}$		
Formula weight	389.40		
Temperature	296(2) K		
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal size	0.150 x 0.160 x 0.400 mm		
Crystal habit	colorless block		
Crystal system	orthorhombic		
Space group	F d d d		
Unit cell dimensions	$a = 9.6873(5)$ Å	$\alpha = 90^\circ$	
	$b = 15.4526(6)$ Å	$\beta = 90^\circ$	
	$c = 27.3216(11)$ Å	$\gamma = 90^\circ$	
Volume	$4089.9(3)$ Å ³		
Z	16		
Density (calculated)	2.530 Mg/cm ³		
Absorption coefficient	6.529 mm ⁻¹		
F(000)	2976		
Theta range for data collection	2.59 to 30.07°		
Index ranges	$-6 \leq h \leq 13$, $-20 \leq k \leq 21$, $-34 \leq l \leq 38$		
Reflections collected	5303		
Independent reflections	1498 [R(int) = 0.0189]		
Coverage of independent reflections	99.3%		
Absorption correction	multi-scan		
Max. and min. transmission	0.4449 and 0.1799		
Structure solution technique	direct methods		
Structure solution program	SHELXS-97 (Sheldrick, 2008)		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2		
Refinement program	SHELXL-97 (Sheldrick, 2008)		
Function minimized	$\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2$		
Data / restraints / parameters	1498 / 0 / 81		
Goodness-of-fit on F^2	1.073		
$\Delta/\sigma_{\max}$	0.002		
Final R indices	1383 data; $I > 2\sigma(I)$	R1	= 0.0187,
		wR2	= 0.0463
all data		R1	= 0.0206,
		wR2	= 0.0472
Weighting scheme	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0204P)^2 + 24.8552P]$		

Extinction coefficient	where $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$ 0.0003(0)
Largest diff. peak and hole	0.681 and -0.762 eÅ ⁻³
R.M.S. deviation from mean	0.108 eÅ ⁻³

Tabela A 2:Crystal data and structure refinement for RB_UFPE_CO_CKDIII_18 (3Gd).

Identification code	RB_UFPE_CO_CKDIII_18	
Empirical formula	C52 H58 Gd2 O16 S8	
Formula weight	1509.96	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 1 21/c 1	
Unit cell dimensions	a = 8.3988(1) Å	α = 90°.
	b = 25.8745(5) Å	β = 104.9717(4)°.
	c = 14.2465(3) Å	γ = 90°.
Volume	2990.90(9) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.677 Mg/m ³	
Absorption coefficient	2.542 mm ⁻¹	
F(000)	1508	
Crystal size	0.35 x 0.30 x 0.25 mm ³	
Theta range for data collection	1.68 to 30.09°.	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -36 ≤ k ≤ 36, -20 ≤ l ≤ 20	
Reflections collected	33434	
Independent reflections	8767 [R(int) = 0.0226]	
Completeness to theta = 30.09°	99.7 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7460 and 0.6288	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	8767 / 0 / 376	
Goodness-of-fit on F ²	1.125	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0302, wR2 = 0.0621	
R indices (all data)	R1 = 0.0361, wR2 = 0.0647	
Largest diff. peak and hole	1.058 and -0.853 e.Å ⁻³	

Tabela A 3: Crystal data and structure refinement for RB_UFPE_IM_CKDIII67B_Tb (2Tb).

Identification code	RB_UFPE_IM_CKDIII67B_Tb	
Empirical formula	C ₄₈ H ₅₀ O ₁₆ S ₆ Tb ₂	
Formula weight	1393.08	
Temperature	296(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 1 2 ₁ /n 1	
Unit cell dimensions	a = 9.5580(5) Å	∠ = 90°.
	b = 24.6082(12) Å	∠ = 91.654(3)°.
	c = 23.1450(11) Å	∠ = 90°.
Volume	5441.6(5) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.700 Mg/m ³	
Absorption coefficient	2.874 mm ⁻¹	
F(000)	2768	
Crystal size	0.410 x 0.080 x 0.040 mm ³	
Theta range for data collection	1.21 to 25.87°.	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, 0 ≤ k ≤ 30, 0 ≤ l ≤ 28	
Reflections collected	95758	
Independent reflections	16919 [R(int) = 0.1451]	
Completeness to theta = 25.87°	98.4 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.745 and 0.592	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	16919 / 0 / 668	
Goodness-of-fit on F ²	1.016	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0772, wR ₂ = 0.1245	
R indices (all data)	R ₁ = 0.1755, wR ₂ = 0.1534	
Largest diff. peak and hole	1.077 and -1.712 e.Å ⁻³	



Allylation of aldehydes with potassium allyltrifluoroborate catalyzed by lanthanide-based metal-organic framework

Juliano C. R. Freitas, Cristiane K. de Oliveira, Edilanio C. Cunha, Ivani Malvestiti*, Severino Alves Jr., Ricardo L. Longo, Paulo H. Menezes*

Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE 50.740-540, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 27 December 2012

Accepted 8 January 2013

Available online 16 January 2013

Keywords:

Potassium organotrifluoroborates
Allylation
MOF catalysis

ABSTRACT

The use of the framework $[\text{Eu}_2(\text{fum})_3(\text{H}_2\text{O})_4](3\text{H}_2\text{O})$, Eu-MOF, as catalyst for allylation of aldehydes by potassium allyltrifluoroborate is described. The method features the use of small catalyst loads and wet solvents, and the products were obtained in high yields, short reaction times, at room temperature with no further purification. The catalyst was recovered and reused up to six times in further allylation reactions without significant loss in the yields.

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Metal-organic frameworks (MOFs) are crystalline materials built with functionalized organic molecules that are linked by inorganic units to form porous solids with a regular and sometimes predictable structure.¹

Because of their properties such as well-ordered microporosity, distinct organic linkers, variety of inorganic moieties, high surface area, and high absorption capacity, several applications in, for instance, catalysis,² gas storage,³ separations,⁴ and magnetism⁵ have been studied. In particular, the field of catalysis using MOFs has experienced an impressive growth with a variety of applications in organic reactions such as Knoevenagel⁶ and aldol condensations,⁷ oxidation reactions,⁸ epoxide formation⁹ and ring-opening,¹⁰ alkylation of amines,¹¹ cyclopropanation reactions,¹² hydrogenation,¹³ Suzuki cross-coupling,¹⁴ transesterification,¹⁵ Friedel–Crafts reactions,¹⁶ cyanosilylation,¹⁷ and cyclization reactions.¹⁸

The development of methods focusing on environmentally benign reaction media has also been particularly prominent.¹⁹ Thus, despite the advances in the use of supercritical fluids,²⁰ ionic liquids,²¹ and fluorous media²² the use of water as a (co)-solvent seems to be the best option due to its simplicity and very low cost.

In addition, catalytic methods that facilitate catalyst separation and recycling are very important and relevant to the synthesis of fine chemicals because they reduce the amount of waste products and energy consumption.²³

The reaction of allylic organometallic reagents with aldehydes is synthetically analogous to the aldol addition of metal enolates, because the resulting homoallyl alcohol can be easily converted into aldol. Thus, the allylic organometallic reaction has attracted attention and allylation has become one of the most useful methods for controlling the stereochemistry in acyclic systems.²⁴

Notwithstanding the several available methods for the allylation of carbonyl compounds in aqueous media based on, for example, In,²⁵ Sn,²⁶ Zn,²⁷ and Mg²⁸ derived reagents, organoboron compounds have proven to be very useful due to high yields and excellent stereocontrol. In this context, methods for the allylation of carbonyl compounds using allylic trifluoroborates promoted by Lewis acids²⁹ or palladium catalysts³⁰ have been described.

The high specific surface area and porosity make the metal-organic frameworks (MOFs) potential candidates for applications as both high-surface-area supports and intrinsic catalysts.³¹ Syntheses and applications in catalysis of MOFs containing transition-metal ions are well known, but few examples using lanthanide ions were described, particularly due to the predictability of the coordination geometry of transition metal ions compared to lanthanide ions.³²

In this Letter, we report the use of a porous 3D open-framework europium(III)-fumarate, $[\text{Eu}_2(\text{fum})_3(\text{H}_2\text{O})_4](3\text{H}_2\text{O})$, Eu-MOF, as a catalyst to promote the addition of potassium allyltrifluoroborate to aldehydes.³³

In the course of developing milder reaction conditions, we first examined the effect of the solvent to promote the reaction. Thus, 4- NO_2 -benzaldehyde, **1a** (1 mmol) and potassium allyltrifluoroborate, **2** (1.1 mmol) were treated at room temperature with catalyst

* Corresponding author. Tel.: +55 81 2126 7473; fax: +55 81 2126 8442.
E-mail address: paulo.menezes@pq.cnpq.br (P.H. Menezes).