



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

Tese de Doutorado

DE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO A
METAL-ORGANIC FRAMEWORKS: SÍNTESE,
CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES
FOTOFÍSICAS DE NOVOS MATERIAIS

Carlos Alberto Fernandes de Oliveira

Recife – PE

Fevereiro de 2013



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

De Compostos de Coordenação a Metal-Organic Frameworks: Síntese, Caracterização e Propriedades Fotofísicas de Novos Materiais

Carlos Alberto Fernandes de Oliveira

Tese apresentada ao
Programa de Pós
Graduação em Química
da UFPE como parte
dos requisitos para a
obtenção do título de
Doutor em Química

Área de Concentração: Química Inorgânica

Orientador: Prof. Dr. Severino Alves Júnior

Co-orientadora: Profa. Dra. Ivani Malvestiti

Recife

Fevereiro de 2013

Catálogo na fonte
Bibliotecária Joana D'Arc L. Salvador, CRB 4-572

Oliveira, Carlos Alberto Fernandes de.
De compostos de coordenação a metal organic
frameworks: síntese, caracterização e propriedades
fotofísicas de novos materiais / Carlos Alberto Fernandes
de Oliveira. – Recife: O Autor, 2013.
xxxi, 238 f.: fig. tab.

Orientador: Severino Alves Júnior.
Tese (Doutorado) - Universidade Federal de
Pernambuco. CCEN. Química, 2013.
Inclui bibliografia e anexo.

1. Química inorgânica. 2. Metais de terras-raras. 3.
Compostos de coordenação. I. Alves Júnior, Severino
(orientador). II. Título.

546

(22. ed.)

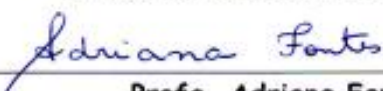
FQ 2013-06

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.

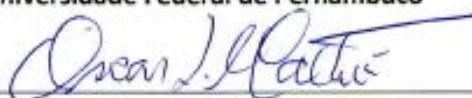
Aprovada:



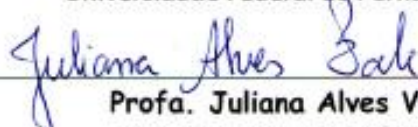
Prof. Severino Alves Júnior (Orientador)
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco



Profa. Adriana Fontes
Departamento de Biofísica
Universidade Federal de Pernambuco



Prof. Oscar Manoel Loureiro Malta
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco



Profa. Juliana Alves Vale
Departamento de Química
Universidade Federal da Paraíba



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

**De compostos de coordenação a metal-organic frameworks:
síntese, caracterização e propriedades fotofísicas
de novos materiais**

Por

Carlos Alberto Fernandes de Oliveira

Departamento de Química Fundamental
Centro de ciências exatas e da natureza
Universidade Federal de Pernambuco
Recife-PE- Brasil
20 de Fevereiro de 2013

À minha família

O que dizer de ter uma família?

E o que dizer de não se ter uma família?

A resposta à primeira pergunta é: ela é a base de tudo, é o nosso porto seguro, é onde Deus plantou a semente responsável pela sequência da vida.

A segunda pergunta não sei responder.

Dedico este trabalho aos três pilares da minha vida: Minha mãe, meu pai, e o terceiro, Christiane, Carla, Fernando e Rafael.

À minha mãe

Uma simples mulher existe que, pela imensidão do seu amor, tem um pouco de Deus, e pela constância de sua dedicação tem um pouco de anjo; que, sendo moça, pensa como anciã e, sendo velha, age com todas as forças da juventude; quando ignorante, melhor que qualquer sábio desvenda os segredos da natureza e, quando sábia assume a simplicidade das crianças.

Viva, não sabemos lhe dar o valor porque à sua sombra todas as dores se apagam.

Morta, tudo o que somos e tudo o que temos daríamos para vê-la de novo, e receber um aperto de seus braços e uma palavra de seus lábios.

A meu pai

Bendito o fósforo que ardeu e acendeu a fogueira.

Bendita a labareda que ardeu no âmago do coração.

Bendito o coração que soube parar com honra.

Hanna Szenes

Não quero ser um gênio... Já tenho problemas suficientes ao tentar ser um homem.

Albert Einstein

Agradecimentos

Agradeço:

- a Deus por ter me dado forças para superar todas as dificuldades e obstáculos encontrados pelo caminho;
- ao IFPB, pela liberação para a realização do doutorado;
- à minha família, pela compreensão e apoio;
- ao prof. Severino Alves Júnior e à profa. Ivani Malvestiti pelo apoio e orientação;
- aos professores do DQF, principalmente ao prof. João Bosco Paraíso, prof. Lothar Bieber, prof. Eduardo Falcão, prof. Fernando Hallwass e prof. Paulo Menezes;
- aos amigos Umberto Gomes da Silva Júnior, à família Delgado Moreira e Renan de Azevedo (in memoriam), pelo incentivo e pelas palavras de coragem;
- aos amigos do laboratório e do DQF, Marcelo, Leonis, Allana, Isis, Cintya, Ronaldo, Janine, Ciele, Fernanda, Alysson, Daniel Malo, Guilherme, Dilmo, Rodrigo, Rafael, Railda, Iane, Nadja, Dani, Elisabete, Amanda, Alice, Kaline e Gilvaldo;
- aos amigos Fauston Fred e Ferreira pela amizade, companheirismo e parceria no trabalho desenvolvido;
- à Central Analítica do DQF pelas caracterizações, principalmente a Eliete, exemplo de funcionária pública;
- à Maurílio e Patrícia da Coordenação da pós graduação;
- ao CETENE pelos espectros de MALDI-TOF, análises de porosimetria e raios-x de pó;
- ao Departamento de Física – UFPE pelas análises de raios-x de pó e MEV;

- ao professores Carlos Alberto De Simone, Jaroslaw Chojnacki (Universidade de Gdansk – Polônia) e profa. Valéria Malta (UFAL) pelas análises de difração de raios-x de monocristal;
- Aos professores Bráulio Barros e Joanna Kulesza (UFRN) pela cooperação e orientação;
- ao Instituto Leibniz em Saarbrücken, Alemanha na pessoa do prof. Peter Oliveira;
- ao prof. Luis Dias Carlos, Universidade de Aveiro – Portugal pelas análises de luminescência.
- ao CNPq e ao INAMI pelo aporte financeiro.

Resumo

O presente trabalho relata a síntese de polímeros de coordenação (MOFs) de íons lantanídeos ($\text{Ln} = \text{La}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Lu}^{3+}$ com o ácido succínico (Suc), onde foi observada a importância da condição de síntese na obtenção de estruturas diferentes para compostos já estabelecidos na literatura por processo hidrotermal. As MOFs produzidas com o Ce^{3+} , Yb^{3+} e Tm^{3+} são inéditas e a variação da temperatura no método de síntese forneceu duas estruturas diferentes com o Tm(III) , de mesma fórmula mínima, mas que cristalizaram no sistema monoclinico e triclínico. As MOFs com os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} são bastante luminescentes quando irradiados com lâmpada UV, mas o ligante não apresentou um bom efeito “antena”, visto que a luminescência foi observada quando os sistemas foram excitados no comprimento de onda dos próprios íons lantanídeos. As MOFs com Eu^{3+} e Tb^{3+} foram utilizadas na síntese de compósitos com carvão ativado. Esses compósitos foram testados como sistemas adsorventes de aldicarb em sistemas biológicos e apresentaram melhores resultados que o carvão ativado e as MOFs puros. A funcionalização do fulereno com o malonato de dietila e bromo malonato de dietila foram realizadas e, após a hidrólise isolou-se o fulereno difuncionalizado. Esses derivados ácidos foram submetidos a reações com íons lantanídeos Eu^{3+} , Tb^{3+} , Nd^{3+} e Yb^{3+} . Os compostos com Eu^{3+} e Tb^{3+} não apresentaram a luminescência característica desses íons, fato atribuído a coloração escura apresentada pelos complexos, mas no caso dos compostos com Nd^{3+} e Yb^{3+} foi observada emissão na região do infravermelho próximo. Finalmente, foi utilizado o ácido *p*-tercbutil calix[4]areno tetracarboxílico em reações com íons Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} e Tm^{3+} . Vale salientar que a química dessa classe de compostos foi e ainda é bastante explorada, mas um método de síntese

via hidrotermal ainda não tinha sido investigado. A espectroscopia de luminescência dos dois compostos obtidos revelou que o material com o íon Tb^{3+} apresenta intensa emissão verde quando irradiado com lâmpada UV, bem mais que o composto Eu^{3+} .

Abstract

This work reports the synthesis of coordination polymers 3D (MOFs) of lanthanides ($\text{Ln} = \text{La}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Lu}^{3+}$), with the succinic acid (Suc), where we observed the importance of synthesis conditions to obtain different structures for compounds already established in the literature by hydrothermal process. The MOFs produced with Ce^{3+} , Yb^{3+} and Tm^{3+} are novel and temperature variation on the method of synthesis provide with two different structures Tm(III) , the same formula minimal, but which crystallize in monoclinic and triclinic system. The MOFs with ions Eu^{3+} and Tb^{3+} are highly luminescent when irradiated with UV light, but the binder does not have a good effect "antenna", since the luminescence was observed when the systems are excited at length own wave of lanthanide ions. The MOFs with Eu^{3+} and Tb^{3+} were used in the synthesis of activated carbon. The composites were tested as adsorbents of aldicarb in biological systems and showed better results than the activated carbon and MOF pure. The functionalization of the fullerene with diethyl malonate and diethyl malonate bromine was performed and, after the hydrolysis was isolated fullerene difunctionalized. These acids derivatives underwent reactions with lanthanide ions Eu^{3+} , Tb^{3+} , Nd^{3+} and Yb^{3+} . Compounds with Eu^{3+} and Tb^{3+} luminescence showed no characteristic of these ions, which was attributed to dark coloration presented by complex, but in case of the syntheses with Nd^{3+} and Yb^{3+} emission was observed in the near infrared region. Finally, the *p*-tercbutyl calix[4]arene tetracarboxylic acid was used in reactions with ions Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} and Tm^{3+} . It is noteworthy that the chemistry of this class of compounds has been explored and it is still farmed, but via hydrothermal synthesis method has not yet been. The luminescence spectroscopy of the two compounds obtained showed that the material with the Tb^{3+} ion has a strong green emission when irradiated with UV light, well over the compound Eu^{3+} .

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Estrutura do Complexo Azul da Prússia	7
Figura 2.2: Unidades de Construção Secundárias Inorgânicas Tridimensionais (SBUs): a) quadradas com dois sítios de ligação; b) um cluster octaédrico e c) trigonal prismático com três sítios de ligação.	15
Figura 2.3: Adsorção de ibuprofeno por MIL-100, MIL-101 e MCM-41.	23
Figura 2.4: Esquema de montagem de um sensor com MOFs.	27
Figura 3.1: Modos de Coordenação do ligante succinato.	41
Figura 3.2: Estrutura da unidade assimétrica da MOF com Eu^{+3} /succinato triclínico.	43
Figura 3.3: Estrutura do polímero de coordenação em 3D com Eu^{+3} /succinato triclínico.	43
Figura 3.4: Poliedro de Coordenação de (Ce-suc).	52
Figura 3.5: Estrutura da rede de coordenação de (Ce-suc) em 2D.	53
Figura 3.6: Estrutura da rede de coordenação de (Ce-suc) em 3D.	53

Figura 3.7: Estrutura da rede de coordenação de (Yb-suc) em 2D.	54
Figura 3.8: Estrutura da rede de coordenação de (Yb-suc) em 3D.	54
Figura 3.9: Diagrama de Energia Simplificado do Ce^{3+} .	57
Figura 3.10: Espectro de Excitação ($\lambda_{\text{emiss}} = 444 \text{ nm}$) e Emissão ($\lambda_{\text{exc}} = 289 \text{ nm}$) de (Ce-suc).	58
Figura 3.11: Espectro de Excitação ($\lambda_{\text{emiss}} = 975 \text{ nm}$) e Emissão ($\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$) de (Yb-suc).	59
Figura 3.12: Espectros de IV de (Ce-suc) e (Yb-suc).	61
Figura 3.13: Termogramas de (Ce-suc) e (Yb-suc).	62
Figura 3.14: Imagens de MEV de (Tm-sucT) e (Tm-sucM).	63
Figura 3.15: Poliedro de Coordenação de (Tm-sucT).	64
Figura 3.16: Unidade Assimétrica de (Tm-sucT).	65
Figura 3.17: Rede de Coordenação de (Tm-sucT) em 1D.	66
Figura 3.18: Rede de Coordenação de (Tm-sucT) em 3D.	66

Figura 3.19: Unidade Assimétrica de (Tm-sucM).	67
Figura 3.20: Rede de Coordenação de (Tm-sucM) em 1D.	68
Figura 3.21: Rede de Coordenação de (Tm-sucM) em 3D.	68
Figura 3.22: Espectros de IV de (Tm-sucT) e (Tm-sucM).	70
Figura 3.23: Termogramas de (Tm-sucT) e (Tm-sucM).	71
Figura 3.24: Espectros de IV do succinato de sódio e da MOF/Gd.	73
Figura 3.25: Imagens das MOFs com $\text{Ln}^{3+}/\text{Suc}$.	74
Figura 3.26: Imagens de MEV da MOF com Er/Suc.	76
Figura 3.27: Espectro de excitação da MOF $\text{Eu}^{3+}/\text{suc}$	77
Figura 3.28: Espectro de emissão da MOF $\text{Eu}^{3+}/\text{suc}$	78
Figura 3.29: Curva do decaimento do tempo de vida da MOF $\text{Eu}^{3+}/\text{suc}$	80
Figura 3.30: Espectro de excitação da MOF $\text{Tb}^{3+}/\text{suc}$	81

Figura 3.31: Espectro de emissão da MOF Tb ³⁺ /suc	82
Figura 3.32: Imagens de MEV dos Compósitos e do Carvão Ativado.	84
Figura 3.33: EDS das MOFs com Eu ³⁺ e Tb ³⁺ e do Compósito.	85
Figura 3.34: Mapas de EDS do Compósito.	86
Figura 3.35: Espectros de Emissão da MOF com Eu ³⁺ e dos Compósitos.	87
Figura 3.36: Espectros de Emissão da MOF com Tb ³⁺ e dos Compósitos.	88
Figura 3.37: Difratogramas de raios-x de pó do Carvão Ativado, MOF com Tb ³⁺ e do Compósito a 50%.	89
Figura 3.38: Estrutura do Aldicarb	90
Figura 3.39: Variação do percentual de adsorção de Aldicarb em diferentes pH.	95
Figura 3.40: Mucosa Intestinal íntegra de um rato sadio.	98
Figura 3.41: Mucosa Intestinal atacada pelo Aldicarb.	99

Figura 3.42: Mucosa Intestinal sob ação do Aldicarb e MOF com Tb^{3+} .	99
Figura 3.43: Mucosa Intestinal sob ação do Aldicarb e carvão ativado.	100
Figuras 3.44 e 3.45: Mucosa Intestinal sob ação do Aldicarb e dos Compósitos a 1 e 10%.	100
Figura 3.46 e 3.47: Mucosa Intestinal sob ação do Aldicarb e dos Compósitos a 40 e 50%.	101
Figura 4.1: Estrutura do C_{60} .	112
Figura 4.2: Estrutura do $[\eta^2-C_{60}Ir(CO)Cl(PPh_3)_2]$.	113
Figura 4.3: Monoésteres derivados do C_{70}	115
Figura 4.4: Posições relativas entre as ligações [6,6] e a simetria dos oito régio-isômeros possíveis para a formação do bis-aduto derivado do C_{60} .	116
Figura 4.5: Fulerenol, $R = H$ e o derivado ácido com $R = -CO(CH_2)_2COOH$.	120
Figura 4.6: Composto 4, potente citotóxico contra células HeLa S3	120

Figura 4.7: Composto 5, com potente ação de clivagem do plasmídeo padrão de DNA, o supercoiled pBR322.	121
Figura 4.8: Estrutura da incorporação de fulereno na MOF-5 a partir de um estudo teórico.	123
Figura 4.9: Espectro de RMN ^1H do hexaéster derivado do C_{60} .	130
Figura 4.10: Espectro de ^{13}C do hexaéster derivado do C_{60} .	131
Figura 4.11: Espectro na região do Infravermelho do C_{60} funcionalizado.	132
Figura 4.12: Foto dos cristais do hexa-aduto do derivado éster do fulereno, obtida em microscópio óptico com aumento de 4x.	132
Figura 4.13: Espectro de MALDI-TOF do hexaéster do fulereno.	133
Figuras 4.14 e 4.15: Imagem de MEV dos cristais do hexaéster do fulereno com magnificação de (400x) e (270x).	134
Figura 4.16: Foto dos cristais do monoéster derivado do fulereno.	135
Figura 4.17: Espectro de RMN ^1H do monoéster do fulereno.	136
Figura 4.18: Espectro de RMN ^{13}C do monoéster do fulereno, com expansão da área dos carbonos sp^2 do fulereno.	137

Figura 4.19: Espectro de MALDI-TOF do monoéster do fulereno.	138
Figura 4.20: Espectro de MALDI-TOF do diéster do fulereno.	138
Figura 4.21: Espectros de IV do monoéster e do diéster do C ₆₀ .	139
Figura 4.22: Espectros de UV-Vis dos ácidos derivados do C ₆₀ .	140
Figura 4.23: Espectros de IV do monoéter e do monoácido do C ₆₀ .	141
Figura 4.24: Termograma do produto da reação do monoácido do C ₆₀ com EuCl ₃ .6H ₂ O.	143
Figura 4.25: Possível estrutura do complexo de ácido do C ₆₀ com Eu ³⁺	144
Figura 4.26: Espectro de emissão ($\lambda_{\text{max}} = 360 \text{ nm}$) do produto da reação do diácido do C ₆₀ com Yb ³⁺ .	146
Figura 4.27: Espectro de emissão ($\lambda_{\text{max}} = 395 \text{ nm}$) do produto da reação do monoácido do C ₆₀ com Nd ³⁺ .	147
Figura 5.1: Calix[4]areno típico.	154
Figura 5.2: Diagrama de níveis de energia dos complexos de p-terc-butil calix[5]areno com Eu ³⁺ e Tb ³⁺ .	157
Figura 5.3: Ácido p-terc-butilcalix[4]arenotetracarboxílico utilizado nas reações com Eu ³⁺ , Gd ³⁺ , Tb ³⁺ e Tm ³⁺ .	158

Figura 5.4: Unidade Assimétrica de (Cali-Tb-solvo) .	163
Figura 5.5: poliedro de Coordenação de (Cali-Tb-solvo) .	164
Figura 5.6: Espectros de IV de (Cali) , (Cali-Eu-hidro) , (Cali-Tb-hidro) e (Cali-Tm-solvo) .	167
Figura 5.7: Termogramas de (Cali) , (Cali-Eu-hidro) , (Cali-Tb-hidro) e (Cali-Tm-solvo) .	168
Figura 5.8: Difrátogramas de (Cali) , (Cali-Eu-hidro) , (Cali-Tb-hidro) e (Cali-Tm-solvo) .	169
Figura 5.9: Espectro de excitação ($\lambda_{\text{max}} = 470 \text{ nm}$) e emissão ($\lambda_{\text{max}} = 316 \text{ nm}$) de (Cali) .a temperatura ambiente.	170
Figura 5.10: Espectros de excitação e emissão de (Cali-Gd-solvo) a temperatura ambiente.	171
Figura 5.11: Espectro de excitação ($\lambda_{\text{max}} = 618 \text{ nm}$) de (Cali-Eu-hidro) a temperatura ambiente.	172
Figura 5.12: Espectro de excitação ($\lambda_{\text{max}} = 618 \text{ nm}$) de (Cali-Eu-solvo) a temperatura ambiente.	173
Figura 5.13: Espectro de excitação ($\lambda_{\text{max}} = 618 \text{ nm}$) de (Cali-Eu-hidro) a 77 K.	174

Figura 5.14: Espectro de excitação ($\lambda_{\text{max}} = 618 \text{ nm}$) de (Cali-Eu-hidro) a 8,3 K.	174
Figura 5.15: Espectro de emissão ($\lambda_{\text{max}} = 395 \text{ nm}$) de (Cali-Eu-hidro) a temperatura ambiente.	176
Figura 5.16: Espectro de emissão ($\lambda_{\text{max}} = 395 \text{ nm}$) de (Cali-Eu-solvo) a temperatura ambiente.	177
Figura 5.17: Curva de decaimento do tempo de vida de (Cali-Eu-hidro) a temperatura ambiente.	178
Figura 5.18: Curva de decaimento do tempo de vida de (Cali-Eu-solvo) a temperatura ambiente.	179
Figura 5.19: Espectro de excitação ($\lambda_{\text{max}} = 545 \text{ nm}$) de (Cali-Tb-hidro) a temperatura ambiente.	181
Figura 5.20: Espectro de emissão ($\lambda_{\text{max}} = 316 \text{ nm}$) de (Cali-Tb-hidro) a temperatura ambiente.	182
Figura 5.21: Espectro de excitação ($\lambda_{\text{max}} = 543 \text{ nm}$) de (Cali-Tb-solvo) a temperatura ambiente.	183
Figura 5.22: Espectro de emissão ($\lambda_{\text{max}} = 316 \text{ nm}$) de (Cali-Tb-solvo) a temperatura ambiente.	184
Figura 5.23: Curva de decaimento do tempo de vida de (Cali-Tb-solvo) a temperatura ambiente.	185

Figura 5.24: Diagrama de energia proposto para os sistemas Cali- 186
Ln(III).

Figura 5.25: Imagens de MEV de **(Cali)**, **(Cali-Eu-hidro)**, **(Cali-Tb-** 187
hidro), **(Cali-Tb-solvo)** e **(Cali-Tm-solvo)**.

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Rendimentos das reações de Ln^{3+} /Succínico	48
Tabela 3.2: Dados da literatura das reações de Ln^{3+} /Succínico.	49
Tabela 3.3: Dados cristalográficos do refinamento estrutural de (Ce-suc) e (Yb-suc).	55
Tabela 3.4: Dados cristalográficos do refinamento estrutural de (Tm-sucT) e (Tm-sucM).	69
Tabela 3.5: Deltas calculados a partir dos dados encontrados nos espectros na região do infravermelho das MOFs Ln^{3+} /Succínico.	72
Tabela 3.6: Valores teóricos e experimentais das análises elementares de carbono e hidrogênio das MOFs Ln^{3+} /Succínico.	75
Tabela 3.7: Comprimentos de onda (nm) das emissões do íon Eu^{3+} na MOF com o ligante succinato nos compósitos.	79
Tabela 3.8: Parâmetros de intensidade, taxas radiativas e não radiativas, eficiência quântica e tempos de vida na MOF com Eu^{3+} /suc.	82
Tabela 3.9: Médias dos valores das concentrações de Aldicarb <i>in vitro</i> após 120 minutos.	92
Tabela 3.10: Médias dos valores de adsorção de Aldicarb <i>in vitro</i> após 10 minutos em diferentes pH.	93
Tabela 3.11: Médias dos valores da taxa de difusão de Aldicarb até 10 minutos.	94

Tabela 5.1: Dados cristalográficos do refinamento estrutural de (**Cali-Tb-solvo**). 165

Tabela 5.2: Transições e comprimentos de onda de (**Cali-Eu-hidro**) e (**Cali-Eu-solvo**). 177

Tabela 5.3: Valores dos parâmetros de luminescência de (**Cali-Eu-hidro**) e (**Cali-Eu-solvo**). 180

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 4.1: Reação de síntese do monoéster derivado do C ₆₀ .	114
Esquema 4.2: Reação de adição/eliminação da síntese de metano-fulerenos.	114
Esquema 4.3: Reação de obtenção do hexakis aduto do C ₆₀ .	117
Esquema 4.4: Reações de polimerização usando metano-fulerenos derivados.	118
Esquema 4.5: Reações de síntese de um metano-fulereno solúvel em água. Composto 3, produto da reação quando R = (CH ₂) ₂ NHCO(CH ₂) ₂ CO ₂ Na.	119
Esquema 4.6: Síntese do hexakis aduto derivado do fullereno.	128
Esquema 4.7: Esquema reacional da síntese do hexaéster derivado do C ₆₀ . R=(-COO-CH ₂ CH ₃).	130
Esquema 4.8: Síntese de ácidos derivados do C ₆₀ e reações com Ln ³⁺ .	142
Esquema 5.1: Decomposição térmica de DMF em meio ácido.	163

LIISTA DE SIGLAS, SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

MOF	Metal-Organic Framework
1D	Unidimensional
2D	Bidimensional
3D	Tridimensional
Ln	Lantanídeo
pH	Potencial hidrogeniônico.
CHNS-O	Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio, Enxofre e Oxigênio
EDS	Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy
EtOH	Etanol
Suc	Ligante succinato ou butanodioato.
IV	Infravermelho
exc	Excitação
CCD	Cromatografia em Camada Delgada
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MALDI-TOF	Matrix Assisted Laser Desorption Ionization - Time-of-flight
DBU	1,8-diazabicyclo[5.4.0]-undec-7-ene
HPLC	High-Performance Liquid Chromatography
UV-vis	Ultravioleta – Visível
CG-EM	Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massa
UV	Ultravioleta
AIDS	Acquired Immune Deficiency Syndrome
HIV	Human Immunodeficiency Virus
RMN	Ressonância Magnética Nuclear

K _i	Constante de inibição
DNA	Ácido desoxirribonucléico
CB ₄	Tetrabrometo de carbono
EtOAc	Acetato de etila
-CH ₃	Metil
-CH ₂ -	Metileno
m/z	Razão massa/carga
FAB	Fast Atom Bombardment
mL	Mililitros
mmol	Milimols
N	Normal
ms	Milissegundos
kV	Quilovolts
W	Watt
μM	Micromolar.
Å	Angstrom
Hz	Hertz
ppm	Partes por milhão
nm	Nanômetros
mm	Milímetros

SBU	Secondary building units
BDC	Ácido benzeno dicarboxílico
BTC	Ácido benzeno tricarboxílico

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – Introdução e objetivos

1. Introdução e Objetivos	2
1.1 Introdução	2
1.2 Objetivos	3
1.3 Referências	5

CAPÍTULO 2 – Fundamentação Teórica

2.1 Compostos de Coordenação	7
2.2 Propriedades Espectroscópicas	11
2.3 Metal-Organic Frameworks: Uma Nova Classe de Materiais	14
2.4 Nomenclatura	17
2.5 A Síntese das MOF's	17
2.5.1 Métodos de Síntese das MOFs	19
2.6 Aplicações	20
2.7 Materiais Multifuncionais	28
2.8 Referências	31

CAPÍTULO 3 – Metal-Organic Frameworks com Íons Lantanídeos derivadas do Ácido Succínico

3.1 Introdução	38
3.2 Aplicações de MOFs baseadas em íons Ln(III) e ácido succínico	45
3.3 Materiais e Métodos	46
3.3.1 Reagentes	46
3.3.2 Sínteses das MOFs	47
3.4 Resultados e Discussões	48
3.4.1 MOFs com (Ce-suc) e (Yb-suc)	51
3.4.1.1 Cristalografia de Raios-x	51

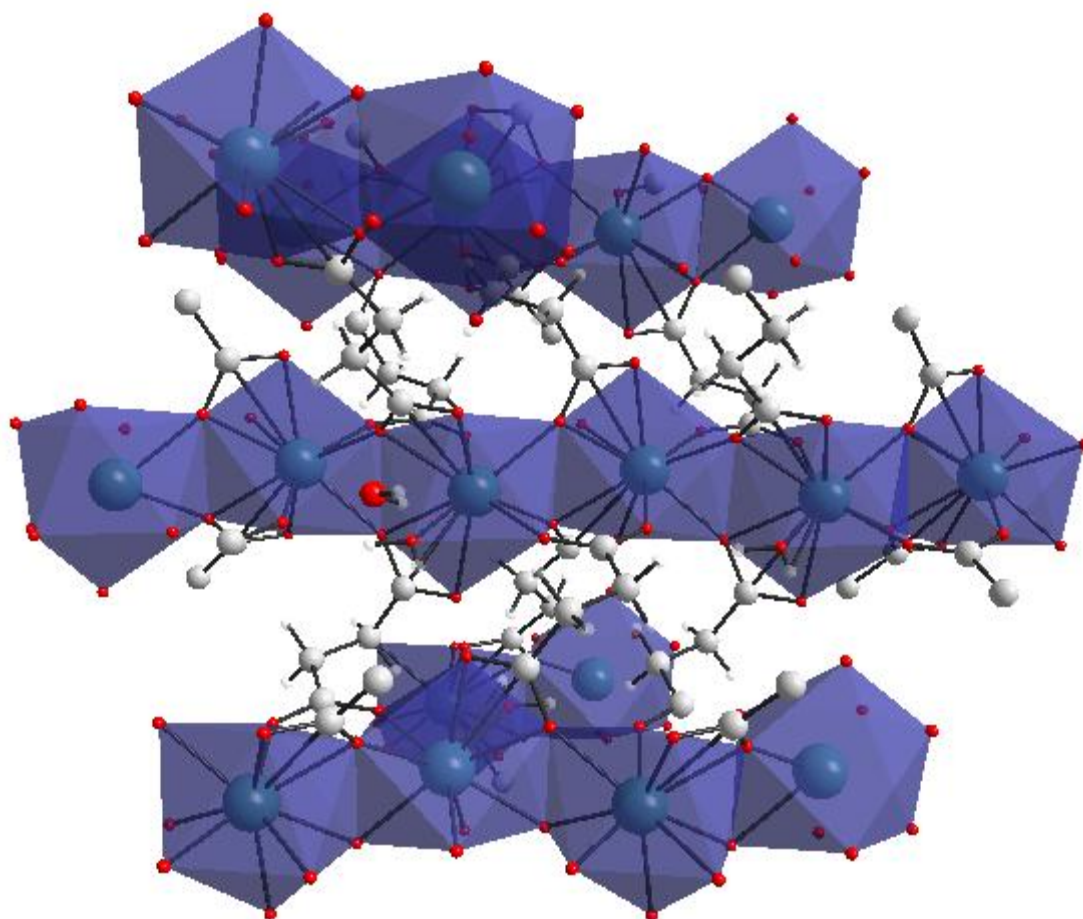
3.4.1.2 Propriedades Luminescentes das MOFs (Ce-suc)	56
e (Yb-suc)	
3.4.1.3 Espectroscopia no Infravermelho	60
3.4.1.4 Análise Termogravimétrica	61
3.4.2 MOFs com Tm^{3+} , triclínico (Tm-sucT) e monoclinico (Tm-sucM)	62
3.4.2.1 Cristalografia de Raios-x	64
3.4.2.2 Espectroscopia no Infravermelho	70
3.4.2.3 Análise Termogravimétrica	71
3.4.2.4 Análise Elementar	75
3.4.3 Propriedades Espectroscópicas das MOFs com Eu^{3+} e Tb^{3+}	77
com ácido succínico.	
3.4.4 Síntese dos Compósitos e Aplicações em Sistemas	83
Biológicos	
3.4.4.1 Espectroscopia de Luminescência dos	87
Compósitos	
3.4.4.2 Raios-x de Pó	89
3.4.4.3 Compósitos como Sistemas de Adsorção de	90
Aldicarb	
3.4.4.4 Histopatológico	97
3.5 Conclusões e Perspectivas	102
3.6 Referências	104
 CAPÍTULO 4 – Funcionalização de Fullerenos para Síntese de Metal-Organic Frameworks	
4.1 Introdução	112

4.2 Potenciais Aplicações de Fullerenos Funcionalizados	117
4.2.1 Na Síntese de Polímeros	117
4.2.2 Aplicações Biológicas	118
4.2.3 Perspectivas de Aplicação em Química Medicinal com Íons Metálicos	121
4.3 Fullerenos e MOFs	122
4.4 Materiais e Métodos	123
4.4.1 Reagentes	123
4.4.2 Sínteses dos Ésteres derivados do C ₆₀	124
4.5 Resultados e Discussão	128
4.5.1 Reações de Hidrólise dos Ésteres	140
4.5.2 Reações dos Derivados Ácidos do C ₆₀ com LnCl ₃ .6H ₂ O (Ln = Eu, Tb)	142
4.5.3 Reações dos Derivados Ácidos do C ₆₀ com LnCl ₃ .6H ₂ O (Ln = Nd, Yb)	144
4.5.3.1 Propriedades Luminescentes dos Compostos com Nd ³⁺ e Yb ³⁺	145
4.6 Conclusões e Perspectivas	147
4.7 Referências	149
CAPÍTULO 5 – Novos Complexos de Lantanídeos derivados de Calixarenos	
5.1 Introdução	153
5.2 Propriedades Físicas	154
5.3 Interação com Íons Metálicos	155
5.4 Materiais e Métodos	159
5.4.1 Reagentes	159
5.4.2 Sínteses dos Complexos	159

5.4.2.1 Método Hidrotermal	159
5.4.2.2 Método Solvotermal	160
5.5 Resultados e Discussão	161
5.5.1 Propriedades Espectroscópicas	169
5.5.2 Parâmetros de Intensidade (Ω_2 e Ω_4), Taxas Radiativas (A_{RAD}), Taxas não radiativas (A_{NRAD}), Tempo de Vida (τ) e Eficiência Quântica (η)	179
5.6 Conclusões e Perspectivas	188
5.7: Conclusão Geral da tese	192
5.8 Referências	194
CAPÍTULO 5 - Instrumental	
6.1 Instrumental	200
6.1.1 Análise Elementar	200
6.1.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho	200
6.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura	200
6.1.4 Espectroscopia de Luminescência	200
6.1.5 Difração de Raios-X de monocristal	201
6.1.6 Difração de Raios-x de Pó	202
6.1.7 Espectrometria de MALDI-TOF	202
6.1.8 Ressonância Magnética de ^1H e ^{13}C	202
6.2 Cromatografia em Coluna	203
Anexo1	204
Anexo 2	219
Ensaio Biológicos	221
Artigos	224

CAPÍTULO 1

Introdução e Objetivos



1. Introdução e Objetivos

1.1 Introdução

O crescimento econômico de um país não pode ser visto isolado do desenvolvimento de novos materiais. As sociedades avançadas em todo o mundo rapidamente adquirem habilidades sem precedentes no sentido de criar materiais projetados para satisfazer as necessidades humanas. Num país, a qualidade de vida e a segurança econômica e militar dependem cada vez mais da capacidade de sintetizar e processar materiais, de descobrir novos e integrá-los em tecnologias de manufatura economicamente eficientes. Na verdade, sem os novos materiais e sua produção eficiente, não existiriam máquinas, computadores, automóveis, aeronaves, aparelhos de comunicação, etc. Na área da Química, mas especificamente na Química Inorgânica, uma classe de materiais muito importante são os complexos de íons metálicos, que desde os primeiros compostos sintetizados no final do século XIX, evoluíram e chegaram aos chamados polímeros de coordenação ou redes de coordenação ou ainda Metal-Organic Frameworks (MOFs) [1, 2].

O desenvolvimento de redes de coordenação híbridas inorgânica-orgânica foi marcado pela estratégia de aumentar o espaçamento entre os componentes formadores dessas redes [3]. No entanto, houve pouco interesse nesses compostos híbridos até 1990, quando diversos grupos como os de Robson, Hoffman e Yaghi reconheceram que ligantes orgânicos polifuncionais podem ser usados como pontes para formar extensas redes com íons metálicos [4, 5].

Compostos de coordenação em que o centro metálico é um íon lantanídeo (Ln) tem chamado a atenção de pesquisadores por décadas, principalmente pelas propriedades fotoluminescentes, mas Metal-Organic Frameworks com íons terras-raras é um campo de pesquisa ainda pouco explorado. Além das propriedades de adsorção [6, 7], MOFs-Ln incorporam centros metálicos com propriedades fotoluminescentes e magnéticas [8]. Ademais, a alta afinidade de lantanídeos por átomos de oxigênio doadores faz dos carboxilatos, excelentes ligantes para a síntese de compostos estáveis. Entretanto, o desafio hoje em dia é a descoberta de novos ligantes que possam ser usados na preparação de MOFs mais funcionais, que apresentem porosidade e áreas superficiais cada vez maiores e novos complexos metálicos.

Neste contexto, na presente tese investiga-se a síntese de novos complexos e novas redes de coordenação com três ligantes diferentes, tentando contribuir de forma diversificada no campo de aplicação desses materiais.

1.2 Objetivos

O objetivo desta tese é a síntese, a caracterização e o estudo das propriedades fotofísicas de compostos de coordenação e Metal-Organic Frameworks (MOFs), baseados em íons lantanídeos. Para a obtenção desses materiais foram utilizados ligantes como o ácido succínico, ácidos malônicos derivados do fulereno (C₆₀) e o ácido tetracarboxílico calix[4]areno.

A utilização desses ligantes em reações com íons lantanídeos tem como objetivos:

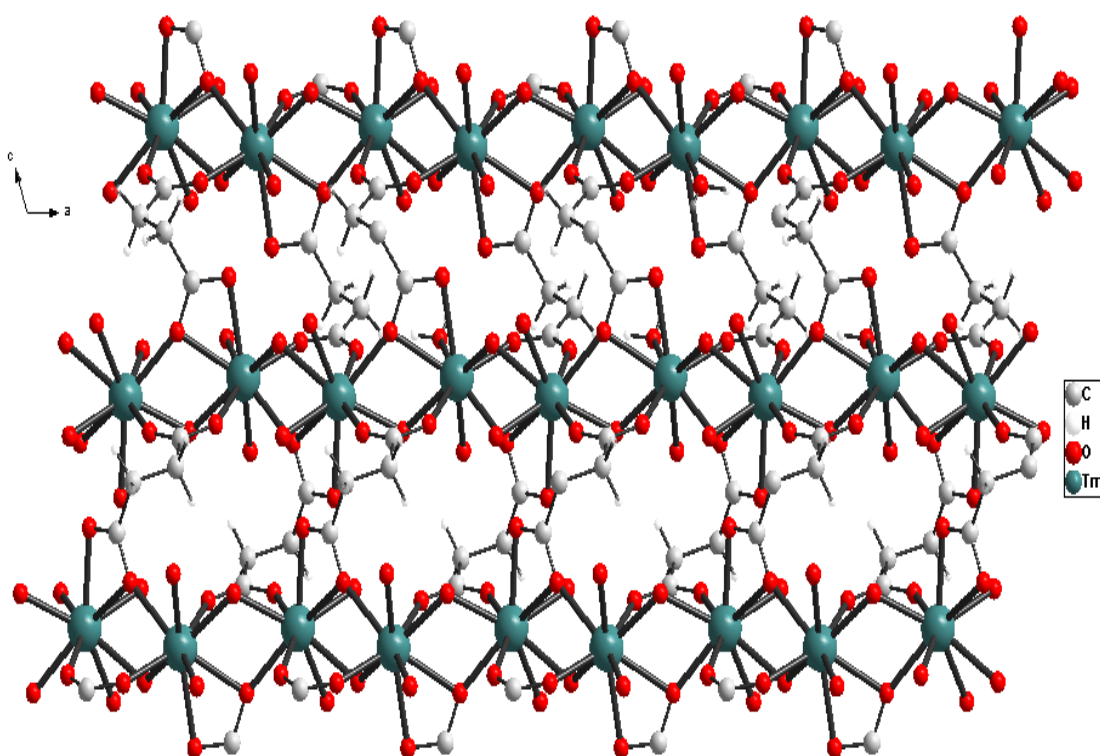
- Estudar as propriedades fotofísicas dos materiais obtidos;
- Obter diferentes estruturas de polímeros de coordenação tridimensionais com o ácido succínico, que por apresentar uma estrutura flexível, proporciona uma grande diversidade de modos de coordenação; sendo assim, tentou-se obter compostos diferentes dos até então publicados na literatura;
- Sintetizar MOFs baseadas nos íons Eu(III) e Tb(III) com o succinato, utilizá-las na obtenção de compósitos com carvão ativado e testá-las como adsorventes de Aldicarb (chumbinho) em sistemas biológicos;
- Sintetizar ligantes ácidos derivados do C₆₀ e utilizar esses ligantes para a obtenção de novos materiais com íons lantanídeos.
- Sintetizar e caracterizar novos complexos de íons lantanídeos com o ácido p-tercbutilcalix[4]areno tetracarboxílico.

1.3 Referências

- [1] E.C. Constable, C.E. Housecroft, Chemical Society Reviews (2013).
- [2] G. Ferey, Chem Soc Rev 37 (2008) 191-214.
- [3] G. Alberti, U. Costantino, S. Allulli, N. Tomassini, Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry 40 (1978) 1113-1117.
- [4] R. Robson, Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions 0 (2000) 3735-3744.
- [5] J.L.C. Rowsell, O.M. Yaghi, Microporous and Mesoporous Materials 73 (2004) 3-14.
- [6] M.E. Davis, Nature 417 (2002) 813-821.
- [7] U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt, J. Pastre, Journal of Materials Chemistry 16 (2006) 626-636.
- [8] M.D. Allendorf, C.A. Bauer, R.K. Bhakta, R.J.T. Houk, Chemical Society Reviews 38 (2009) 1330-1352.

CAPÍTULO 2

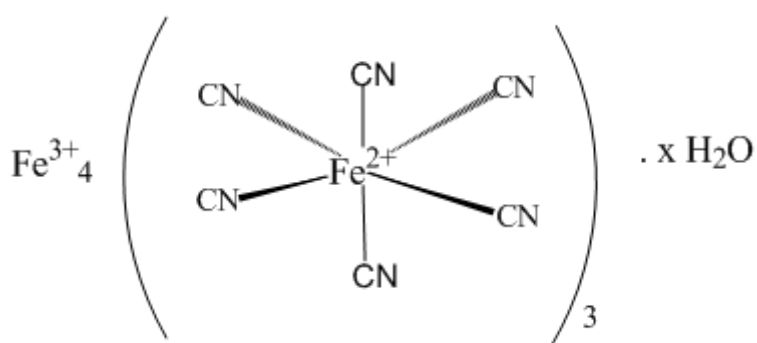
FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA



2.1 Compostos de Coordenação

O termo “complexo” muito usado para designar também os compostos de coordenação foi usado pela primeira vez na literatura por Alfred Werner em 1893 [1]. A atenção de Werner estava voltada para soluções contendo sais particulares, que reagiam com outros e não mantinham as propriedades químicas originais. Na literatura já havia referências descrevendo eventos casuais desse tipo, mas eles eram apresentados sem explicações ou interpretações que os químicos da época não aceitavam. O primeiro relato de um evento que pode ser relacionado com um complexo de metal remonta ao início do século XVIII e refere-se a um caso em Berlim. Quando cianeto de potássio foi combinado com ferrocianeto, casualmente um precipitado foi formado, ao qual foi dado o nome de Azul da Prússia que teve a estrutura determinada mais de trezentos anos depois [2]. (Figura 2.1).

Figura 2.1: Estrutura do complexo Azul da Prússia.



Então, ao Azul da Prússia foi atribuída a fórmula $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$. No entanto, o primeiro artigo que na literatura refere-se a preparação de um verdadeiro complexo menciona o $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$, obtido por Tassaert em 1798 [3].

Assim, no contexto da química de coordenação, o termo “complexo” significa um átomo metálico ou íon central rodeado por um conjunto de ligantes. A denominação composto de coordenação é usada para designar um complexo neutro ou um composto iônico no qual pelo menos um dos íons é um complexo.

Os compostos de coordenação com íons lantanídeos tem sido de grande interesse nas áreas de pesquisa, principalmente os complexos envolvendo terras-raras trivalentes, e um dos fatores que contribuem para esse interesse são as propriedades fotofísicas únicas, presentes nesses íons metálicos. A maior parte das pesquisas nessa área está concentrada em íons lantanídeos que apresentam luminescência na região do visível ou no infravermelho próximo [4].

Dentro dessa área da Química Inorgânica, a espectroscopia óptica é uma importante ferramenta para se estudar os compostos de coordenação, principalmente quando o íon metálico formador desses compostos é um lantanídeo [5, 6], porque as aplicações em alta tecnologia são regidas por sua interação com a luz.

Essas fascinantes propriedades ópticas dos íons Ln(III) são originadas da configuração eletrônica $[\text{Xe}] 4f^n$ ($n = 0-14$), que gera uma grande variedade de níveis eletrônicos.

Devido à blindagem proporcionada pelas subcamadas $5s^2 5p^6$ aos orbitais $4f$, as propriedades espectrais dos íons Ln(III) são minimamente perturbadas pelo campo externo gerado pelos ligantes. Isso resulta em linhas de absorção $f-f$ finas quando comparadas as largas bandas de absorção $d-d$ dos metais de transição. As transições intraconfiguracionais $4f-4f$ dos íons

lanthanídeos são proibidas pela regra de Laporte no íon livre (não existe mudança de paridade do estado fundamental para o estado excitado), mas essa regra pode ser relaxada se ao redor do íon lantanídeo existir um campo ligante cuja simetria não apresente centro de inversão. No entanto, essas transições são fracas em ambos espectros de absorção e emissão, tendo absorvidade molar baixa e tempo de vida radiativo entre 0,1 - > 1,0 ms.

Para contornar o problema com os baixos coeficientes de absorção dos íons lantanídeos livres, os íons trivalentes são complexados com sistemas de ligantes orgânicos que tem altos coeficientes de absorção.

Quando um íon lantanídeo está inserido num ambiente químico não centrossimétrico, as interações permitem a mistura de estados eletrônicos de paridades opostas para as funções de onda $4f$ e as transições por dipolo elétrico passam a ser parcialmente permitidas. A intensidade de algumas transições são particularmente sensíveis à natureza do ambiente ao redor do íon Ln(III) e, por isso, são chamadas de “hipersensíveis”, como exemplo podemos ter no íon Eu^{3+} , a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. Essas transições hipersensíveis, geralmente seguem a regra de seleção $|\Delta J| \leq 2$ e $|\Delta L| \leq 2$ e podem ser usadas para sondar aspectos estruturais dos íons lantanídeos.

Em princípio, os íons lantanídeos podem ser divididos em quatro grupos, de acordo com as suas faixas de emissão [7]:

1) Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+} são emissores fortes. Todos esses íons tem luminescência na região do visível (Tb^{3+} : 545 nm, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$; Dy^{3+} : 673 nm, $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$; Eu^{3+} : 614 nm, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$; Sm^{3+} : 643 nm, $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$).

2) Er^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+} são emissores fracos na região do infravermelho próximo. A fraca luminescência desses íons é atribuída ao

fato de que eles tem níveis eletrônicos muito próximos uns dos outros, fazendo com que as transições não radiativas sejam favorecidas [8].

3) La^{3+} e Lu^{3+} , não exibem luminescência; o primeiro não por não apresentar elétrons f e o segundo por ter o subnível 4f totalmente preenchido.

4) Gd^{3+} não exhibe luminescência porque seu primeiro nível excitado está muito acima dos níveis tripleto de qualquer matriz ou ligante comumente usado.

A baixa intensidade das bandas observadas para os íons emissores fracos decresce na seguinte ordem: Tm^{3+} , Yb^{3+} , Pr^{3+} , Ho^{3+} , Nd^{3+} e Er^{3+} . A diminuição do rendimento total da luminescência em alguns compostos quelatos é evidenciada pelas larguras das fendas e do tempo de exposição necessário para as análises. O baixo rendimento de luminescência dos compostos com esses íons pode ser atribuído a alta taxa de relaxação cruzada interna. O concomitante baixo rendimento de fosforescência também observado indica uma eficiente supressão (quenching) do estado tripleto. Todos os íons desse grupo possuem estados de energia 4f muito baixos, para os quais pode haver transferência interna de energia, acreditando-se que essa transferência para os estados eletrônicos mais baixos seja o principal processo de supressão. Então, é de se esperar que deste grupo o Yb^{3+} apresente o maior rendimento de luminescência porque ele tem apenas um nível de energia 4f excitado, visto que após o processo de transferência de energia para o íon, essa energia que é dissipada radiativa ou não radiativamente é dependente do espaçamento entre os níveis 4f. Outros fatores podem influir na baixa emissão, além de osciladores O-H de moléculas de água no composto, no caso do neodímio podemos ter uma acentuada diferença de energia entre o estado

triplete do ligante e o estado excitado $^4F_{3/2}$ que tem uma energia em torno de $12\,000\text{ cm}^{-1}$.

Ênfase particular foi dada para estudar o tempo de vida de luminescência de complexos de Eu(III) e Tb(III), à espectroscopia de excitação para se estudar o ambiente de coordenação ao redor do íon Eu(III) e a sensitização do íon lantanídeo, processo que ocorre quando o ligante orgânico coordenado ao íon metálico absorve radiação na região do UV ou UV-próximo e subsequentemente, transfere a energia ao íon Ln(III) que, em seguida, emite a energia via luminescência, processo conhecido como efeito antena.

2.2 Propriedades Espectroscópicas

Alguns aspectos das propriedades luminescentes de lantanídeos como: as transições intraconfiguracionais, magnitude, o número de linhas e as taxas das transições são bastante influenciados pela natureza do ligante [9]. Então, os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt (Ω_2 , Ω_4 e Ω_6) podem fornecer uma grande quantidade de informações a respeito do grau de covalência das ligações químicas entre o íon metálico e os ligantes (Ω_6), a simetria local ao redor do íon lantanídeo (Ω_2 e Ω_4), efeitos a longa distância (Ω_4) e a rigidez do sistema (Ω_6) [10, 11]. Resultados não publicados mostram que o grau de covalência da ligação metal-ligante aumenta do Ω_2 ao Ω_6 , podendo chegar a 90% nesse último parâmetro.

Os parâmetros de intensidades (Ω_2 , Ω_4 e Ω_6) tem sido largamente estudados e calculados para complexos de Eu^{3+} e outros lantanídeos [12]; esse conjunto de parâmetros podem ser usados como ferramentas para comparar

as propriedades das intensidade $f-f$ de diferentes sistemas contendo íons lantanídeos. Podem ser utilizados ainda, para obter relações entre as propriedades espectrais e estruturais para diferentes compostos contendo íons Ln(III).

Os valores dos parâmetros de intensidade Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 podem ser calculados tomando como base a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ permitida por dipolo magnético que praticamente independe do ambiente químico ao redor do íon Eu^{3+} e pode ser tomada como uma referência interna para todos os espectros. Com isso, os Ω_2 e Ω_4 são determinados pelas transições correspondentes $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$. O Ω_6 é negligenciado porque a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$, normalmente não é detectada experimentalmente. Os coeficientes de emissão espontânea (A_{0J}) com $J = 0, 2, 3$ e 4 podem ser calculados a partir do A_{01} (coeficiente de emissão espontânea de Einstein entre os níveis 5D_0 e 7F_1) pela seguinte equação:

$$A_{01} = 0,31 \times 10^{-11} \times n^3 \times (\sigma_1)^3$$

Onde: A_{01} define a probabilidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$;

n = índice de refração do composto;

σ_1^* = energia média da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$.

$0,31 \times 10^{-11}$: constante característica ao íon Eu^{3+} .

* A energia média da transição pode ser tomada como a energia do baricentro da transição, calculado a partir da área da banda a meia altura e a média das energias de cada pico.

No vácuo, o A_{01} pode ser usado com um valor de $14,65 \text{ s}^{-1}$, enquanto que ao ar atmosférico o valor fica próximo de 50 s^{-1} ($A_{01} = n^3 \cdot A_{01(\text{vácuo})}$), quando se considera o valor do índice de refração igual a 1,5 [13].

Com isso, podemos relacionar A_{01} com as outras probabilidades de transição e assim calculá-los.

$$\frac{A_{02} \cdot \sigma_2}{A_{01} \cdot \sigma_1} = \frac{S_{02}}{S_{01}}$$

Onde: A_{02} define a probabilidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$;

σ_2 = energia média da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$.

S_{01} = área sob a curva da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$.

S_{02} = área sob a curva da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$.

Então, para calcular o Ω_2 , usa-se a expressão:

$$A_{02} = 2,33 \cdot 10^8 \cdot (\sigma_2)^3 \cdot \frac{n(n^2 + 2)^2}{9} \cdot \Omega_2$$

Onde: Ω_2 = parâmetro de intensidade;

n = índice de refração do composto;

$2,33 \cdot 10^8 \rightarrow \langle ^5D_0 || U^{(2)} || ^7F_2 \rangle^2$ da tabela de Carnall.

A taxa radiativa (A_{rad}) é calculada pelo somatório de todas as probabilidades de transição ($A_{00} + A_{01} + A_{02} + A_{03} + A_{04}$) e não radiativa (A_{nrad}) por meio da relação com o inverso do tempo de vida (τ):

$$1/\tau = A_{\text{rad}} + A_{\text{nrad}}$$

A eficiência quântica é calculada pela relação entre as taxas radiativas e não radiativas.

$$\eta = \frac{A_{rad}}{A_{rad} + A_{nrad}}$$

E, finalmente, os ômega são calculados:

$$A_{02} = 2,33 \cdot 10^8 \cdot (\sigma_2)^3 \cdot \frac{n(n^2 + 2)^2}{9} \cdot \Omega_2$$

Para o Ω_4 ,

$$A_{04} = 2,4 \cdot 10^8 \cdot (\sigma_4)^3 \cdot \frac{n(n^2 + 2)^2}{9} \cdot \Omega_4$$

Hoje, após muitos estudos sobre os complexos de íons lantanídeos, muita atenção tem sido reportada aos processos fotofísicos de uma relativamente nova classe de materiais, os chamados polímeros de coordenação, híbridos orgânicos-inorgânicos ou ainda Metal-Organic Frameworks (MOFs).

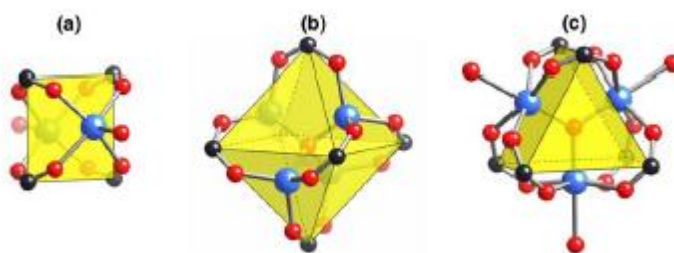
2.3 Metal-Organic Frameworks: Uma Nova Classe de Materiais.

A concepção de novos materiais sólidos cristalinos porosos com funções específicas e que tenham aplicações em diversas áreas de pesquisa tem sido um desafio no meio científico; com isso, muitas estratégias sintéticas foram e estão sendo desenvolvidas [14-16].

Moléculas ou “clusters” com formas pré-selecionadas, os chamados blocos de construção moleculares ou unidades de construção secundárias

(secondary building units - SBUs), podem ser utilizados como unidades de construção química a fim de obter uma estrutura final uni, bi ou tridimensional composta por essas unidades (Figura 2.2).

Figura 2.2: Unidades de Construção Secundárias Inorgânicas Tridimensionais (SBUs): a) quadradas com dois sítios de ligação; b) um cluster octaédrico e c) trigonal prismático com três sítios de ligação.



A resistência desses blocos de construção moleculares formados e, consequentemente, a rigidez total do sistema são essenciais na aplicação de materiais porosos, pois a falta dessas propriedades pode levar ao colapso da estrutura.

Diante disto, definem-se polímeros de coordenação como materiais sólidos formados por uma extensa rede de íons metálicos (ou clusters) coordenados a ligantes orgânicos multidentados. Essa definição engloba uma grande variedade de materiais com íons metálicos e moléculas orgânicas contendo diferentes características, como por exemplo, cristalinos e amorfos, bem como sólidos porosos e não-porosos. Uma classe especial desses materiais consiste nas chamadas metal-organic frameworks (MOFs) que são compostos cristalinos porosos com fortes interações entre o íon metálico e os ligantes [17].

O recente interesse em MOFs é uma consequência da simultânea ocorrência de três importantes características: cristalinidade, porosidade e a existência da forte interação metal-ligante. Essa combinação única de propriedades coloca as MOFs numa classe especial de substâncias, pois conduz a materiais estáveis até temperaturas em torno de 300 °C.

Essas estruturas microporosas fornecem uma área superficial aparente de cerca de 5900 m² g⁻¹ e volumes específicos de poros de cerca de 2 cm³ g⁻¹, junto com uma grande variedade de dimensões de poros e topologias[18]. O elevado volume dos poros desencadeou uma extensa investigação na aplicação em estocagem e separação de gases [19-21].

A presença de fortes interações metal-ligante pode conferir porosidade permanente ao material, como por exemplo, a possibilidade de remoção completa de moléculas de solventes sem o colapso da estrutura. Esta propriedade tem fornecido um critério adicional na classificação dos polímeros de coordenação como de primeira, segunda e terceira geração [22]. Polímeros de coordenação de primeira geração são materiais contendo sistema de poros sustentados por moléculas hospedeiras, que irreversivelmente colapsam após a remoção dessas moléculas hospedeiras; Materiais de segunda geração tem um sistema de poros robusto, com porosidade permanente após remoção das moléculas hospedeiras; e finalmente, compostos de terceira geração tem um sistema de poros flexível, que mudam dependendo da presença das moléculas hospedeiras ou responde a estímulos externos, como luz, temperatura ou campo elétrico. Essa última categoria é também conhecida como polímeros de coordenação porosos dinâmicos [23]. De acordo com essa classificação, neste trabalho, as MOFs serão consideradas como de segunda ou terceira geração.

2.4 Nomenclatura

Provavelmente pelo pequeno espaço de tempo do desenvolvimento desses materiais e pelo fato de que não há uma definição geral aceita, não existe uma nomenclatura padrão para as MOFs (assim como existe para as zeólitas) [24].

Alguns pesquisadores tendem a usar um nome descritivo para materiais preparados em seus laboratórios, consistindo, em muitos casos, de acrônimos seguidos por um número que, aproximadamente, representa a cronologia da ordem de preparação. O acrônimo pode indicar (i) o tipo de componente do material, como uma série MOF-n (metal organic framework), COF-n (covalent organic framework), RPF-n (rare-earth polymeric framework) ou MPF-n (metal peptide framework); (ii) o tipo de estrutura, como na série ZMOF-n (zeolite-like metal organic framework), ZIF-n (zeolitic imidazolate framework) ou mesoMOF-n (mesoporous metal organic framework); ou (iii) o laboratório em que o material foi preparado, como por exemplo na série MIL-n (matériaux de l'Institut Lavoisier), HKUST-n (Hong-Kong University of Science and Technology), CPO-n (coordination polymer of Oslo), e ITQMOF-n (Instituto de Tecnología Química Metal Organic Framework) [25-35].

2.5 A Síntese das MOFs

A síntese das MOFs é usualmente conduzida em fase líquida, com o solvente puro ou mistura de solventes. O método sintético geralmente consiste da mistura de soluções contendo o metal e o componente orgânico, a

temperatura ambiente ou via (hidro) solvotermal e com ou sem ligantes auxiliares. Uma grande variedade de íons metálicos pode ser utilizada, como metais alcalinos, alcalinos-terrosos, metais de transição e de terras-raras. A utilização de componentes orgânicos como moléculas rígidas (por exemplo: sistemas aromáticos conjugados) é, usualmente, preferida, pois favorece a formação de estruturas cristalinas, porosas e estáveis.

A natureza do solvente, o ligante ou a presença de cátions e outras moléculas hospedeiras na síntese de MOFs podem ter um drástico efeito na estrutura cristalina do material obtido. Assim, uma dada combinação metal-ligante pode levar a um número de diferentes estruturas (polimorfismo), dependendo de pequenas mudanças nos parâmetros de síntese. Um exemplo claro do efeito desses parâmetros é representado pela síntese de zinco imidazolatos. Tian *et al* [36], prepararam sete compostos diferentes com a fórmula geral $[Zn(im)_2 \cdot xG]$ (im = imidazolato, G = molécula hospedeira, $x = 0,2 - 1$), que se juntou a família dos outros já existentes zinco imidazolatos. O mesmo metal e componente orgânico foram utilizados na síntese de todos os sólidos, somente o solvente foi alterado durante as reações.

Para o químico, a síntese de polímeros de coordenação pode ser considerada como um “jogo de construção”: a arquitetura final depende dos módulos de construção (ligantes orgânicos, centros metálicos, contra-íons e moléculas de solvente) e suas compatibilidades. A compreensão das interações intermoleculares e do projeto de formação de novos materiais cristalinos com propriedades físicas e químicas desejadas é descrito como a engenharia de cristais [37]. Em circunstâncias apropriadas, cristais podem ser considerados como a soma de uma série de eventos de reconhecimento

molecular reproduzíveis. Isso significa que o controle do arranjo total dos módulos pode ser imaginado com predição da topologia e da dimensionalidade, mas não a estrutura cristalina exata (os parâmetros de cela).

2.5.1 Métodos de Síntese das MOFs

A síntese de polímeros de coordenação cristalinos tem sido um desafio constante nessa área da Química Inorgânica. As estratégias de sínteses[38] desses sólidos cristalinos podem ser pensadas como uma coordenação direta dos íons metálicos aos ligantes orgânicos em que se tenta manter a integridade estrutural das unidades de construção para a montagem de extensas redes poliméricas. Essa estratégia de síntese é realizada em termos de duas importantes e principais técnicas que podem levar a sistemas cristalinos: a técnica de difusão e os métodos hidro/solvo/ionotermal. Cristais de boa qualidade podem ser sintetizados pelo método de difusão em que polímeros de coordenação com estequiometria desejada podem ser obtidos, mas as MOFs são, geralmente, preparadas pelos métodos hidro/solvotermal. Uma das intenções do uso dessa técnica é vencer a barreira da solubilidade das partes orgânicas e inorgânicas [39, 40]. É importante lembrar que diversos métodos com o mesmo material de partida conduzem, algumas vezes, a diferentes produtos [41]. Com relação aos líquidos iônicos, eles tem sido usados, mas de forma ainda reduzida [42], principalmente pela dificuldade de separação dos produtos.

Em processos solvotermais de sínteses de MOFs as variáveis reacionais como tipo de íon metálico, ligante orgânico, temperatura, pH,

estequiometria, solvente e a etapa de cristalização afetam a topologia dos híbridos porosos.

Então, o método hidro/solvothermal que era originalmente usado para a síntese de zeólitas, tem sido muito adotado na obtenção de polímeros de coordenação. A escala de temperatura de execução é, normalmente, entre 120 - 200 °C em reatores selados e sob pressão. Sob essas condições, a redução da viscosidade da água, aumenta a extração por difusão e, portanto, o crescimento de cristais a partir da solução é favorecido. A diferença de solubilidade entre os componentes orgânicos e inorgânicos no mesmo solvente é, muitas vezes, uma barreira a formação de monocristais. Então, experimentos hidrotermais podem ser uma boa alternativa de como a solubilidade de materiais de partida pode ser aumentada. Esta técnica de cristalização é um método que não está em equilíbrio e pode levar a produtos metaestáveis, quer dizer, a produtos que podem tolerar pequenas perturbações. Isso pode ser influenciado pela velocidade no resfriamento e pelo processo de finalização do experimento.

Outros métodos como micro-ondas [43], precipitação [43], ultrassom [44], eletroquímico [45], podem ser utilizados; alguns deles apresentam vantagens em relação ao hidro/solvothermal, como tempo de reação, mas também mostram desvantagens como na qualidade dos cristais.

2.6 Aplicações

A diminuição nas reservas de combustíveis fósseis é um problema mundial e precisa de uma solução a médio e longo prazo; nesse sentido, as

MOF's podem ser utilizadas para armazenamento de gases estratégicos como H_2 , CO_2 , CH_4 , CO , O_2 , NO_x , C_2H_2 , etc., dentro dos poros por meio de processos de adsorção física [19, 46-48].

A utilidade de materiais funcionais, como as MOFs, é altamente dependente da estrutura desses compostos, como as dimensões das aberturas dos poros, do tamanho das cavidades e suas relativas acessibilidades. A restrição quanto a esses fatores tem limitado as aplicações de MOFs, por exemplo, com tamanhos de poros menores ou iguais a 1 nm, com poucas exceções.

Kitagawa, em 1997 [49], foi um dos primeiros a ter sucesso na aplicação das MOF's no armazenamento de gases, introduzindo grandes quantidades de metano nas cavidades desses materiais, abrindo os caminhos para as pesquisas nessa área, devido a dois fatores principais: as altas áreas superficiais e os elevados tamanhos dos poros.

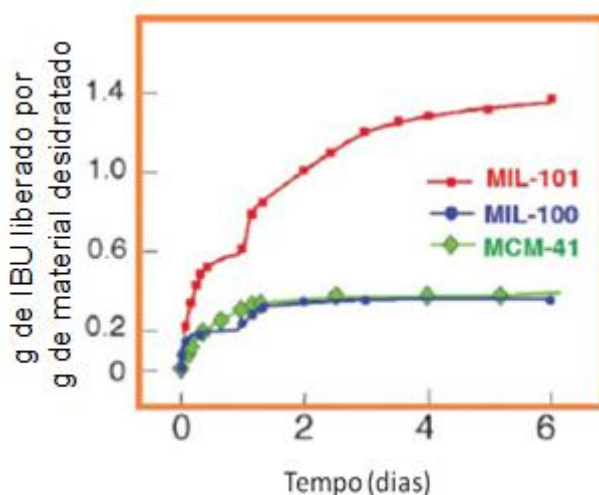
Além das muitas possibilidades de aplicações das MOF's, elas podem ser empregadas também, na adsorção seletiva de líquidos. Jacobson *et al.* [50] introduziram anilina, tiofeno e acetona em cristais de MIL-47 que fez adsorção seletiva de uma mistura contendo essas substâncias.

Yaghi sintetizou MOFs que podem ser expandidas pela adição de anéis de fenileno [51] que apresentam aberturas de poros que vão de 14 a 98 Å, mas tomando como exemplo uma aplicação de adsorção de drogas, um grande passo foi dado com a descoberta das MOF's mesoporosas MIL-100 e MIL-101 [18, 52], que exibem dois tipos de “gaiolas” com 20 e 28 tetraedros; as primeiras, exclusivamente, com janelas pentagonais e as outras com janelas pentagonais e hexagonais proporcionando grandes poros (até 16 Å). Essas

janelas permitem a introdução de largas espécies moleculares, particularmente drogas[53]. MIL-100 e MIL-101 mostram apreciável captação de ibuprofeno em comparação com o que já era conhecido, mas elas adsorvem quantidades diferentes dessa droga (0,35 g e 1,4 g de ibuprofeno por grama de MIL hidratadas, respectivamente), como resultado dos diferentes tamanhos dos poros (25 e 29 Å para a MIL-100 e 29 e 34 Å para a MIL-101). A Figura 2.3 apresenta os resultados da quantidade de ibuprofeno captado por meio do processo de desorção. Essas descobertas foram importantes uma vez que apenas pequenas quantidades de material são necessárias para a administração de altas dosagens da droga. Razões estruturais podem explicar a discrepância nas quantidades adsorvidas, particularmente as aberturas livres das janelas das “gaiolas” em relação ao ibuprofeno. Ambos os sólidos são construídos a partir de grandes tetraedros delimitados por dois tipos de “gaiolas” esféricas. A drástica diferença na adsorção entre MIL-100 e MIL-101 pode ser explicada pela seletiva ocupação das grandes “gaiolas” na MIL-100, enquanto todas as “gaiolas” são ocupadas na MIL-101. Assim, de acordo com o aumento do peso, pôde-se estimar que cada “pequena” gaiola da MIL-101 abriga cerca de 56 moléculas de ibuprofeno e as largas, aproximadamente, 92 moléculas.

Esse comportamento de adsorção inédito pode fazer com que esses materiais atuem como uma peneira molecular interna para moléculas hospedeiras, ocupando poros seletivos, enquanto os poros vazios podem receber moléculas diferentes.

Figura 2.3: Quantidade de ibuprofeno liberado por MIL-100, MIL-101 e MCM-41.



MOF's podem mostrar propriedades de sorção superiores quando comparadas a materiais clássicos como, por exemplo, zeólitas e carvão ativado, em que aumenta num fator de dois a capacidade de armazenagem de gases como dióxido de carbono e hidrogênio com MOFs específicas. Os polímeros de coordenação oferecem diversas vantagens sobre as zeólitas e carvão ativado, tais como a modularidade (alterar intencionalmente algum aspecto para obter um resultado específico, por exemplo, a síntese de filmes finos de MOFs com cristalinidade orientada), altas porosidade e funcionalidade. Mesmo assim, a maioria das *metal-organic frameworks* são térmica e quimicamente menos estáveis que as zeólitas, para aplicações em temperaturas acima de 400 °C e sob condições químicas extremamente severas, ainda são reservadas a materiais puramente inorgânicos [54, 55].

Ao contrário das zeólitas, MOFs podem ter, além do esqueleto principal, a participação do solvente, que tem papel fundamental na estrutura. Nas MOFs, muitas vezes o solvente tem fracas interações com a estrutura principal e, portanto, é facilmente retirado a baixas temperaturas, mantendo,

quase sempre, a arquitetura intacta. Além disso, a existência de partes inorgânicas e orgânicas no composto permite que partes hidrofóbicas e hidrofílicas co-existam dentro dos poros, influenciando nos fenômenos de adsorção. Outra característica interessante das MOFs é a grande variedade de cátions que podem participar da montagem do sistema. De fato, comparadas aos puramente inorgânicos (zeólitas) que são baseados em poucos cátions, como Si e Al, eventualmente dopados com metais de transição, MOFs podem aceitar quase todos os cátions da tabela periódica, pelo menos os que são di-, tri- (incluindo as terras raras) ou tetravalentes. Tendo em vista o grande número de espécies isoladas em química de coordenação, isso fornece uma enorme possibilidade de criação de novas MOFs. Ainda mais, esse número é drasticamente aumentado considerando a grande variedade de funcionalização dos ligantes orgânicos que podem ser associados às partes inorgânicas.

O comportamento de sorção reversível sugere o desenvolvimento de pesquisas no uso de MOF's como sensores de gases, devido às mudanças nas propriedades dielétricas dos materiais causadas pela adsorção ou desorção de moléculas no interior da superfície das MOF's. Dessa forma esses compostos podem ser utilizados para a detecção seletiva de pequenas quantidades de analitos gasosos pela medida da impedância do material [56].

A capacidade das redes de coordenação em detectar diferentes quantidades de umidade em atmosferas gasosas é de grande importância em aplicações domésticas e industriais, por exemplo, no controle de processos de produção e no controle inteligente das condições de vida nos edifícios, em que múltiplas e diferentes aplicações como sensores de umidade surgem, dentre eles, temperaturas de operação, faixas de umidade e estabilidade de solventes.

Os dispositivos usados como sensores de umidade são, principalmente, confeccionados com cerâmica, polímeros ou materiais semicondutores e funcionam basicamente por adsorção ou absorção de moléculas de água da atmosfera e causam uma mudança nas propriedades elétricas do material do sensor (impedância ou resistência e capacitância). O problema é que cada tipo de sensor apresenta uma limitação e a principal é que eles são fabricados, na grande maioria, para detectar umidade relativa na faixa entre 10-90% trabalhando à temperatura ambiente ou ligeiramente acima [57].

Citando apenas um caso de limitação como exemplo, sensores de umidade a base de cerâmica tem que operar com a quimissorção de H^+OH^- na superfície e para evitar um desvio na resistência dessa cerâmica, um tratamento térmico periódico a cerca de 400°C é necessário para regenerar a superfície do sensor [58]. Assim, sensores de umidade à base de cerâmica são frequentemente equipados com um aquecedor suplementar para regenerar o sensor, levando à complexidade de manuseio e custo extra. Esse aquecimento extra não é necessário para sensores à base de polímeros e o custo de fabricação é bem mais baixo que os de cerâmica. No entanto, polímeros pecam pela falta de estabilidade térmica e química e não podem ser utilizados como sensores de umidade em ambientes agressivos. Além disso, sensores de filmes poliméricos mostram resposta lenta e histerese quando expostos a alguns solventes [59].

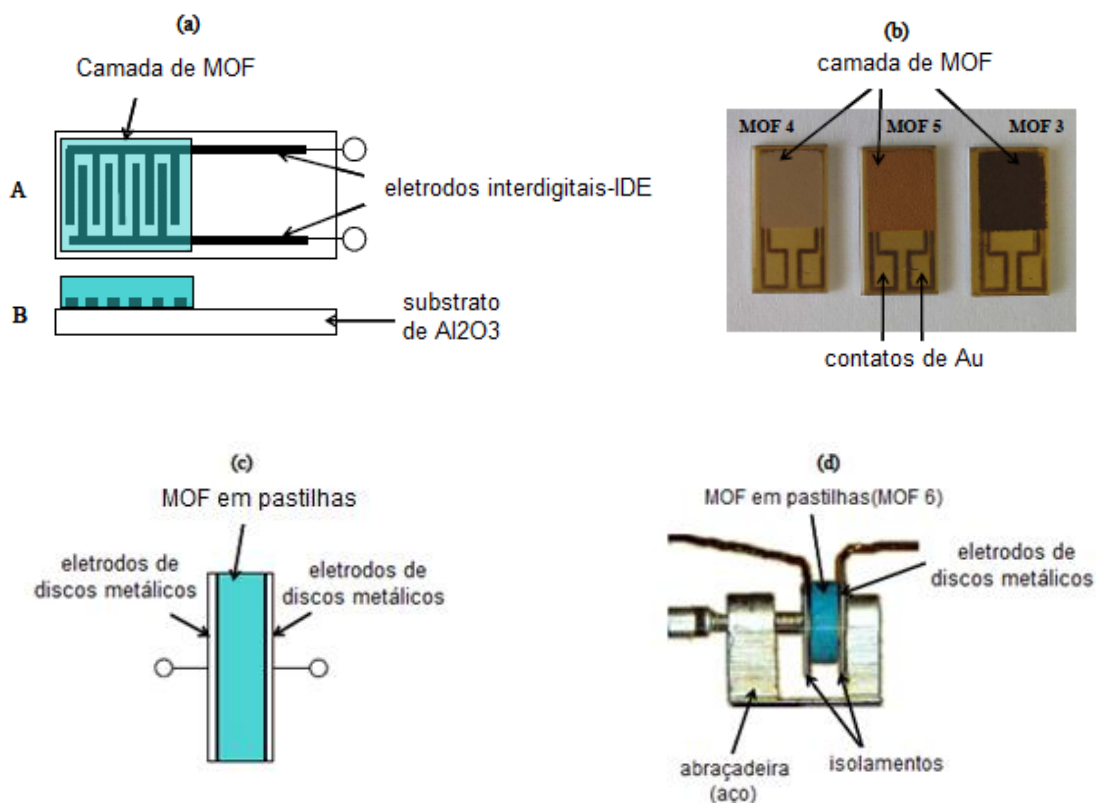
Para aplicações em altas temperaturas acima de 400°C em condições redutoras, zeólitas tem sido utilizadas [57], mas há ainda a falta de sensores para temperaturas médias, entre $100\text{-}300^\circ\text{C}$.

Três MOFs foram testadas como sensores, sendo: Al-tereftalato-MOF (Al-BDC, BasoliteTM A100), Fe-1,3,5-benzenotricarboxilato-MOF (Fe-BTC) e Cu-1,3,5-benzenotricarboxilato-MOF (Cu-BTC). Além dessas três MOFs, sistemas dopados com Li (Fe-BTCld) e Fe(II) (Fe-BTCfd) também foram testados. Esses sistemas foram escolhidos por razões práticas: i) são estáveis até temperaturas de 250°C; ii) todas podem ser sintetizadas em escala industrial; iii) e a produção é economicamente viável. Os sistemas dopados foram produzidos via eletroquímica [60].

Nesse trabalho, as MOFs utilizadas estavam na forma de pós ou pastilhas e dois tipos de sistemas foram montados. No primeiro, os pós foram moídos, misturados com um polímero (KD2721 Zschimmer & Schwartz) e processados com um moinho de três cilindros para que se conseguisse imprimir uma camada espessa. (Maiores detalhes da montagem do sensor podem ser consultados na referência 42). (Figura 2.4)

Já outro sistema montado, apresentado também na Figura 2.4, usou pastilhas conectadas por discos de metal de 6 mm e esses discos, foram equipados com eletrodos conectados por fios de ouro para fornecer a interface condutora para as medidas nos equipamentos.

Figura 2.4: Esquema de montagem dos sensores. (a e b): sensor planar com tecnologia de filme, pasta de MOF impressa a laser e eletrodos interdigitais. (a) visão esquemática e corte transversal; (b) visão real do sensor com as MOFs; (c e d) Sensor com MOFs do tipo pastilhas com eletrodos de discos metálicos; (c) visão esquemática; (d) fotografia do sensor.



Ambos os sensores foram testados em temperaturas entre 120 e 240°C e diferentes composições gasosas (10% de O₂, 10% de CO₂, 1 ppm de C₃H₈, 1 ppm de NO, 1 ppm de H₂, 0 – 18% de etanol, 0 – 35% de metanol) foram misturadas a N₂ como gás de arraste para avaliar a impedância de resposta do sensor. A umidade variou de 0 – 3% vol. de H₂O pela saturação do gás de arraste, com temperatura controlada ou diretamente pela mistura de diferentes quantidades de vapor de água ao gás do ensaio [61, 62].

A maioria desses materiais não mostrou qualquer efeito sobre os sensores quando nitrogênio continha O₂, CO₂, C₃H₈, NO, H₂, etanol, metanol e diferentes quantidades de água. Entretanto, o (Fe-BTC) se mostrou adequado como sensor para a detecção de umidade e de gases hidrofílicos como etanol e metanol. A sensibilidade para etanol e metanol foi bem menor do que para a água. (Os detalhes dos resultados podem ser vistos na referência 42).

Como as MOF's são estáveis até temperaturas próximas a 250°C e a sua síntese tem preços relativamente baixos, esses materiais tornam-se promissores em processos de adsorção e desorção de água como sensores de umidade.

Outro tipo de aplicação estabelecido aos polímeros de coordenação está relacionado ao uso na extração de pesticidas. A MOF (∞ [Gd(DPA)(HDPa)]) [63] foi utilizada para extração de resíduos de pesticidas da planta medicinal *Cordia salicifolia* e ∞ [(La_{0.9}Eu_{0.1})₂(DPA)₃(H₂O)₃] [64] como material adsorvente de pesticidas do vegetal *Lactuca sativa* e feita a determinação por CG-EM.

2.7 Materiais Multifuncionais

Materiais multifuncionais são estruturas molecularmente projetadas para terem funções específicas e tem potenciais aplicações em eletrônica, optoeletrônica, fotônica, fotovoltaicas, spintrônica, memória permanente e que possam escrever e reescrever, sensores, dentre outras. O interesse nesses materiais vem não só da possibilidade de se obter novos projetos com propriedades melhoradas, mas também de combinar diferentes propriedades em um mesmo material. Materiais desse tipo tem grande potencial de impacto

por reduzir tamanho, custos, peso, complexidade e consumo de energia, melhorando a eficiência, a segurança e a versatilidade.

A natureza fornece inúmeros exemplos de materiais que apresentam múltiplas funções. A pele humana, por exemplo, possui várias camadas de células, cada uma das quais possui glândulas de suor, sensores, receptores, vasos sanguíneos e outros componentes com funções para fornecer a estrutura básica e a proteção de órgãos internos.

No campo da Química Inorgânica as zeólitas tem papel de destaque como materiais multifuncionais. Há mais de 200 anos, o cientista sueco Crönstedt descobriu a estilbita [65], o primeiro grupo de aluminossilicatos microporosos cristalinos. O estudo de adsorção e difusão de moléculas orgânicas como benzeno e clorofórmio em zeólitas desidratadas por McBain[66] levou ao reconhecimento do potencial poder de separação de moléculas por zeólitas, surgindo assim, o nome peneira molecular. Zeólitas apresentam também atividade catalítica em muitas reações, devido à presença de alumínio na estrutura desses compostos. Esses átomos de alumínio geram uma carga negativa na rede, que é frequentemente, compensada com cátions sódio. Um exemplo é o uso de zeólitas em reações de catálise ácida, uma vez que a troca de Na^+ com íons NH_4^+ , seguida pela remoção de NH_3 por calcinação, que gera H^+ .

A incorporação de outros metais na estrutura da zeólita também é possível, mas essa substituição depende de fatores estruturais como: o metal deve ser passivo de adotar uma coordenação tetraédrica com os átomos de oxigênio e se encaixar na estrutura. A substituição de Al por outros metais com

carga 2+ mantém o caráter ácido da zeólita, mas a força do próton ácido é alterada significativamente [67].

As MOFs são integradas a esse grupo de materiais multifuncionais, pois apresentam uma gama de aplicações como estocagem de gases, catálise, carreadores de fármacos, sensores, dispositivos luminescentes, em reações pós síntese, dentre outras, já descritas anteriormente.

2.8 Referências

- [1] A. Werner, *Zeitschrift für anorganische Chemie* 3 (1893) 267-330.
- [2] S.R. Batten, S.M. Neville, D.R. Turner, *Coordination Polymers: Design, Analysis and Applications*, RSC, Publishing, Cambridge, 2009.
- [3] B.M. Tassaert, *Ann. Chim. Phys.* 28 (1798) 92.
- [4] S. Petoud, S.M. Cohen, J.-C.G. Bünzli, K.N. Raymond, *Journal of the American Chemical Society* 125 (2003) 13324-13325.
- [5] K.B. Yatsimirskii, N.K. Davidenko, *Coordination Chemistry Reviews* 27 (1979) 223-273.
- [6] F.S. Richardson, *Chemical Reviews* 82 (1982) 541-552.
- [7] J.-C.G. Bünzli, *Chemical Reviews* 110 (2010) 2729-2755.
- [8] R.E. Whan, G.A. Crosby, *Journal of Molecular Spectroscopy* 8 (1962) 315-327.
- [9] J. Monteiro, I. Mazali, F. Sigoli, *J Fluoresc* 21 (2011) 2237-2243.
- [10] B.R. Judd, *Physical Review* 127 (1962) 750-761.
- [11] G.S. Ofelt, *Journal of Chemical Physics* 37 (1962) 511-520.
- [12] G.F. de Sá, O.L. Malta, C. de Mello Donegá, A.M. Simas, R.L. Longo, P.A. Santa-Cruz, E.F. da Silva Jr, *Coordination Chemistry Reviews* 196 (2000) 165-195.
- [13] L.-N. Sun, H.-J. Zhang, C.-Y. Peng, J.-B. Yu, Q.-G. Meng, L.-S. Fu, F.-Y. Liu, X.-M. Guo, *The Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006) 7249-7258.
- [14] S.M. Hawxwell, G.M.A.n. Espallargas, D. Bradshaw, M.J. Rosseinsky, T.J. Prior, A.J. Florence, J. van de Streek, L. Brammer, *Chemical Communications* (2007) 1532-1534.

- [15] C.A. Black, L.R. Hanton, M.D. Spicer, *Chemical Communications* (2007) 3171-3173.
- [16] P. Ren, M.-L. Liu, J. Zhang, W. Shi, P. Cheng, D.-Z. Liao, S.-P. Yan, *Dalton Transactions* (2008) 4711-4713.
- [17] J.L.C. Rowsell, O.M. Yaghi, *Microporous and Mesoporous Materials* 73 (2004) 3-14.
- [18] G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé, I. Margiolaki, *Science* 309 (2005) 2040-2042.
- [19] J.L.C. Rowsell, O.M. Yaghi, *Angewandte Chemie International Edition* 44 (2005) 4670-4679.
- [20] N.L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D.T. Vodak, J. Kim, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Science* 300 (2003) 1127-1129.
- [21] M. Latroche, S. Surblé, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, P.L. Llewellyn, J.-H. Lee, J.-S. Chang, S.H. Jhung, G. Férey, *Angewandte Chemie International Edition* 45 (2006) 8227-8231.
- [22] S.K. Kitagawa, M., *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 71 (1998) 1739-1753.
- [23] S. Kitagawa, R. Kitaura, S.-i. Noro, *Angewandte Chemie International Edition* 43 (2004) 2334-2375.
- [24] C. Baerlocher, L.B. McCusker, *Atlas of Zeolites Framework Types* 17 (2007) 3-4.
- [25] M. Eddaoudi, H. Li, O.M. Yaghi, *Journal of the American Chemical Society* 122 (2000) 1391-1397.
- [26] A.P. Côté, A.I. Benin, N.W. Ockwig, M. O'Keeffe, A.J. Matzger, O.M. Yaghi, *Science* 310 (2005) 1166-1170.

- [27] F. Gándara, A.d. Andrés, B. Gómez-Lor, E. Gutiérrez-Puebla, M. Iglesias, M.A. Monge, D.M. Proserpio, N. Snejko, *Crystal Growth & Design* 8 (2008) 378-380.
- [28] A. Manton, L. Massüger, P. Rabu, C. Palivan, L.B. McCusker, A. Taubert, *Journal of the American Chemical Society* 130 (2008) 2517-2526.
- [29] Y. Liu, V.C. Kravtsov, R. Larsen, M. Eddaoudi, *Chemical Communications* (2006).
- [30] K.S. Park, Z. Ni, A.P. Côté, J.Y. Choi, R. Huang, F.J. Uribe-Romo, H.K. Chae, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Proceedings of the National Academy of Sciences* 103 (2006) 10186-10191.
- [31] X.-S. Wang, S. Ma, D. Sun, S. Parkin, H.-C. Zhou, *Journal of the American Chemical Society* 128 (2006) 16474-16475.
- [32] S.S.-Y. Chui, S.M.-F. Lo, J.P.H. Charmant, A.G. Orpen, I.D. Williams, *Science* 283 (1999) 1148-1150.
- [33] K.O. Kongshaug, H. Fjellvåg, *Solid State Sciences* 4 (2002) 443-447.
- [34] Bogdan V. Harbuzaru, A. Corma, F. Rey, P. Atienzar, Jose L. Jordá, H. García, D. Ananias, Luis D. Carlos, J. Rocha, *Angewandte Chemie International Edition* 47 (2008) 1080-1083.
- [35] Bogdan V. Harbuzaru, A. Corma, F. Rey, Jose L. Jordá, D. Ananias, Luis D. Carlos, J. Rocha, *Angewandte Chemie International Edition* 48 (2009) 6476-6479.
- [36] Y.-Q. Tian, Y.-M. Zhao, Z.-X. Chen, G.-N. Zhang, L.-H. Weng, D.-Y. Zhao, *Chemistry – A European Journal* 13 (2007) 4146-4154.
- [37] C.B. Aakeroy, N.R. Champness, C. Janiak, *CrystEngComm* 12 (2010) 22-43.

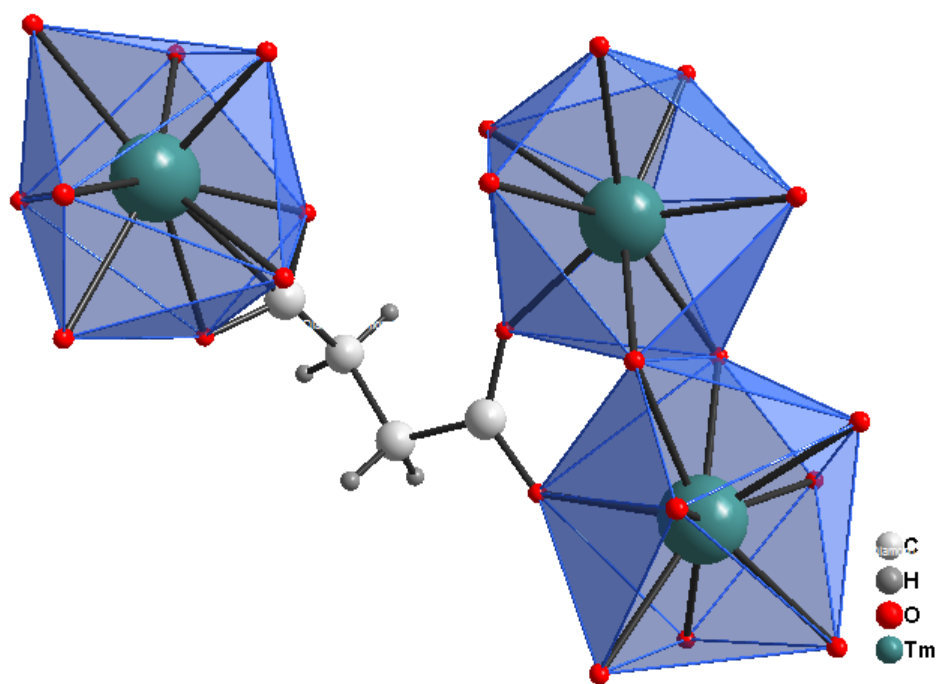
- [38] D. Bradshaw, J.B. Claridge, E.J. Cussen, T.J. Prior, M.J. Rosseinsky, *Accounts of Chemical Research* 38 (2005) 273-282.
- [39] S.N. Kitagawa, S., *Comprehensive Coordination Chemistry II* 7 (2004).
- [40] W. Clegg, *Comprehensive Coordination Chemistry II* 1 (2004) 579-583.
- [41] C.N.R. Rao, A.K. Cheetham, A. Thirumurugan, J. *Phys.: Condens. Matter* 20 (2008) 1.
- [42] E.R. Parnham, R.E. Morris, *Accounts of Chemical Research* 40 (2007) 1005-1013.
- [43] K.M.L. Taylor, A. Jin, W. Lin, *Angewandte Chemie International Edition* 47 (2008) 7722-7725.
- [44] L.-G. Qiu, Z.-Q. Li, Y. Wu, W. Wang, T. Xu, X. Jiang, *Chemical Communications* 0 (2008) 3642-3644.
- [45] U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt, J. Pastre, *Journal of Materials Chemistry* 16 (2006) 626-636.
- [46] S. Bourrelly, P.L. Llewellyn, C. Serre, F. Millange, T. Loiseau, G. Férey, *Journal of the American Chemical Society* 127 (2005) 13519-13521.
- [47] R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, Y. Kubota, R.V. Belosludov, T.C. Kobayashi, H. Sakamoto, T. Chiba, M. Takata, Y. Kawazoe, Y. Mita, *Nature* 436 (2005) 238-241.
- [48] R. Kitaura, R. Matsuda, Y. Kubota, S. Kitagawa, M. Takata, T.C. Kobayashi, M. Suzuki, *The Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 23378-23385.
- [49] M. Kondo, T. Yoshitomi, H. Matsuzaka, S. Kitagawa, K. Seki, *Angewandte Chemie International Edition in English* 36 (1997) 1725-1727.

- [50] X. Wang, L. Liu, A.J. Jacobson, *Angewandte Chemie International Edition* 45 (2006) 6499-6503.
- [51] H. Deng, S. Grunder, K.E. Cordova, C. Valente, H. Furukawa, M. Hmadeh, F. Gándara, A.C. Whalley, Z. Liu, S. Asahina, H. Kazumori, M. O'Keeffe, O. Terasaki, J.F. Stoddart, O.M. Yaghi, *Science* 336 (2012) 1018-1023.
- [52] G. Férey, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, F. Millange, S. Surblé, J. Dutour, I. Margiolaki, *Angewandte Chemie International Edition* 43 (2004) 6296-6301.
- [53] P. Horcajada, C. Serre, M. Vallet-Regí, M. Sebban, F. Taulelle, G. Férey, *Angewandte Chemie International Edition* 45 (2006) 5974-5978.
- [54] M. Müller, S. Hermes, K. Kähler, M.W.E. van den Berg, M. Muhler, R.A. Fischer, *Chemistry of Materials* 20 (2008) 4576-4587.
- [55] A.R. Millward, O.M. Yaghi, *Journal of the American Chemical Society* 127 (2005) 17998-17999.
- [56] P. Kanoo, G. Mostafa, R. Matsuda, S. Kitagawa, T. Kumar Maji, *Chemical Communications* 47 (2011) 8106-8108.
- [57] S. Neumeier, T. Echterhof, R. Bölling, H. Pfeifer, U. Simon, *Sensors and Actuators B: Chemical* 134 (2008) 171-174.
- [58] T. Morimoto, M. Nagao, F. Tokuda, *The Journal of Physical Chemistry* 73 (1969) 243-248.
- [59] E. Traversa, *Sensors and Actuators B: Chemical* 23 (1995) 135-156.
- [60] S. Achmann, G. Hagen, J. Kita, I. Malkowsky, C. Kiener, R. Moos, *Sensors* 9 (2009) 1574-1589.
- [61] S. Achmann, M. Hämmerle, R. Moos, *Sensors* 8 (2008) 1351-1365.

- [62] K. Sahner, R. Moos, M. Matam, J.J. Tunney, M. Post, *Sensors and Actuators B: Chemical* 108 (2005) 102-112.
- [63] P.H. Viana de Carvalho, A. Santos Barreto, M.O. Rodrigues, V. de Menezes Prata, P. Barreto Alves, M.E. de Mesquita, S. Alves Júnior, S. Navickiene, *Journal of Separation Science* 32 (2009) 2132-2138.
- [64] A.S. Barreto, R.L. da Silva, S.C.G. dos Santos Silva, M.O. Rodrigues, C.A. de Simone, G.F. de Sá, S.A. Júnior, S. Navickiene, M.E. de Mesquita, *Journal of Separation Science* (2010) n/a-n/a.
- [65] A.F. Cronstedt, *Akad. Handl. Stocholm*, 1756.
- [66] J.W. MacBain, *The Sorption of Gases and Vapors by Solids*, Rutledge and Sons, London, 1932.
- [67] H.K.a.B. Beyer, G., *New Developments in Zeolite Science and Technology*, in *Proc.*, Kodansha - Elsevier, Tokyo, 1986.

CAPÍTULO 3

Metal-Organic Frameworks com Íons Lantanídeos derivadas do Ácido Succínico



3.1 Introdução

Metal-Organic Frameworks (MOFs) tornaram-se na última década, uma atrativa área de pesquisa e atraído grande atenção tanto dos meios acadêmicos quanto da indústria por causa da sua fascinante topologia [1] e potenciais aplicações em campos como catálise [2], magnetismo [3], separação [4], e armazenagem de gás [5].

Existe um crescente interesse na síntese de MOFs utilizando íons lantanídeos devido às suas propriedades ópticas e magnéticas únicas e também pelos modos de coordenação específicos [6]. Além dessas propriedades, MOFs podem apresentar porosidade permanente, proporcionando características luminescentes não observadas em complexos inorgânicos tradicionais. Primeiro, a habilidade de adsorver moléculas dentro dos poros permite que a espécie a ser imobilizada tenha estreita proximidade com o centro metálico luminescente. A molécula adsorvida dentro do poro pode afetar as propriedades da emissão levando a mudanças nos comprimentos de onda, nas intensidades ou até gerar novas emissões, como resultado da formação de excímeros ou exciplex (excímero = molécula dimérica formada por duas espécies em que pelo menos uma delas está num nível excitado; exciplex = molécula diatômica existindo num nível de energia acima do estado fundamental). Segundo, a rigidez imposta pela rede da MOF, comprime os ligantes de modo não observado em compostos típicos em solução, assim podendo levar a um aumento no tempo de vida de emissão e na eficiência quântica. Então, MOFs podem, não somente incorporar todas as propriedades luminescentes esperadas da química de coordenação tradicional,

mas também novas características que criam um potencial comportamento óptico bastante diferente.

Comparados aos metais de transição do primeiro período da tabela periódica, lantanídeos tem uma grande esfera de coordenação e uma geometria de coordenação flexível.

As propriedades de luminescência e magnetismo de uma série de MOFs usando íons lantanídeos (Pr^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+}) com os ácidos 2-amino-1,4-benzeno-dicarboxílico e o benzeno-tricarboxílico foram estudadas. Os compostos com Eu e Tb apresentaram as emissões características desses íons e todas as cinco MOFs mostraram um fraco comportamento antiferromagnético [7, 8].

MOFs com fórmula geral $[\text{Ln}(\text{mpca})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Mo}(\text{CN})_8].x\text{CH}_3\text{OH}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$ e Er), (mpca = ácido 5-metil-pirazina carboxílico) foram sintetizadas e publicadas por Tanase *et al*, e neste caso, o composto com Tb apresentou comportamento ferromagnético [9].

MOFs oferecem um potencial controle da topologia e da funcionalidade por meio da escolha criteriosa do ligante orgânico. O uso de grupos funcionais específicos pode influenciar os metais que devem ser utilizados [10-15]. Além disso, a geometria do componente orgânico pode influenciar a topologia de todo o composto: ligantes alifáticos flexíveis produzem estruturas mais densas [16-20], enquanto que espécies rígidas ou conjugadas podem promover topologias mais abertas e robustas [21-25].

Lantanídeos, em particular, tem uma afinidade própria por átomos de oxigênio sobre outros grupos funcionais contidos em ligantes e assim, podem

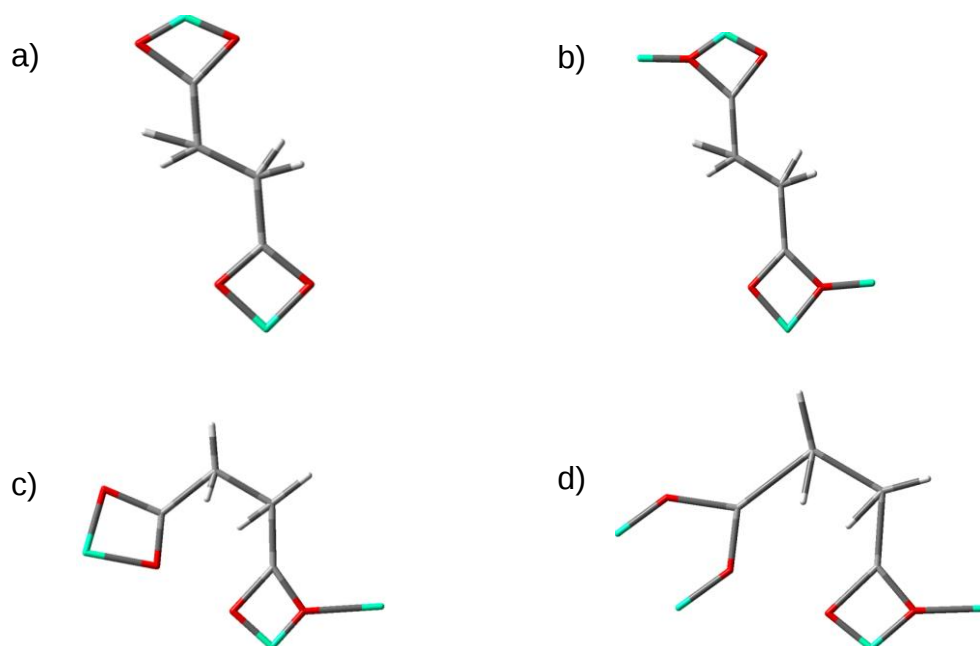
reconhecer ou discriminar uma variedade de ligações e espécies hóspedes, com base, por exemplo, em interações ácido-base [26, 27].

Com relação à estrutura dos polímeros de coordenação, Bernini *et al* [28] descrevem que as condições de síntese são muito importantes na obtenção de certos compostos; pH, tipo de solvente, tempo e temperatura da reação são os fatores mais importantes e susceptíveis de mudanças no design das MOFs [20, 29-32]. As variações na temperatura e no tempo de reação permitem investigar a existência do controle termodinâmico e cinético na formação de fases específicas. No caso de MOFs, portanto, poucos estudos que combinam técnicas experimentais e computacionais foram realizados nesse campo [33].

As MOFs derivadas de succinatos, por exemplo, oferecem um universo de pesquisa bem diversificado para o estudo das mudanças nos parâmetros de síntese por causa da livre rotação das ligações sigma da cadeia carbônica alifática [34, 35], em particular com íons Er(III) [36]. O trabalho de Paul Foster *et al* foi importante na exploração do uso da variação da temperatura para se obter diferentes estruturas de succinatos de cobalto em que as reações foram feitas de 60 a 250 °C [20].

O ligante succinato é flexível devido à presença de ligação sigma entre os carbonos sp^3 e essa falta de rigidez proporciona o surgimento de diversos tipos de conformação que são apresentados na Figura 3.1. Dos quatro tipos apresentados abaixo, os tipos b e d aparecem nas MOFs descritas nesse trabalho.

Figura 3.1: Modos de Coordenação do ligante succinato.



A metodologia de síntese de succinatos de lantanídeos é um campo vasto de pesquisa e as mais variadas condições de síntese foram empregadas, desde variações de temperatura, pH, sistemas hidrotermal – saturação/evaporação e proporção metal/ligante. Os estudos mostram que mudanças nesses parâmetros de síntese pode favorecer a obtenção de estruturas diferentes.

Dois compostos derivados de $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ com ácido 2,2-dimetil-succínico, via hidrotermal, com estruturas diferentes foram obtidos variando a temperatura e o tempo de reação [37]. Na primeira síntese foi utilizada uma temperatura de 170°C por 24h (rendimento de 83,7%) e na segunda, 180°C por 10 dias (26,8% de rendimento) ou, alternativamente, 190°C por 4 dias (72,2% de rendimento).

Os dados cristalográficos indicam que a MOF obtida no primeiro método de síntese (170 °C) tem sistema cristalino triclínico e grupo espacial $P-1$ e o da segunda síntese (180 ou 190 °C), monoclínico e $P2_1/C$.

Num outro artigo, os autores citam que na síntese de MOFs com Eu^{3+} e Tb^{3+} , usam nitratos de lantanídeos [38] e ácido succínico, num sistema de solvente $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ e como ácido coadjuvante, o ácido isonicotínico (apenas para Eu^{3+}), a 160°C e 72h; o sistema cristalino do composto com Eu^{3+} é triclínico, grupo espacial $P-1$ e o de Tb^{3+} é monoclínico e $C2/c$. Vale salientar que os autores dizem ainda, que na estrutura final da MOF com Eu^{3+} , o ácido coadjuvante não participa da formação, mas na mesma síntese sem ele, o composto não é obtido. O objetivo desse estudo publicado nesse artigo foi mostrar a versatilidade do comportamento do succinato como ligante, que apresenta conformação flexível, podendo se ligar por meio de diferentes modos de coordenação.

A seguir, as Figuras 3.2 e 3.3, mostram a estrutura da unidade assimétrica e a estrutura em 3D da MOF com Eu^{3+} /Succinato no sistema triclínico obtido por Cui *et al.*

Figura 3.2: Estrutura da unidade assimétrica da MOF com Eu^{+3} /succinato triclínico.

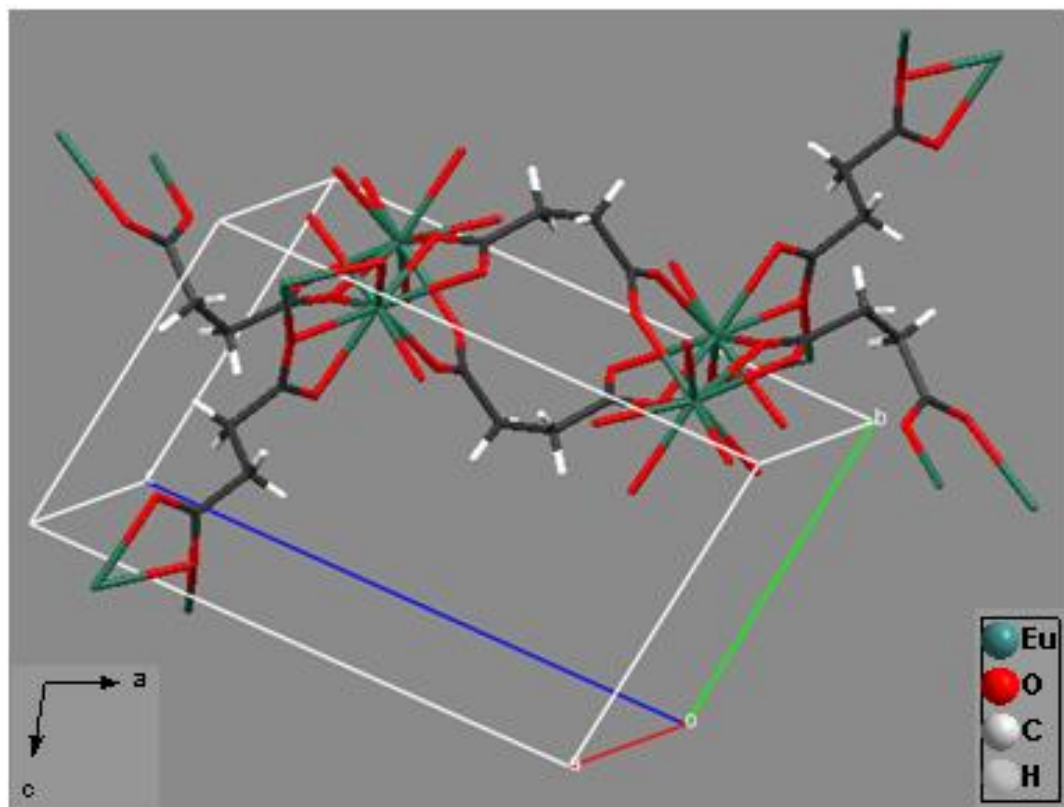
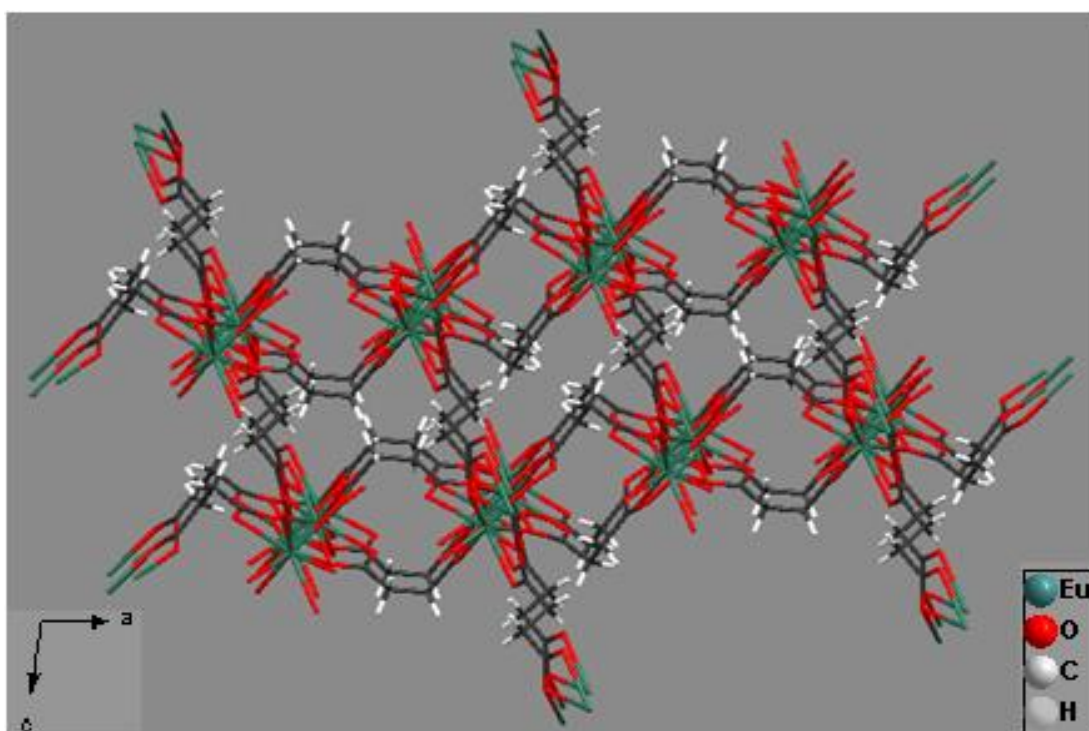


Figura 3.3: Estrutura do polímero de coordenação em 3D com Eu^{+3} /succinato triclínico



A MOF com $\text{Eu}^{3+}/\text{Suc}$, é similar à de $\text{Er}^{3+}/2,2\text{-dimetil-suc}$ triclinico, mas difere quanto à estrutura [37, 38]. Nesse sistema existem dois íons Eu^{3+} cristalograficamente independentes em unidades assimétricas e cada um se liga a nove átomos de oxigênio provenientes dos grupos carboxilatos e de uma molécula de água coordenada.

Os ângulos formados ao redor do Eu^{3+} pelos grupos carboxilatos quelantes também são pequenos, cerca de 50° semelhante à MOF com Er^{3+} , citada anteriormente, e também leva a uma distorção do poliedro.

Existem três grupos ligantes succinatos cristalograficamente independentes, com três tipos de conformações estabelecidas pelos ângulos de torções: anti-conformação (não apresenta tensão torcional) com ângulo de torção $\text{C}(1)\text{-C}(2)\text{-C}(3)\text{-C}(4)$ de $179,2^\circ$; conformação em gauche (apresenta certo impedimento estérico) com ângulo de torção $\text{C}(5)\text{-C}(6)\text{-C}(7)\text{-C}(8)$ de $70,5^\circ$; e uma conformação intermediária com ângulo de torção $\text{C}(9)\text{-C}(10)\text{-C}(11)\text{-C}(12)$ de $88,9^\circ$.

Estruturas diferentes foram obtidas partindo do succinato de sódio [39], numa proporção (1:0,66 – ligante/lantanídeo), por 24h a 175°C , via hidrotermal. A fórmula mínima das estruturas é igual a $[\text{Ln}_2(\text{Suc})_3(\text{H}_2\text{O})].0,5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd} \text{ e } \text{Dy}]$ e todas as MOFs sintetizadas e publicadas nesse artigo estão num sistema monoclinico e grupo espacial $I2/a$.

Nos casos da síntese das MOFs com fórmula $[\text{Ln}_2(\text{Suc})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Ce} \text{ e } \text{Yb}; \text{Suc} = \text{succinato}]$ [38, 40, 41], as estruturas estão num sistema cristalino triclinico e grupo espacial $P-1$. Nesse mesmo sistema, gadolínio cristaliza, quando se utiliza fenantrolina no meio reacional [42].

Vale salientar que as sínteses de todas essas MOFs descritas nesse capítulo já estão relatadas na literatura, com exceção das estruturas das MOFs com Ce^{3+} , Yb^{3+} (monoclínicos) e Tm^{3+} . Observando os dados descritos na literatura, pode ser constatadas variações quanto aos métodos de síntese, como temperatura, proporção metal/ligante e a base utilizada para desprotonar o respectivo ácido, mas todos conduzem a polímeros de coordenação 3D [34-36, 38, 39, 41-46]. A comparação dos resultados obtidos nas análises de raios-x de pó confirma que os compostos são os mesmos já publicados. Os difratogramas comparativos estão no Anexo 1.

3.2 Aplicações de MOFs baseadas em íons Ln(III) e ácido succínico.

Metal-Organic Frameworks usando ácido succínico como ligante foram sintetizadas com quase toda a série dos lantanídeos, mas o campo de aplicação ainda foi pouco estudado. São praticamente três aplicações encontradas na literatura: luminescência na região do visível, comportamento magnético e em reações de catálise orgânica. Com relação às propriedades espectroscópicas, apenas alguns artigos em que são usados Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+} discutem timidamente os espectros de emissão [38, 42, 47]. As propriedades magnéticas também aparecem como aplicações para vários compostos com Ln(III) [39, 44, 47].

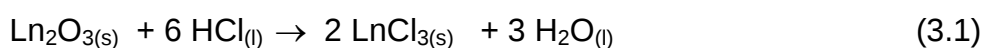
Succinatos de lantanídeos são utilizados como ácidos de Lewis em catálise orgânica, basicamente em reações de acetalização de aldeídos, oxidação de sulfetos e a hidrodessulfurização de tiofenos [35, 41].

3.3 Materiais e Métodos

3.3.1 Reagentes

O ácido butanodióico ou succínico usado nas sínteses foi adquirido da Aldrich e o hidróxido de sódio utilizado foi da marca Dinâmica.

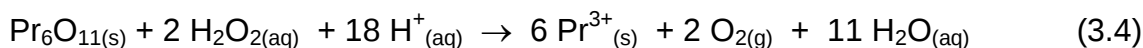
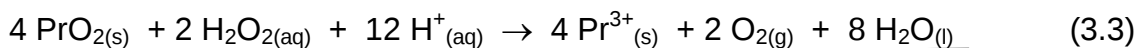
Os sais de lantanídeos ($\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $7\text{H}_2\text{O}$ para Ce^{3+} e Pr^{3+}) foram sintetizados pela reação dos respectivos óxidos com ácido clorídrico concentrado, com 5 mL de água, sob aquecimento e agitação magnética, de acordo com a equação geral, descrita abaixo (Equação 3.1). O ácido clorídrico é adicionado continuamente até o consumo total do óxido adicionado. O final da reação foi determinado com a estabilização do pH em 5, após sucessivas adições e evaporações de água. Ao atingir pH 5, foi adicionado etanol em quantidade aleatória, seguido de evaporação. Finalmente, o sólido obtido foi transferido para um dessecador com sílica gel e mantido sob vácuo.



Nas sínteses dos sais de lantanídeos, os óxidos de térbio e praseodímio utilizados são compostos de uma mistura dos óxidos (III e IV), enquanto o óxido de cério(IV) foi utilizado na síntese do $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Para a síntese dos sais de térbio, praseodímio e cério, houve a necessidade de adicionar peróxido de hidrogênio a 30% (em quantidade proporcional à do HCl adicionado), para a redução de $\text{Tb}^{4+}/\text{Tb}^{3+}$, $\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}$ e

Ce^{4+}/Ce^{3+} de acordo com as reações contidas nas Equações 3.2, 3.3 e 3.4, apenas para o praseodímio como exemplo.



3.3.2 Sínteses das MOFs

O ácido succínico, 0,0590 g (0,5 mmol) foi colocado em 10 mL de água de-ionizada num recipiente de teflon e posto a reagir com uma solução de hidróxido de sódio ($2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) até pH 5-6. Logo após, o cloreto de lantanídeo hidratado, 0,5 mmol foi adicionado; o recipiente foi lacrado e posto no reator. A reação foi conduzida a 120 °C (100 °C para o Tm^{3+}) em estufa com circulação forçada de ar por um período de 96 horas. Após as reações, os sistemas foram resfriados a temperatura ambiente, produzindo monocristais. Os materiais obtidos foram coletados por filtração, lavados com água, posteriormente, com acetona e secos ao ar. Os rendimentos de todas as reações, em relação ao ligante (reagente limitante), estão listados na Tabela 3.1, esses dados foram coletados por meio das pesagens dos cristais após os procedimentos de lavagem e secagem.

Tabela 3.1: Rendimentos das reações baseados no ligante succinato.

MOF	Rend. (%)	MOF	Rend. (%)
La	46,3	Dy	38,8
Ce	28,2	Ho	70,3
Pr	39,4	Er	67,6
Nd	67,9	Tm (100)	44,1
Sm	42,0	Tm (180)	64,9
Eu	68,0	Yb	85,1
Gd	41,3	Lu	33,5
Tb	57,8		

3.4 Resultados e Discussão

Nesta tese, todos os íons lantanídeos foram testados quanto às reações com o ligante succinato para a síntese das MOFs e apesar de bastante investigados, duas delas, com íons túlio (Tm^{3+}), são inéditas. Com Ce^{3+} e Yb^{3+} , os resultados diferem dos já publicados na literatura, pois enquanto esses cristalizam no sistema triclinico, os sintetizados no laboratório de terras raras e apresentados nesse trabalho são monoclinicos e possuem moléculas de água de hidratação. Outros, sintetizados em diferentes temperaturas dos já publicadas, precisam ainda ser investigados por difração de raios-x de monocristal quanto à estrutura. Os compostos descritos na literatura tem uma tendência a cristalizar no sistema monoclinico e grupo espacial $c2/c$ ou $I2/a$; as estruturas que se formam no sistema triclinico, normalmente não tem moléculas de água de hidratação, com exceção do Ho,

mas as estruturas inéditas com o íon Tm^{3+} tem características importantes, pois apresentam a mesma fórmula mínima e cristalizam em diferentes sistemas: a 100 °C, triclinico (*P*-1) e a 180 °C, monoclinio (*I*2/a). A Tabela 3.2 a seguir apresenta os dados mais importantes quanto aos resultados publicados das reações de íons lantanídeos com o ácido succínico. As unidades assimétricas de todas as MOFs se encontram no Anexo 1.

Tabela 3.2: Dados das reações de obtenção das MOFs com íons lantanídeos e o ácido succínico.

MOF	T (°C)	pH	t(h)	NC	Sistema	Dimen.	Prop.(M/L)	Ref
$[\text{La}_2(\text{suc})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	180	7	96	9	Mono <i>c</i> 2/ <i>c</i>		1:1,5	46
$[\text{Ce}_2(\text{suc})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	200	-	72	9	Triclin. <i>P</i> -1	3D	1:2	45
$[\text{Pr}_2(\text{suc})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	180	5-6	72	9	Mono <i>c</i> 2/ <i>c</i>	3D	1:1	52
$[\text{Ln}_2(\text{suc})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ Ln=Pr, Nd, Sm, Eu, Gd e Dy	175	-	24	9	Mono <i>I</i> 2/ <i>a</i>	3D	1:1,5	49
$[\text{Sm}_2(\text{suc})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	200	-	72	9	Mono <i>c</i> 2/ <i>c</i>	3D	1:2	45
$[\text{Eu}_2(\text{suc})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ ¹	160	-	72	9	Triclin. <i>P</i> -1	3D	1:1	48
$[\text{Gd}_2(\text{suc})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ²	170	2	96	9	Mono <i>c</i> 2/ <i>c</i>	3D	1:1,5	51
$[\text{Gd}_2(\text{suc})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	170	2	96	9	Triclin. <i>P</i> -1	3D	1:1,5	51
$[\text{Tb}_2(\text{suc})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	160	-	72	9	Mono <i>c</i> 2/ <i>c</i>	3D	1:1	48
$[\text{Dy}_2(\text{suc})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	170	5,3	72	9	Mono <i>c</i> 2/ <i>c</i>	3D	1:1	56
$[\text{Ho}_2(\text{suc})_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	t. a.	4,5	dias	9	Triclin. <i>P</i> -1	2D	1:1,5	53
$[\text{Ho}_2(\text{suc})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	180	4,5	72	9	Mono <i>c</i> 2/ <i>c</i>	3D	1:1,5	53
$[\text{Er}_2(\text{suc})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	160	7	96	9	Mono <i>c</i> 2/ <i>c</i>	3D	1:1	47
$[\text{Tm}_2(\text{suc})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ³	100	5-6	96	9	Triclin. <i>P</i> -1	3D	1:1	55
$[\text{Tm}_2(\text{suc})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ³	180	5-6	96	9	Mono <i>I</i> 2/ <i>a</i>	3D	1:1	55
$[\text{Yb}_2(\text{suc})_3]$	180	3,5	90	9	Triclin. <i>P</i> -1	3D	1:1,5	50
$[\text{Lu}_2(\text{suc})_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ⁴	80	-	-	8	Mono <i>P</i> 12 ₁ / <i>c</i> 1	3D	-	54

¹Reação feita com ácido isonicotínico em conjunto com o succínico; ²Reação em meio muito ácido; ³Resultados Publicados; ⁴Reação com óxido de lutécio.

Todas as reações produziram monocristais adequados para as análises por difração de raios-x. A coleta inicial dos parâmetros de cela das MOFs com La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, e Er sintetizadas a 120 °C pelo método hidrotermal indicou que esses compostos já tinham sido publicados e a resolução da estrutura não foi realizada. Quanto ao lutécio, a análise da estrutura final ainda não foi concluída, mas parece indicar uma possível MOF inédita com estrutura 2D.

A comparação dos dados de difração de raios-x de pó (Anexos) das sínteses realizadas em nosso laboratório (com os íons Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} e Er^{3+}) com os dados de raios-x de pó gerados a partir dos CIFs publicados, confirma que foram obtidos sistemas monoclinicos compatíveis com as estruturas descritas na literatura. Então, as discussões a seguir serão feitas apenas para as MOFs inéditas.

As MOFs com Eu^{3+} e Tb^{3+} foram estudadas quanto às propriedades espectroscópicas; para o composto com európio, foram calculados os parâmetros de intensidade, tempo de vida, as taxas radiativas e não radiativas e a eficiência quântica.

As MOFs com Eu e Tb foram utilizadas na síntese de compósitos com carvão ativado com o intuito de se verificar possíveis alterações estruturais nesses compostos confinados dentro dos poros do carvão, através dos espectros de luminescência na região do visível. A utilização da MOF com Tb como agente de adsorção de aldicarb em sistemas biológicos foi selecionada aleatoriamente e testada; compósitos foram obtidos das reações *in situ* das MOFs com diversas proporções de carvão ativado. Os materiais apresentaram

capacidade adsortiva melhor que o carvão ativado isolado, um composto já bem descrito na literatura quanto à capacidade de adsorção não seletiva.

3.4.1 MOFs com **Ce-suc** e **Yb-suc**.

As duas MOFs sintetizadas com ácido succínico e cloretos de cério e itérbio cristalizam no sistema monoclinico e adotam o mesmo grupo espacial, $C2/c$. Os parâmetros de cela apresentam pequenas diferenças, mas os compostos possuem a mesma fórmula estrutural, $[Ln_2(suc)_3(H_2O)_2] \cdot H_2O$, onde $Ln = Ce$ (**Ce-suc**) e Yb (**Yb-suc**). Esses dois compostos já foram descritos na literatura, mas os mesmos são triclinicos e não possuem moléculas de água de hidratação. Na preparação dessas MOFs alguns pontos divergem quanto às bases utilizadas para desprotonar o ácido, a proporção metal/ligante, as temperaturas e o tempo de reação.

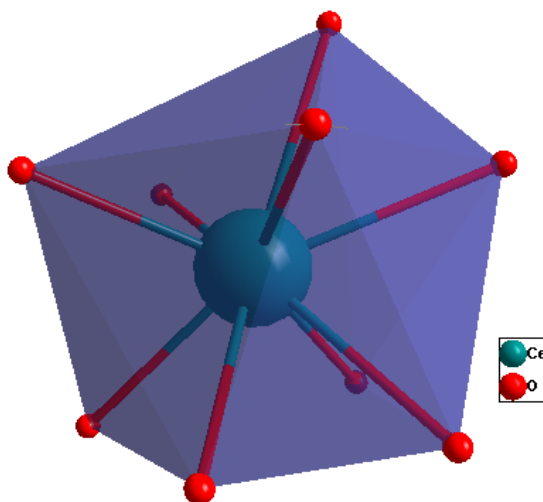
3.4.1.1 Cristalografia de Raios-X

Os compostos (**Ce-suc**) e (**Yb-suc**) são similares a outros Ln -succinatos da literatura [38, 42, 44, 48], sendo isoestruturais aos polímeros de coordenação com fórmula $[Ln_2(suc)_3(H_2O)_2] \cdot 0,5H_2O$ ($Ln = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd$ e Dy) [39], mas com uma molécula de água de hidratação. Nessa MOF (**Ce-suc**), os cátions cério(III) são conectados por dois ânions succinatos cristalograficamente independentes. Um íon succinato apresenta conformação anti com ângulo de torção 180° e modos de coordenação quelato com uma ponte oxo-carboxilato pouco comum. O outro ânion succinato tem conformação

em gauche (ângulo de torção $72,5^\circ$) com coordenação em ponte e também o modo quelato com a ponte oxo-carboxilato. Estes modos de coordenação são encontrados em outros succinatos de lantanídeos [39].

No poliedro de coordenação (Figura 3.4) os íons cério são conectados por oito átomos de oxigênio dos succinatos e outro da molécula de água. Em (Ce-suc), a unidade assimétrica tem um íon cério com número de coordenação nove e geometria prismática trigonal triencapuzada.

Figura 3.4: Poliedro de coordenação de (Ce-suc).



Cada Ce^{3+} adjacente é conectado por dois succinatos um na conformação anti e o outro em gauche, ligados por modos quelato ponte oxo-carboxilato. Os ânions em gauche são conectados por quatro cátions cério formando uma sequência em 1D. Essas redes unidimensionais são ligadas por íons succinatos em anti formando uma estrutura 2D no plano ac (Figura 3.5). Esses ânions succinatos em conformação anti, interligam os planos 2D para formar a estrutura final em 3D. (Figura 3.6).

Figura 3.5: Estrutura da rede de coordenação de (**Ce-suc**) em 2D.

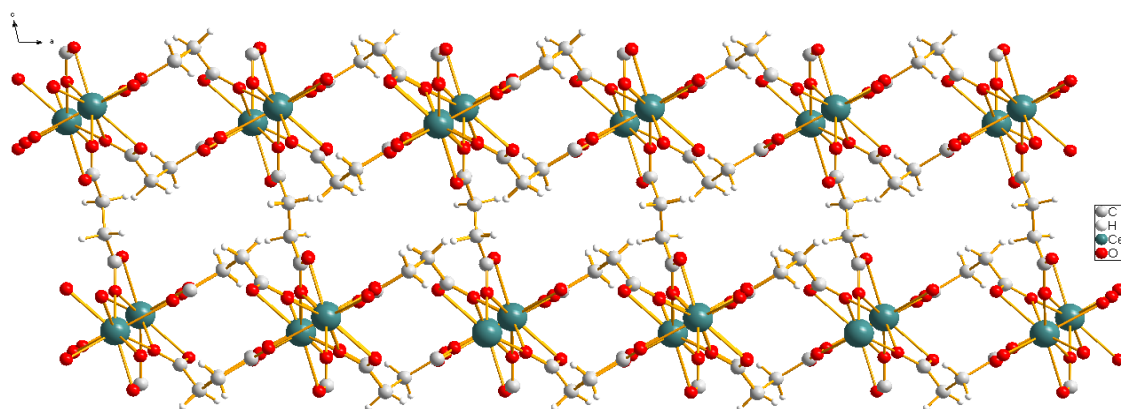
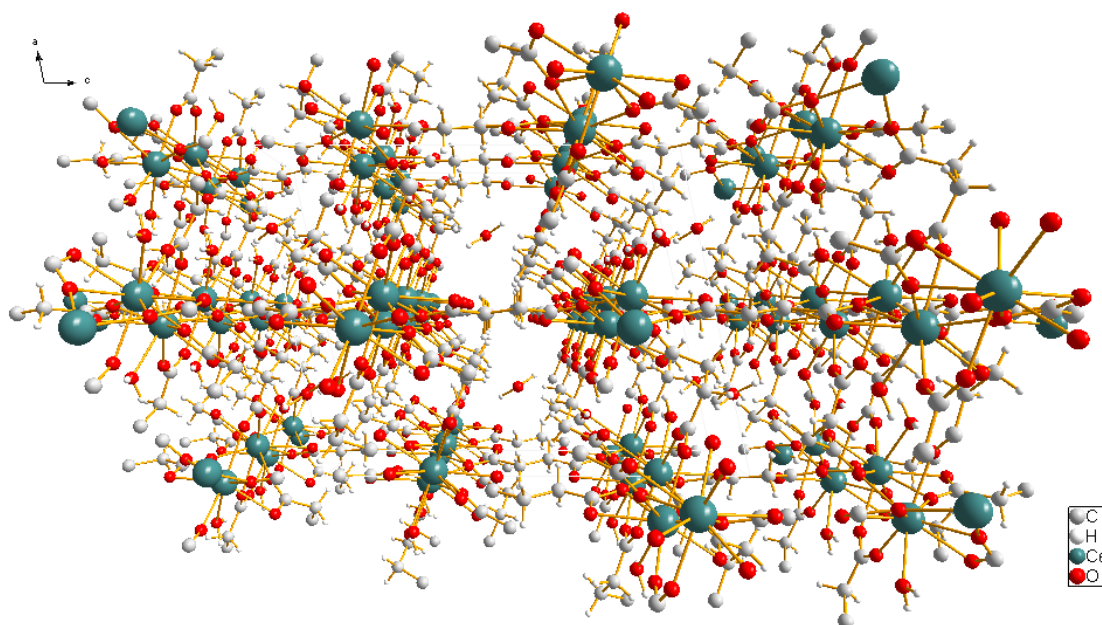


Figura 3.6: Estrutura da rede de coordenação de (**Ce-suc**) em 3D.



Similar ao composto (**Ce-suc**), em (**Yb-suc**) os cátions Yb^{3+} estão numa geometria prismática trigonal triencapuzada, mas existem diferenças nos comprimentos das ligações Yb-O . Na rede de coordenação os cátions estão arranjados numa sequência 2D em zig-zag no plano ac (Figura 3.7). Dois cátions Yb^{3+} adjacentes estão conectados por duas pontes oxo-carboxilato de succinatos anti e gauche. Essas redes 2D são interconectadas por pontes oxo-

carboxilatos de succinatos em conformação anti formando a rede 3D final (Figura 3.8).

Figura 3.7: Estrutura da rede de coordenação de (Yb-suc) em 2D.

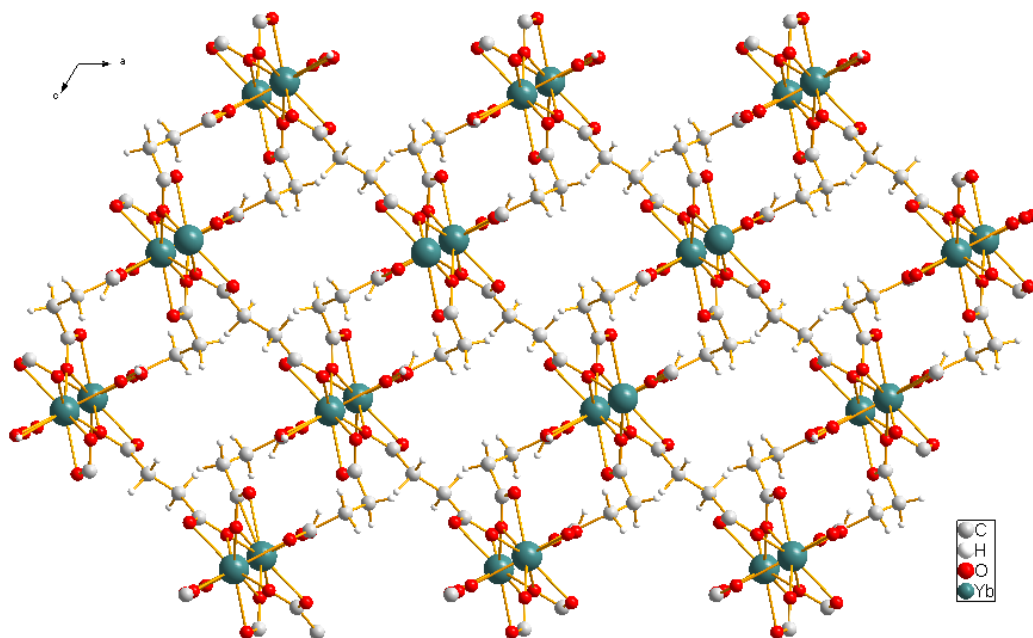
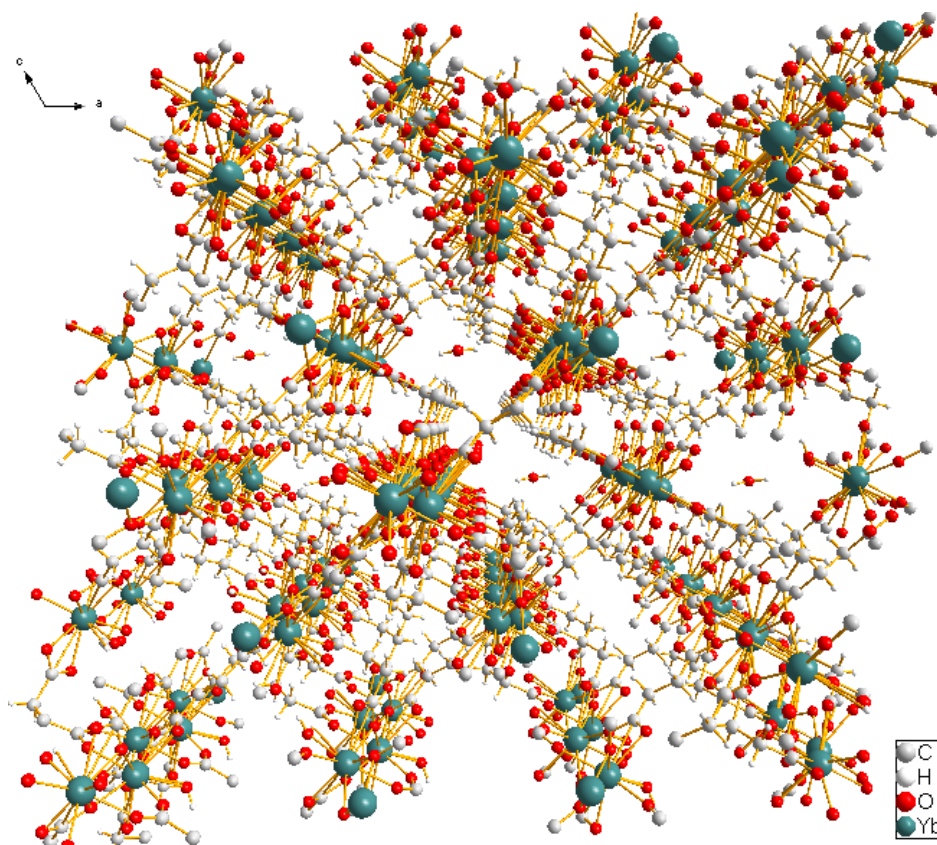


Figura 3.8: Estrutura da rede de coordenação de (Yb-suc) em 3D.



A seguir é apresentada a Tabela 3.3 com os dados cristalográficos de (Ce-suc) e (Yb-suc).

Tabela 3.3: Dados cristalográficos do refinamento estrutural de (Ce-suc) e (Yb-suc).

	Ce-suc	Yb-suc
Fórmula Empírica	C ₁₂ H ₁₈ O ₁₅ Ce ₂	C ₁₂ H ₁₈ O ₁₅ Yb ₂
Peso Molecular	682.50	748.34
Sistema Cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo Espacial	C 2/c	C 2/c
Dimensões Cel.Unit (Å, °)		
a	20.1178(2)	19.7360(3)
b	7.98150(10)	7.59790(10)
c	14.03090(10)	13.7564(2)
β	120.9050(10)	121.3060(10)
Volume (Å ³)	1933.07(3)	1762.47(4)
Z	4	4
D _{calcd} (mg/m ³)	2.345	2.820
μ (mm ⁻¹)	4.725	10.630
F(000)	1304	1400
Index ranges	-26 ≤ h ≤ 26, -10 ≤ k ≤ 10, -18 ≤ l ≤ 18	-25 ≤ h ≤ 25, -9 ≤ k ≤ 9, -17 ≤ l ≤ 17
Reflexões coletadas	8405	10855
Reflexões Independentes	2279 [R(int) = 0.0270]	2057 [R(int) = 0.0289]
Dados/restrições/parâmetros	2279 / 0 / 132	2057 / 0 / 132
Goodness-of-fit on F ²	1.121	1.073
R and R _w	0.0162 and 0.0175	0.0148 and 0.0170
Largest diff. peak and hole (e.Å ⁻³)	0.490 and -0.802	0.718 and -0.668

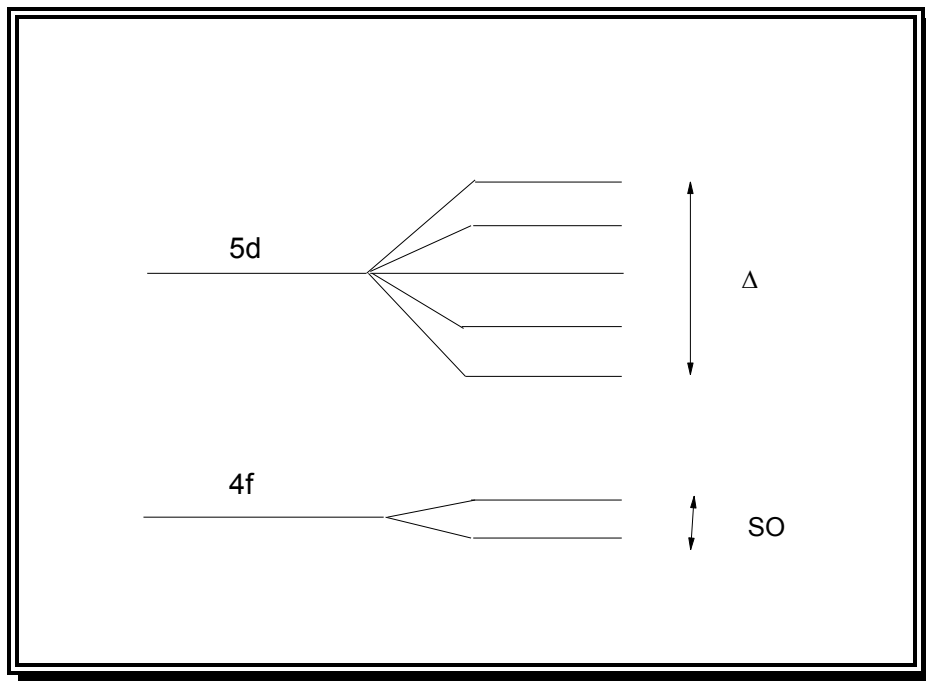
Como diferenças básicas encontradas entre as MOFs sintetizadas (sistema monoclínico) e as publicadas (sistema triclinico) temos que para a estrutura com o íon Ce³⁺ e Yb³⁺, além da presença da molécula de água de hidratação, o grande aumento no volume da célula unitária, chegando até seis vezes mais. Existe um aumento também no número de unidades assimétricas

por célula unitária, fato que deve ser relevante em reações de catálise orgânica e fenômenos de adsorção nas cavidades das MOFs. Outro fator observado é que a molécula de água de hidratação que aparece em **Ce-suc** e **Yb-suc** faz ligações de hidrogênio com as moléculas de água coordenada.

3.4.1.2 Propriedades Luminescentes das MOFs (**Ce-suc**) e (**Yb-suc**).

A configuração eletrônica do íon cério consiste somente de dois multipletos: o $^2F_{5/2}$ do estado fundamental e o estado excitado $^2F_{7/2}$, com cerca de 2000 cm^{-1} entre os dois (Figura 3.9). Portanto, Ce^{3+} tem uma forte absorção na região UV e mostra uma banda larga de luminescência da configuração excitada $5d^1$ para os níveis $^2F_{5/2}$ e $^2F_{7/2}$ da configuração $4f^1$. Usualmente, a emissão do Ce^{3+} é no ultravioleta ou na região azul do espectro, mas alguns compostos podem emitir no verde e/ou no vermelho [49]. Essa grande variação na região de emissão é explicada tanto por efeitos de simetria quanto pela transição $5d \leftarrow 4f$, que ao contrário de outros lantanídeos não proporcionam um efetivo efeito de blindagem f, fazendo com que o íon sinta a influência do campo cristalino do ligante, efeito visto no alargamento da banda de emissão. A transição $5d-4f$ do Ce^{3+} é forte e permitida por dipolo elétrico visto que os níveis são de paridade opostas. Com respeito ao tempo de vida, a comparação com outros íons de terras raras como Eu^{3+} ou Tb^{3+} , o tempo de vida da transição $5d-4f$ do Ce^{3+} é cerca de três ordens de grandeza menor com relação ao tempo de vida das transições $4f-4f$.

Figura 3.9: Níveis de energia do íon Ce^{3+} , $4f^1$ (simplificado). No lado direito, o acoplamento spin-órbita divide o nível 4f em dois componentes (cerca de 2000 cm^{-1}) e o campo cristalino (Δ) divide o nível 5d em cinco componentes que juntos abrangem cerca de $15\,000 \text{ cm}^{-1}$.



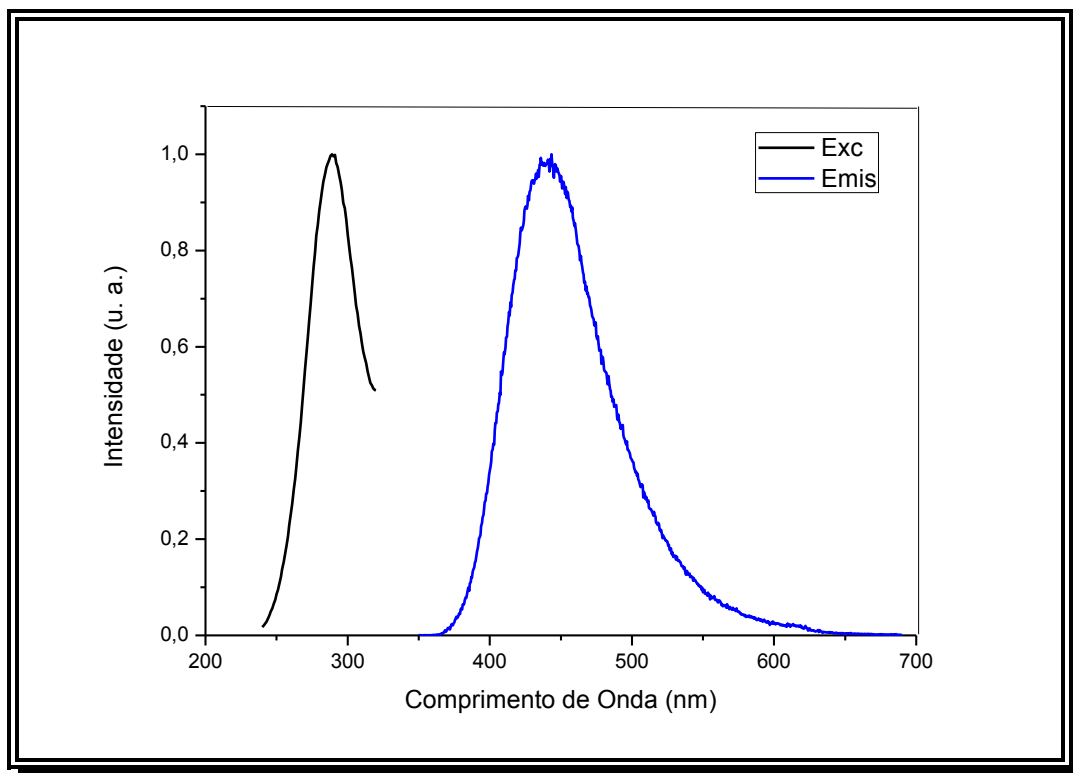
Ítrbio trivalente é um íon especial dentro da série dos lantanídeos em que possui apenas dois níveis eletrônicos 4f. O nível de fluorescência $^2F_{5/2}$ se encontra em torno de $10\,000 \text{ cm}^{-1}$ acima do nível do estado fundamental, $^2F_{7/2}$.

A configuração eletrônica 4f do Yb^{3+} tem os mesmos níveis de energia da configuração eletrônica do Ce^{3+} ($4f^1$), mas o termo do estado fundamental é o $^2F_{7/2}$ e $^2F_{5/2}$ o do estado excitado e a diferença entre eles é bem maior. Com isso o Yb^{3+} tem apenas uma banda de emissão no infravermelho (de 980 até 1030 nm) [50].

Os espectros de excitação e emissão da MOF com cério succinato (**Ce-suc**) no estado sólido são apresentados na Figura 3.10. O espectro de excitação foi detectado com emissão em 444 nm como uma banda larga, monitorando a excitação em 289 nm. O máximo da banda de fluorescência

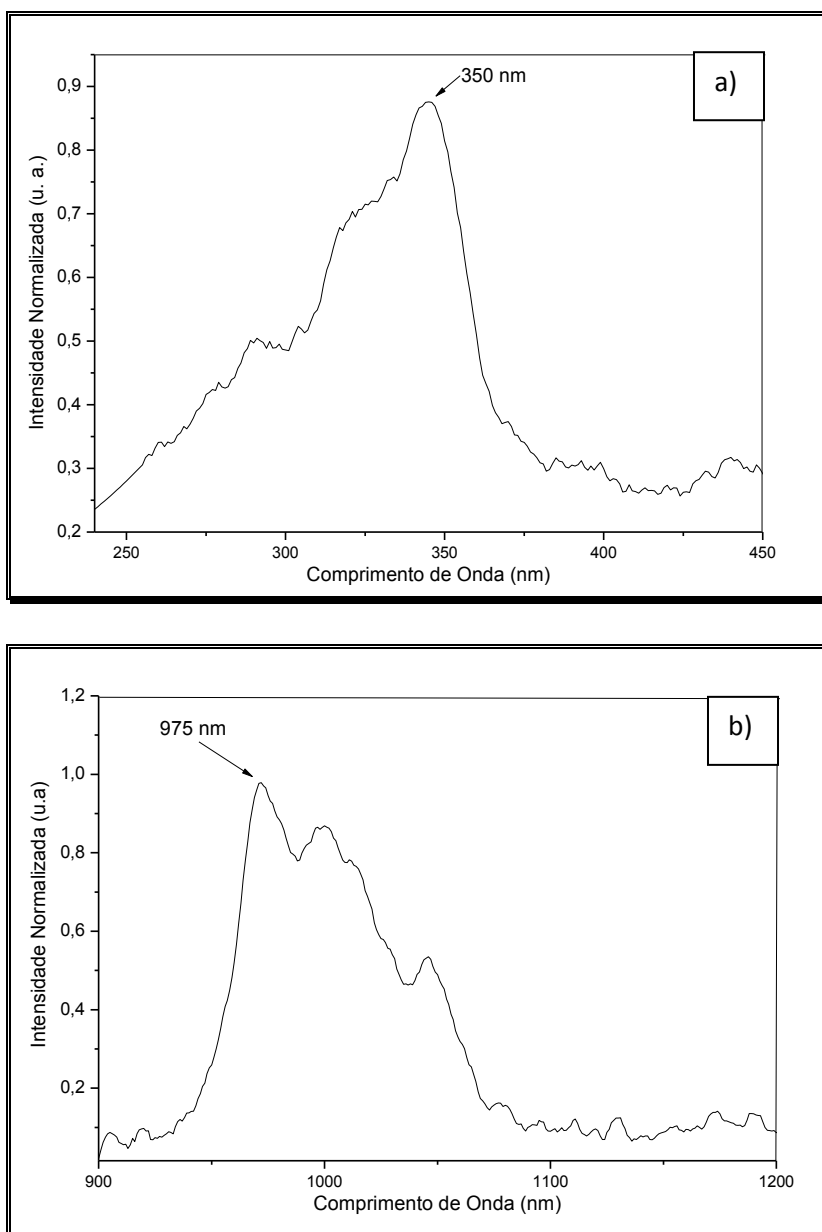
apareceu em 444 nm, que foi atribuído à transição 5d-4f do cério(III) [51-54]. O tempo de vida medido foi menor do que os observados em outros compostos de cério e foi igual a 0,1 ms.

Figura 3.10: Espectro de excitação ($\lambda_{\text{emis}} = 444 \text{ nm}$) e emissão ($\lambda_{\text{exc}} = 289 \text{ nm}$) de (**Ce-suc**).



Os espectros de excitação e emissão de (**Yb-suc**) no estado sólido são apresentados na Figura 3.11. O máximo da banda de emissão aparece em 970 nm ($\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$) que corresponde à transição $^2F_{7/2} \leftarrow ^2F_{5/2}$.

Figura 3.11: a) Espectros de excitação ($\lambda_{\text{emis}} = 975 \text{ nm}$); b) emissão ($\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$) de (Yb-suc).



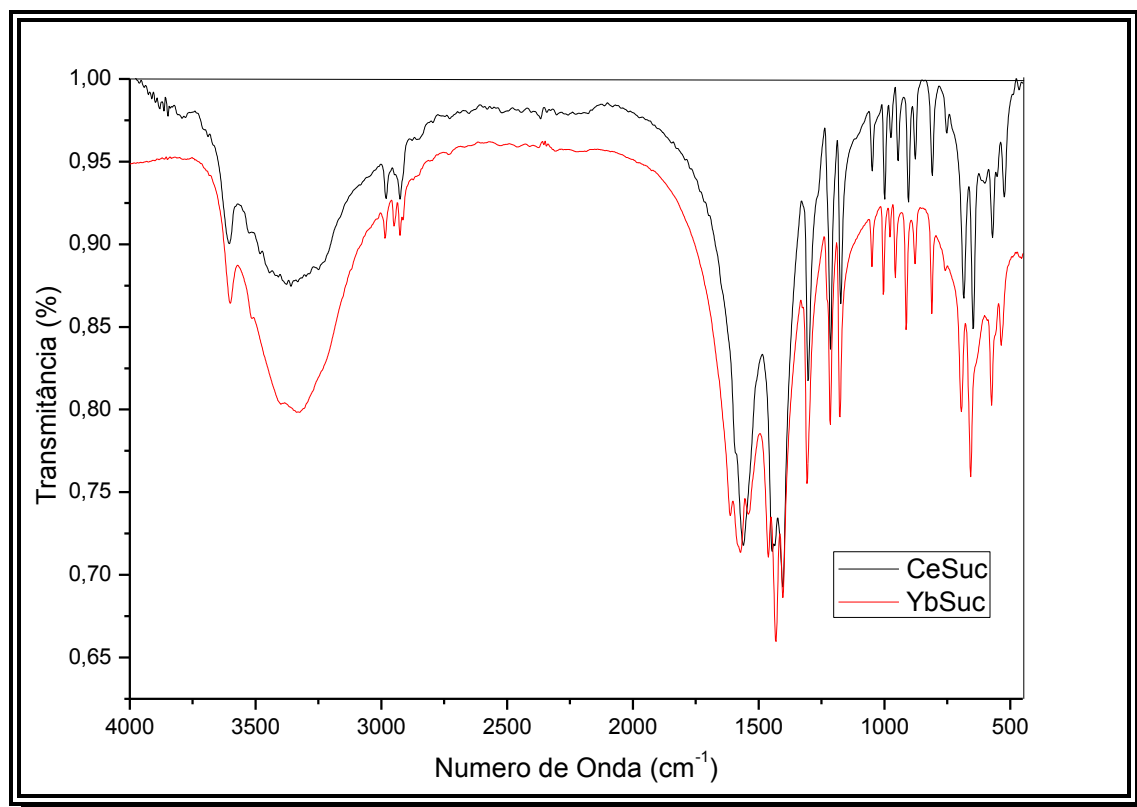
As intensidades das emissões no infravermelho próximo de compostos com o íon itérbio são extremamente fracas. As emissões não radiativas via relaxação vibracional tem sido consideradas como um processo de supressão dominante em compostos de lantanídeo emissores no IV-próximo [55].

3.4.1.3 Espectroscopia no Infravermelho

O espectro na região do infravermelho de **(Ce-suc)** e **(Yb-suc)** são mostrados na Figura 3.12 e três regiões são importantes para análise: as vibrações das moléculas de água, os grupos carboxilatos e os grupos metilênicos.

A sobreposição dos dois espectros mostra que as bandas são similares nos dois compostos. De acordo com os dados estruturais, as MOFs tem moléculas de água de hidratação e também de coordenação e este fato é consistente com as bandas em 3600, 3400 e 3325 cm^{-1} que correspondem aos estiramentos OH. Os componentes centrados entre 2981 e 2921 cm^{-1} são atribuídos aos grupos CH_2 do ligante. As bandas em torno de 1620 cm^{-1} dos compostos **(Ce-suc)** e **(Yb-suc)** são atribuídas aos modos de deformação das moléculas de água que se sobrepõem ao estiramento assimétrico do grupo carboxilato. Os estiramentos dos grupos carboxilatos se desdobram em diversos picos que podem ser explicados pelos diferentes modos de coordenação deste grupo com os íons lantanídeos, encontrados nas análises de raios-X de monocristal de ambos os compostos. Duas bandas em 1597 e 1557 cm^{-1} para **(Ce-suc)** e 1570 e 1539 cm^{-1} para **(Yb-suc)**, correspondem ao estiramento assimétrico (OCO) e as bandas em 1450, 1432 e 1405 cm^{-1} para **(Ce-suc)** e 1463, 1431 e 1404 cm^{-1} para **(Yb-suc)**, atribuídas modos simétricos. Esses desdobramentos não são observados para grupos carboxilatos que apresentam um único modo de coordenação, onde os estiramentos simétrico e assimétrico aparecem como picos isolados, como em sais de sódio, por exemplo [56, 57].

Figura 3.12: Espectros na região do infravermelho de **(Ce-suc)** e **(Yb-suc)**.

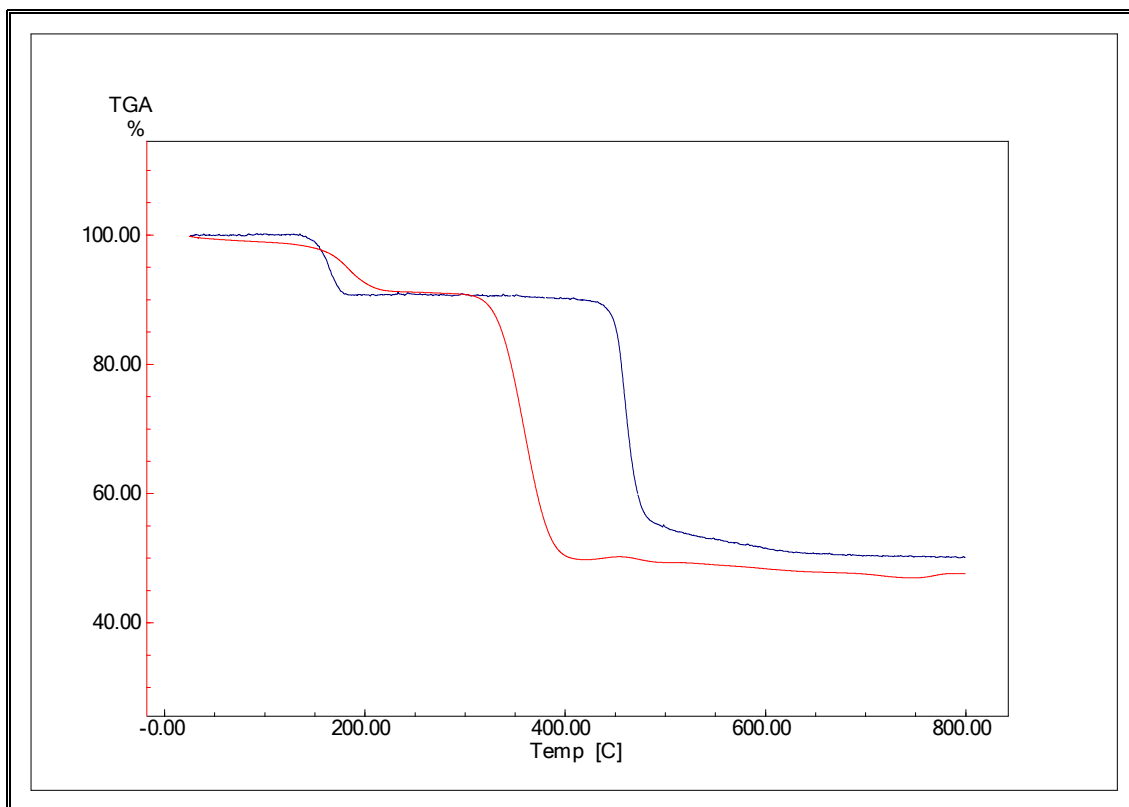


3.4.1.4 Análise Termogravimétrica

A análise térmica mostra que todas as MOFs **(Ce-suc)** e **(Yb-suc)**, após aquecimento, perdem moléculas de água de hidratação e coordenação. A MOF **(Ce-suc)**, em dois eventos (Calc. 2,60%; Enc. 1,95% e Calc. 5,27%; Enc. 6,98%) e a MOF **(Yb-suc)**, num único passo (Calc. 7,22%; Enc. 9,27%). Este comportamento diferente na perda das moléculas de água tem sido observado para os outros succinatos de lantanídeos [42, 44]. O desenvolvimento da decomposição térmica de **(Ce-suc)** e **(Yb-suc)** apresenta um evento final em torno de 400 °C que está associado com a decomposição do ligante orgânico

(Calc. 51,0%; Enc. 41,7% e Calc. 46,52%. Enc. 40,54%, respectivamente).
(Figura 3.13).

Figura 3.13: Termogramas de **(Ce-suc)** - vermelho e **(Yb-suc)** - azul.

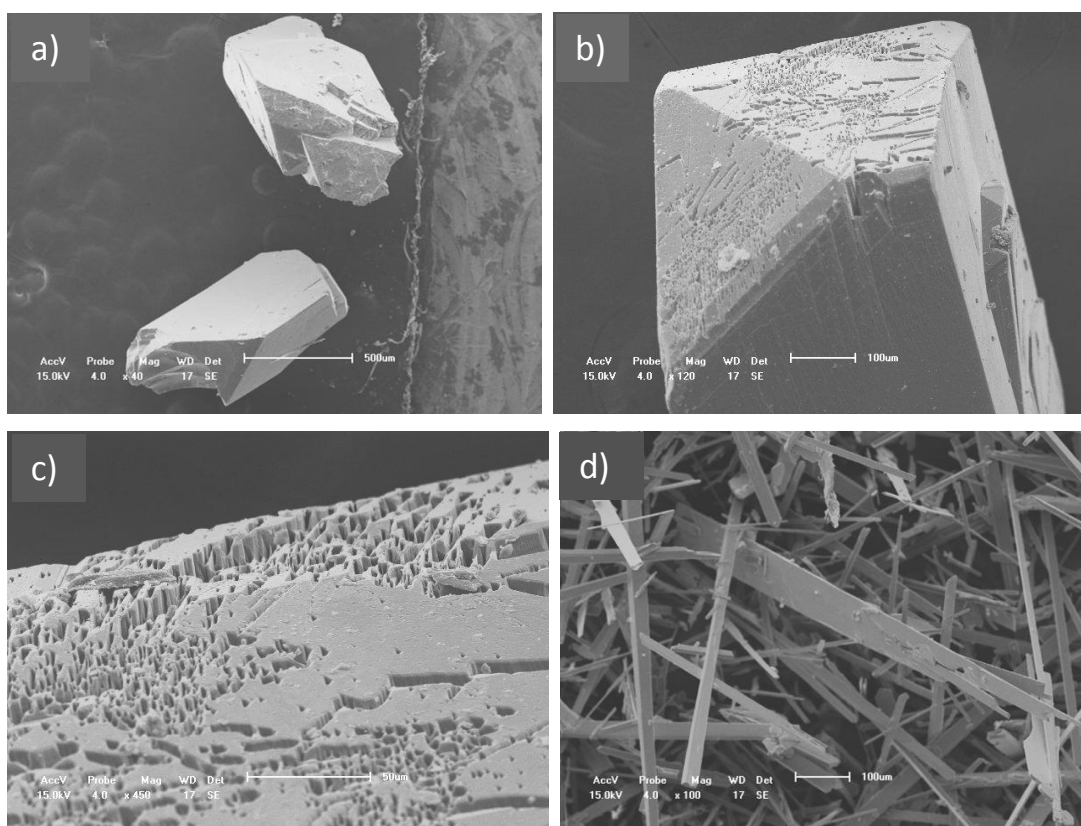


3.4.2 MOFs com Tm^{3+} , triclínico (**Tm-sucT**) e monoclinico (**Tm-sucM**)

As MOFs sintetizadas com o íon Tm^{3+} e o succinato em diferentes temperaturas apresentaram a mesma fórmula mínima $[\text{Tm}_2(\text{suc})_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$, mas diferiram quanto aos sistemas cristalinos; enquanto a 100 °C o sistema obtido foi triclínico, grupo espacial *P*-1 (**Tm-sucT**), a 180 °C, o monoclinico, grupo espacial *I*2/a foi favorecido (**Tm-sucM**). Essa tendência foi observada para outros succinatos de lantanídeos, mas os triclínicos obtidos não apresentam moléculas de água de hidratação, com exceção da MOF com Ho^{3+}

[44]. As diferenças entre os dois compostos começam a serem evidentes com as imagens da microscopia eletrônica de varredura, perceptíveis até mesmo a olho nu; enquanto (**Tm-sucT**) formou cristais em forma de blocos, (**Tm-sucM**) produziu agulhas finas (Figura 3.14). Analisando com uma maior magnificação os blocos da MOF (**Tm-sucT**) vemos nas imagens em (b) e (c), possivelmente, a estrutura porosa exibida pelo polímero de coordenação.

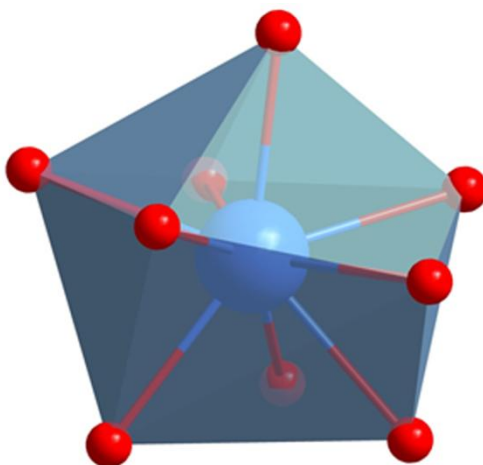
Figura 3.14: Imagens de MEV das MOFs com Tm^{3+} triclinico [$a=40\times (500\text{ }\mu\text{m})$, $b=120\times (100\text{ }\mu\text{m})$; $c=450\times (50\text{ }\mu\text{m})$] e monoclinico [$d=\text{magnificação } 100\times (100\text{ }\mu\text{m})$], respectivamente.



3.4.2.1 Cristalografia de Raios-X

A análise de difração de raios-x de monocristal de (**Tm-sucT**) revelou na unidade assimétrica dois íons Tm^{3+} cristalograficamente independentes. Cada um desses íons é conectado por oito átomos de oxigênio dos succinatos e mais um da molécula de água coordenada formando uma geometria prismática trigonal triencapuzada comum a íons lantanídeos com número de coordenação nove. O poliedro de coordenação é apresentado na Figura 3.15.

Figura 3.15: Poliedro de coordenação da MOF (**Tm-sucT**). Átomos de oxigênio em vermelho e túlio em azul.



Existem três ânions succinatos cristalograficamente independentes definidos pelos ângulos de torção: um em anti conformação com modos de coordenação quelato-ponte oxi-carboxilato com ângulo de torção entre os carbonos C(4A)-C(5A)-C(5B)-C(4B) igual a 180° (perpendicular na unidade assimétrica); outro em conformação gauche com coordenação em ponte e quelato-ponte oxi-carboxilato com ângulo de torção entre C(1)-C(8)-C(9)-C(10) igual a $72,8^\circ$; o último adota uma conformação intermediária com os mesmos

modos de coordenação do gauche e ângulo de torção entre C(2)-C(3)-C(6)-C(7) igual a $73,1^\circ$, já descrita para outros Ln-succinatos.

Na MOF (**Tm-sucT**), a molécula de água de hidratação encontra-se dentro da célula unitária (Unidade Assimétrica - Figura 3.16) e faz ligação de hidrogênio convencional com o oxigênio da molécula de água coordenada. Os íons Tm^{3+} cristalograficamente independentes são adjacentes a uma distância de 3,997 Å e são interconectados por duas pontes-oxo de dois ânions succinatos (gauche e anti) formando uma sequência 1D dos íons $\text{Tm}_2(\text{CO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2^{4+}$ no plano *ac* se estendendo na direção do eixo *a*. Essas redes são interconectadas por íons succinatos em gauche ligando dois Tm^{3+} adjacentes na mesma sequência das outras redes 1D (Figura 3.17).

Figura 3.16: Unidade Assimétrica de (**Tm-sucT**).

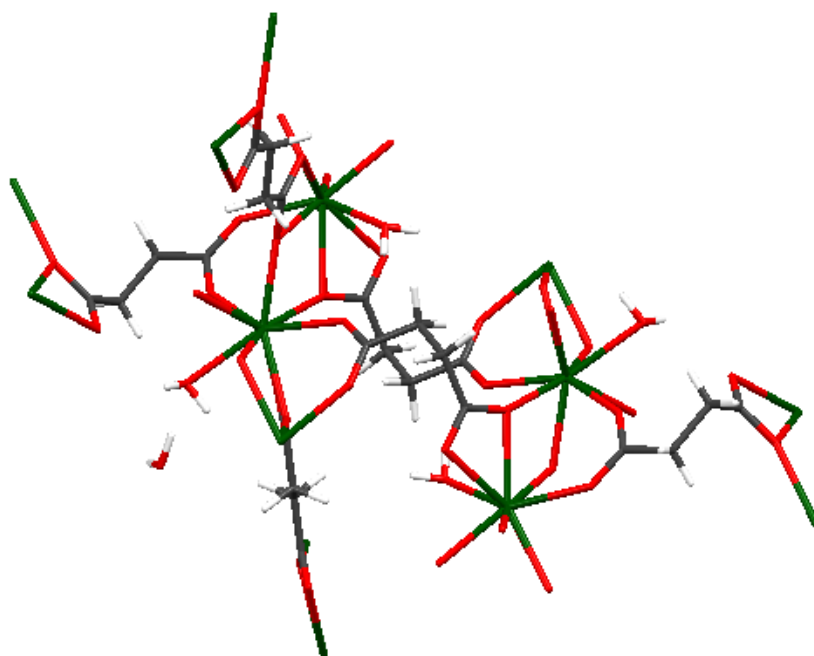
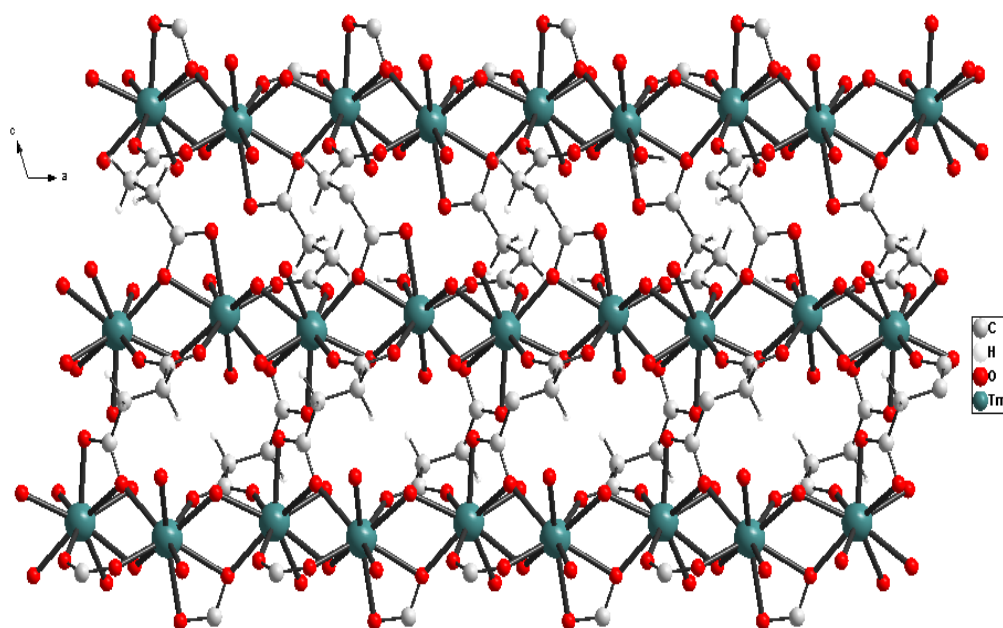
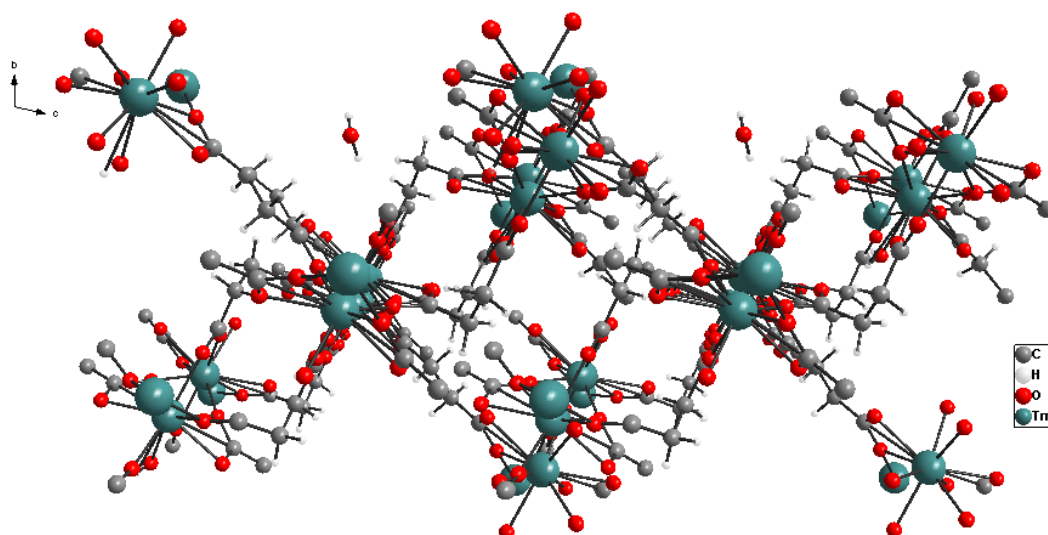


Figura 3.17: Redes de coordenação de (**Tm-sucT**) em 1D.



Essas redes 1D são interconectadas pelo terceiro tipo de succinato formando a rede 3D (Figura 3.18).

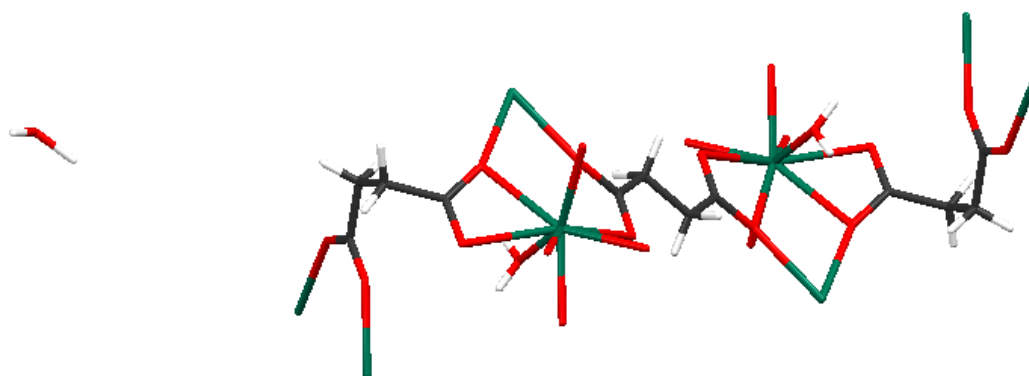
Figura 3.18: Redes de coordenação de (**Tm-sucT**) em 3D.



Na MOF (**Tm-sucM**), os íons Tm^{3+} são cristalograficamente equivalentes, mas adotam o mesmo número de coordenação e a mesma

geometria da MOF (**Tm-sucT**). Ao contrário do composto (**Tm-sucT**), na unidade assimétrica de (**Tm-sucM**) aparecem dois ânions succinatos diferentes que estão envolvidos na arquitetura da rede; um deles em conformação anti com coordenação quelato-ponte oxo-carboxilato e o outro em gauche com coordenação quelato-ponte oxo-carboxilato e ponte com ângulos de torção de 180° e $73,1^\circ$, respectivamente. Ver unidade assimétrica, Figura 3.19.

Figura 3.19: Unidade Assimétrica de (**Tm-sucM**).



Dois íons Tm^{3+} adjacentes são conectados por pontes oxo de succinatos em conformação anti. Cada ânion succinato nessa conformação conecta quatro íons túlio formando uma rede em 1D ao longo do eixo c (Figura 3.20). Os íons túlio (dois de cada sequência) são interligados por dois succinatos em gauche fornecendo o crescimento da rede no plano ac. Diferente de (**Tm-sucT**), nessa MOF a conectividade ao longo do eixo b é formada por pontes oxo de ligantes em anti, resultando na estrutura 3D final. (Figura 3.21).

Figura 3.20: Redes de coordenação de (**Tm-sucM**) em 1D.

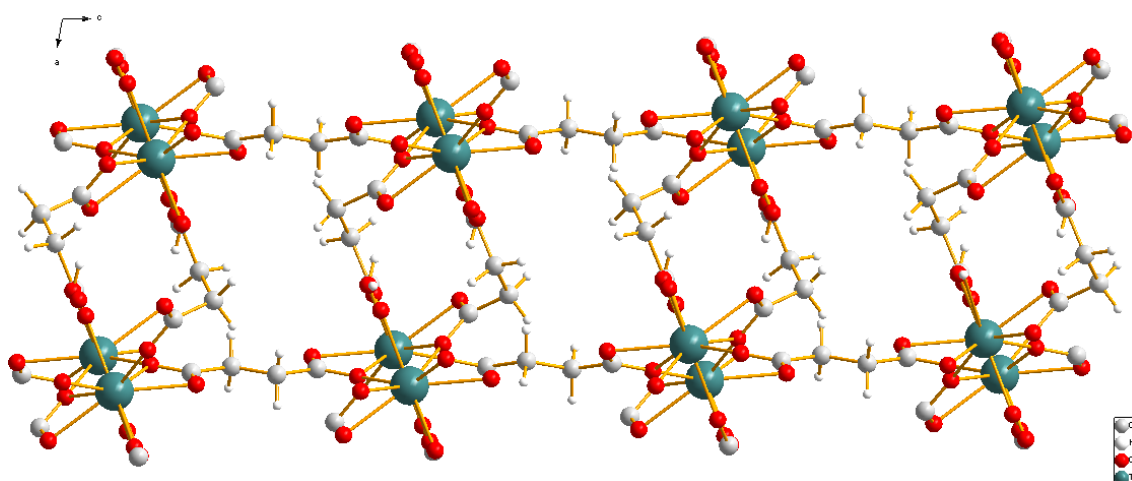
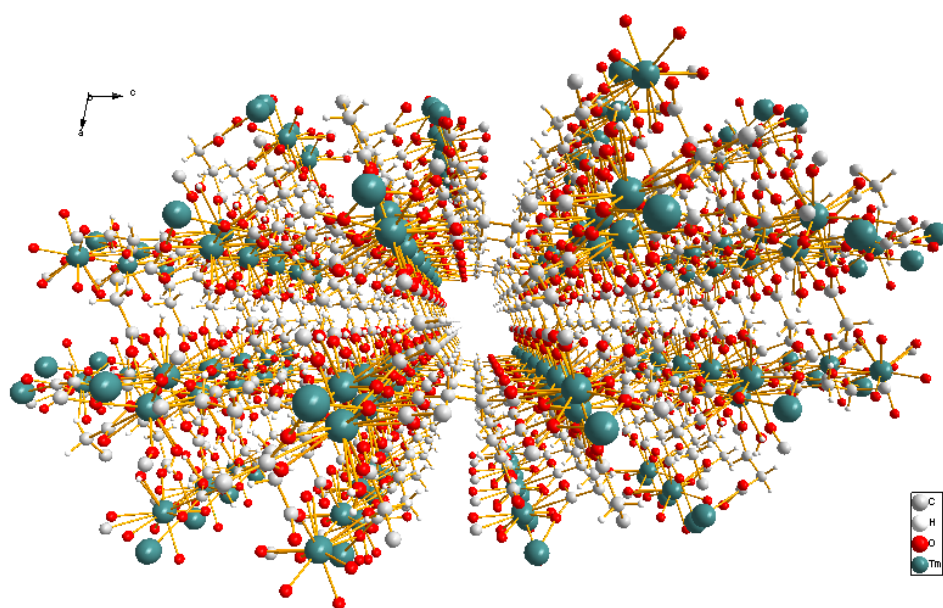


Figura 3.21: Redes de coordenação de (**Tm-sucM**) em 3D.



A seguir, na Tabela 3.4 temos os parâmetros da cristalografia de raios-x de monocristal das MOFs (**Tm-sucT**) e (**Tm-sucM**).

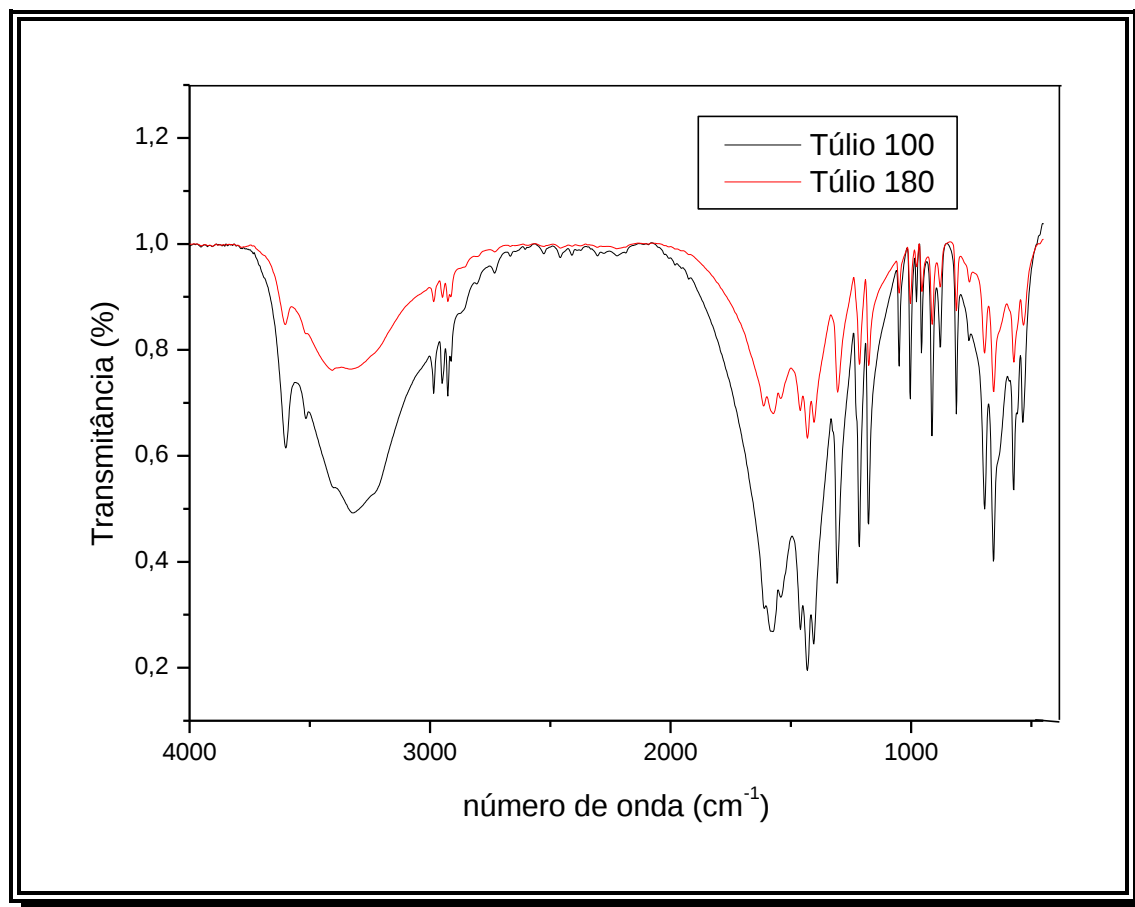
Tabela 3.4: Dados cristalográficos do refinamento estrutural de (Tm-sucT) e (Tm-sucM).

	Tm-sucT	Tm-sucM
Fórmula Empírica	C ₁₂ H ₁₈ O ₁₅ Tm ₂	C ₁₂ H ₁₈ O ₁₅ Tm ₂
Fórmula Molecular	739.98	739.98
Sistema Cristalino	Triclínico	Monoclínico
Grupo Espacial	P $\bar{1}$	I 2/a
Dimensões cél. unit (Å, °)		
A	7.61780(10)	13.77020(10)
B	10.58050(10)	7.63170(10)
C	12.71030(10)	17.2410(2)
α	95.3130(10)	90
β	107.4370(10)	101.3030(10)
γ	111.0960(10)	90
Volume (Å ³)	888.446(16)	1776.72(3)
Z	2	4
D _{calcd} (mg/m ³)	2.759	2.763
μ (mm ⁻¹)	10.003	10.004
F(000)	692	1388
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -13 ≤ k ≤ 13, -16 ≤ l ≤ 16	-18 ≤ h ≤ 18, -10 ≤ k ≤ 9, -22 ≤ l ≤ 22
Reflexões coletadas	7740	7823
Reflexões Independentes	4184 [R(int) = 0.0213]	2114 [R(int) = 0.0260]
Dados/restrições/parâmetros	4184 / 0 / 271	2114 / 0 / 132
Goodness-of-fit on F ²	1.121	1.125
R and R _w	0.0198 and 0.0489	0.0184 and 0.0469
Largest diff. peak and hole (e.Å ⁻³)	1.199 and -1.480	0.776 and -1.240

3.4.2.2 Espectroscopia no Infravermelho

Os espectros na região do infravermelho das MOFs (**Tm-sucT**) e (**Tm-sucM**) são semelhantes aos das MOFs (**Ce-suc**) e (**Yb-suc**) e as diferenças estruturais entre os dois compostos de túlio não são suficientes para produzirem mudanças significativas nas análises, pois os modos de coordenação do ligante não mudam entre as duas MOFs. Os estiramentos dos grupos OH das moléculas de água coordenada e/ou de hidratação, os picos dos grupos metilênicos do ligante e os estiramentos simétrico e assimétrico dos carboxilatos são visualizados no espectro. (Figura 3.22).

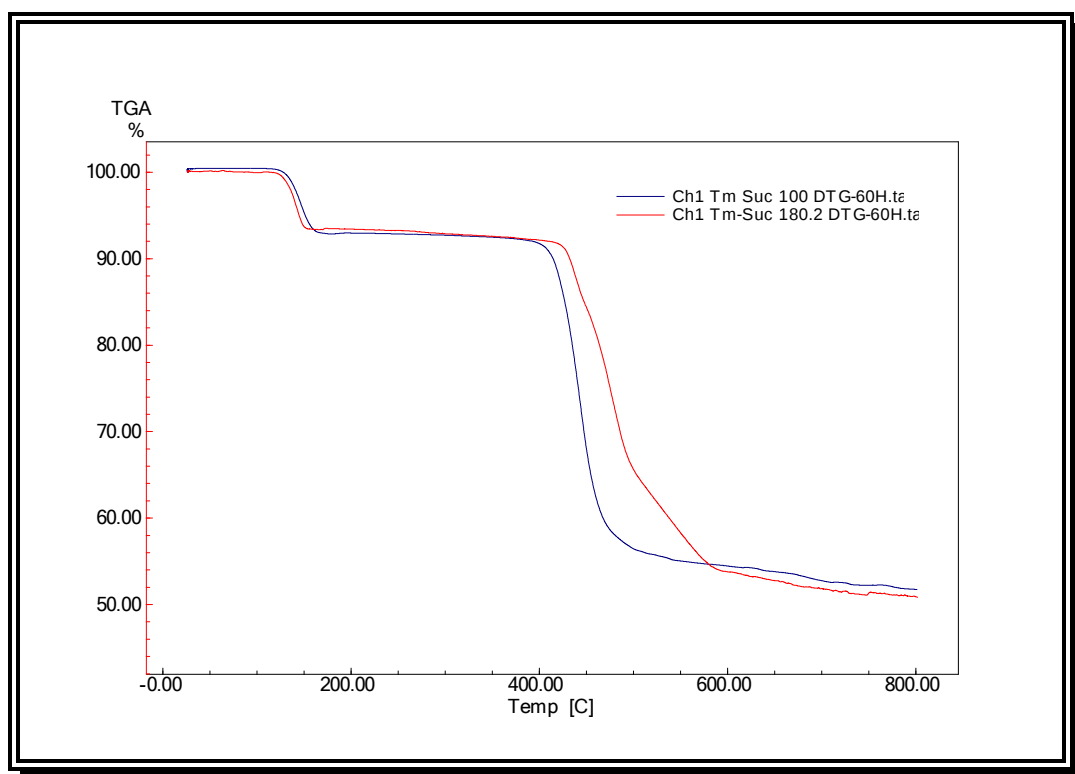
Figura 3.22: Espectros na região do infravermelho de (**Tm-sucT**) e (**Tm-sucM**).



3.4.2.3 Análise Termogravimétrica

Os compostos (**Tm-sucT**) e (**Tm-sucM**) apresentam o mesmo comportamento na decomposição inicial com a perda das moléculas de água de hidratação e coordenação (Calc. 7,3%; Encont. 7,2%). O segundo evento inicia entre 350 e 400 °C e corresponde à decomposição da parte orgânica das MOFs (Calc. 47%; Encont. 42%), (Figura 3.23).

Figura 3.23: Termogramas de (**Tm-sucT**) e (**Tm-sucM**).



Deacon e Phillips [58] citaram que foram feitas muitas análises cuidadosas na região do infravermelho, baseados em dados de raios-x, de acetatos e trifluoroacetatos e chegaram à conclusão que o cálculo de um delta $[v_a(\text{CO}_2^-) - v_s(\text{CO}_2^-)]$ pode levar a atribuições quanto aos modos de

coordenação de grupos carboxilatos. Tomando como referência o delta de um carboxilato iônico, por exemplo, um sal, e calculando esse mesmo delta para o complexo, se o valor for muito maior que o do sal, o modo de coordenação deve ser monodentado; se o valor ficar muito abaixo do Δ , devemos ter um bidentado quelato e, finalmente, se tivermos um número bem maior que o bidentado quelato, o complexo deve ser bidentado em ponte. Baseado nessas afirmações e nos dados cristalográficos coletados para todos os sistemas, inclusive os já descritos na literatura [32, 34, 38, 40-42], há uma confirmação que as estruturas mostram os dois modos de coordenação: bidentado quelato e em ponte, mas como o modo quelato forma uma ponte pouco comum (oxo-carboxilato), esse fato deve influenciar nas diferenças encontradas, pois os valores dos deltas calculados mostram números próximos aos encontrados para o sal de sódio (Tabela 3.5). Os espectros de infravermelho de todas as MOFs encontram-se no Anexo 1.

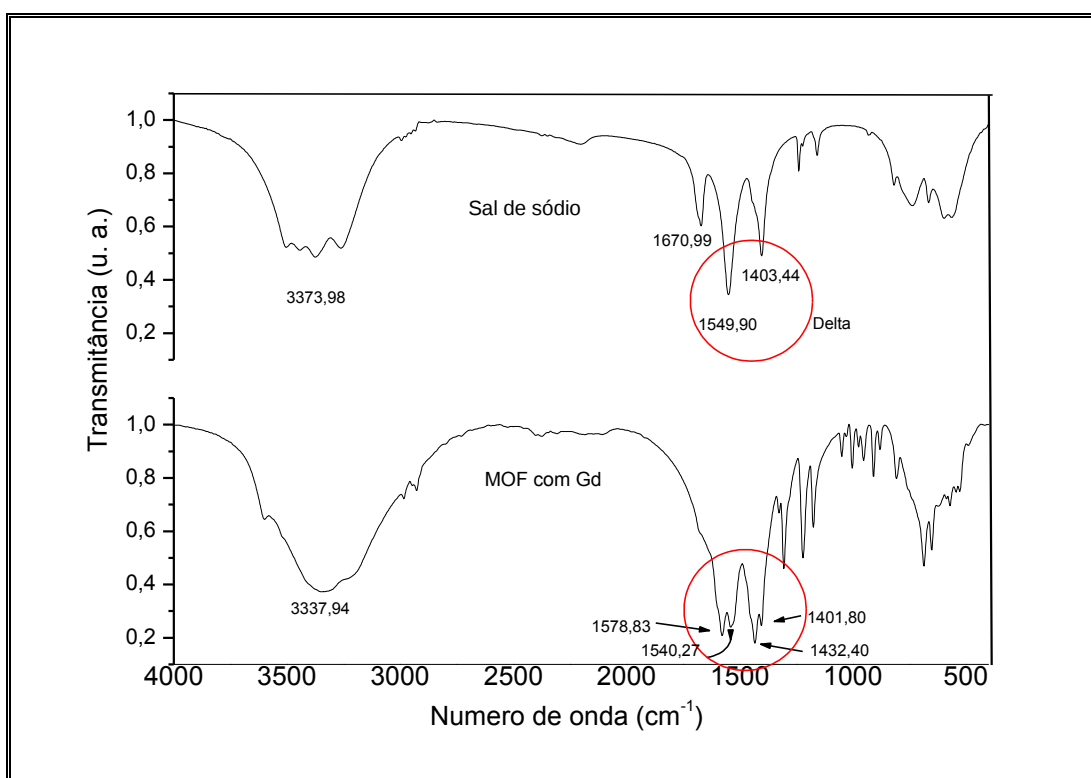
Tabela 3.5: Valores dos deltas para as MOFs derivadas do succinato com íons Ln^{3+} calculados a partir dos dados encontrados nos espectros na região do infravermelho.

	$\nu_a(\text{CO}_2) \text{ cm}^{-1}$	$\nu_s(\text{CO}_2) \text{ cm}^{-1}$	Δ
Succinato de sódio	1549	1403	146
La^{3+}	1560	1440	120
Ce^{3+}	1559	1402	157
Pr^{3+}	1560	1402	158
Nd^{3+}	1560	1407	153
Sm^{3+}	1535	1402	133
Eu^{3+}	1577	1432	145
Gd^{3+}	1578	1432	146

Tb ³⁺	1572	1424	148
Dy ³⁺	1573	1429	144
Ho ³⁺	1576	1429	147
Er ³⁺	1571	1430	141
Tm ³⁺ (monoclínico)	1579	1429	150
Tm ³⁺ (triclínico)	1573	1430	143
Yb ³⁺	1572	1431	141
Lu ³⁺	1559	1458	101

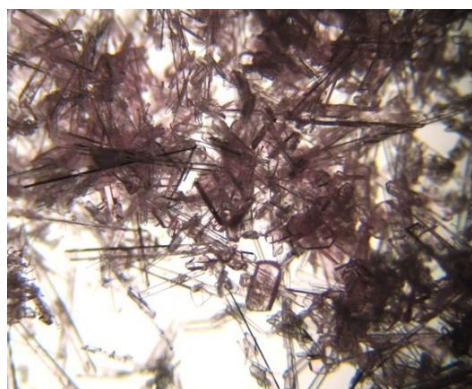
A Figura 3.24, apresenta os espectros na região do infravermelho do succinato de sódio e da MOF com Gd/Suc, evidenciando os desdobramentos dos picos dos estiramentos assimétrico e simétrico dos grupos carboxilatos.

Figura 3.24: Espectros na região do infravermelho do succinato de sódio e da MOF com Gd/Suc evidenciando as bandas de estiramentos para os cálculos dos deltas.

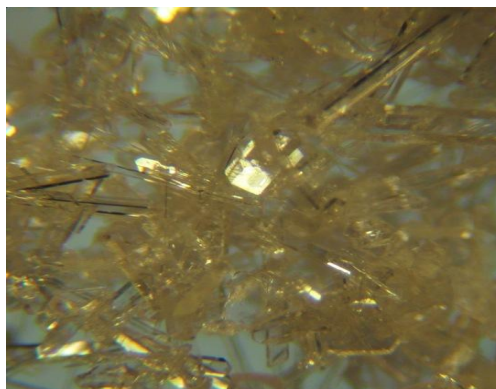


As imagens, na Figura 3.25, a seguir, foram coletadas num microscópio óptico com aumento de 4x, mostram as cores características dos íons formadores dos cristais de algumas MOF obtidas e evidenciam também, as formas cristalinas em blocos retangulares.

Figura 3.25: Imagens das MOFs com $\text{Ln}^{3+}/\text{Suc}$, com aumento de 4x.



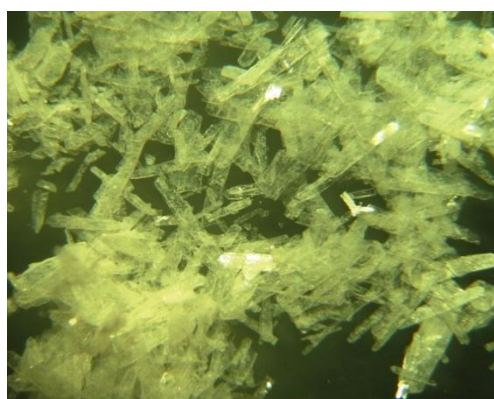
MOF-Er³⁺



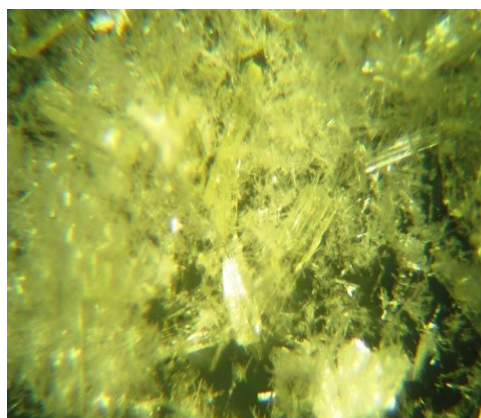
MOF-Ce³⁺



MOF-Pr³⁺



MOF-Yb³⁺



MOF-Sm³⁺



MOF-Nd³⁺

3.4.2.4 Análise Elementar

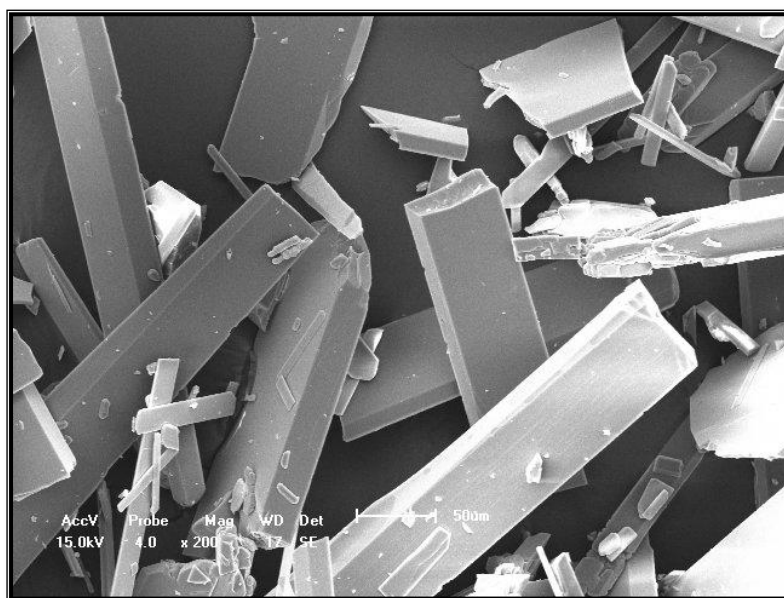
As análises elementares mostraram que as porcentagens de carbono e hidrogênio estão de acordo com os dados teóricos, confirmando a estrutura proposta na cristalografia de raios-x, aparecendo apenas variações que chegam a 10% no teor de carbono para Eu e Gd e mais de 25% para Eu, Gd e Tb, devido a problemas encontrados no equipamento de análise elementar. Os valores estão listados na Tabela 3.6.

Tabela 3.6: Valores teóricos e experimentais das análises elementares de carbono e hidrogênio das MOFs.

[Ln ₂ (Suc) ₃ (H ₂ O) ₂].H ₂ O	C(%)		H(%)	
MOF	Exp.	Teor	Exp.	Teor.
La	21,61	21,18	2,37	2,65
Ce	20,67	21,11	2,75	2,63
Pr	21,17	21,05	2,91	2,63
Nd	21,33	20,85	2,71	2,60
Sm	20,16	20,51	3,12	2,56
Eu	18,85	20,30	3,04	2,54
Gd	22,06	20,11	3,25	2,51
Tb	19,69	20,00	3,10	2,50
Dy	20,10	19,80	2,54	2,47
Ho	19,95	19,67	2,52	2,45
Er	19,64	19,56	2,71	2,44
Tm - 100	19,69	19,45	2,44	2,43
Tm - 180	19,66	19,45	2,37	2,43
Yb	19,35	19,25	2,51	2,41
Lu	18,71	?	3,00	?

A microscopia eletrônica de varredura da MOF com Er/Suc obtida com magnificação de 200x (Figura 3.26) mostra os cristais em forma de blocos característicos dos polímeros de coordenação tridimensionais e apresentam morfologia semelhante aos que cristalizam no sistema monoclinico. Nas imagens não foram observados aglomerados, mas estruturas com geometrias bem definidas.

Figura 3.26: MEV da MOF com Er/Suc com magnificação de 200x (50 μm).



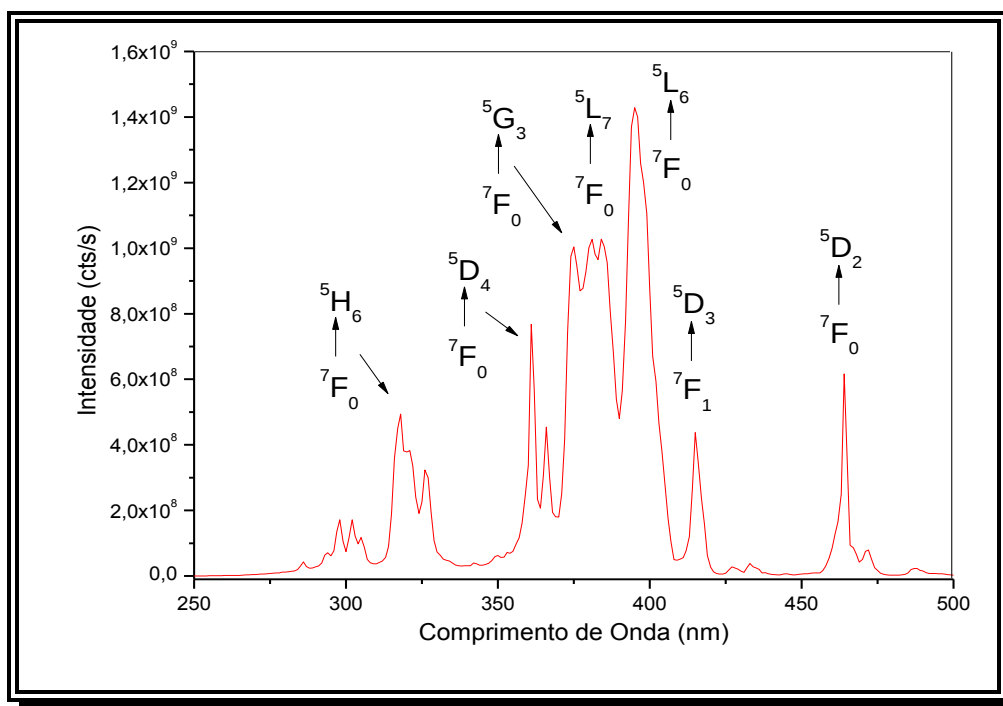
Os polímeros de coordenação obtidos a partir do ácido succínico como ligante e os íons lantanídeos são cristalinos, tridimensionais, porosos e estáveis à temperatura ambiente e pelo que foi exposto nos resultados e discussão, são sistemas interessantes por apresentarem a possibilidade de diversidade estrutural pela flexibilidade do succinato. Pelo que foi visto em publicações recentes, a utilização desses materiais em catálise orgânica atuando como ácidos de Lewis, ainda é um campo pouco explorado, bem como a utilização em sistemas de adsorção.

3.4.3 Propriedades Espectroscópicas das MOFs com Eu^{3+} e Tb^{3+} com ácido succínico.

As propriedades espectroscópicas das MOFs com Eu^{3+} e Tb^{3+} foram estudadas, visto que, como foi citado anteriormente, nenhuma análise mais detalhada dos parâmetros de luminescência para esses compostos foi realizada.

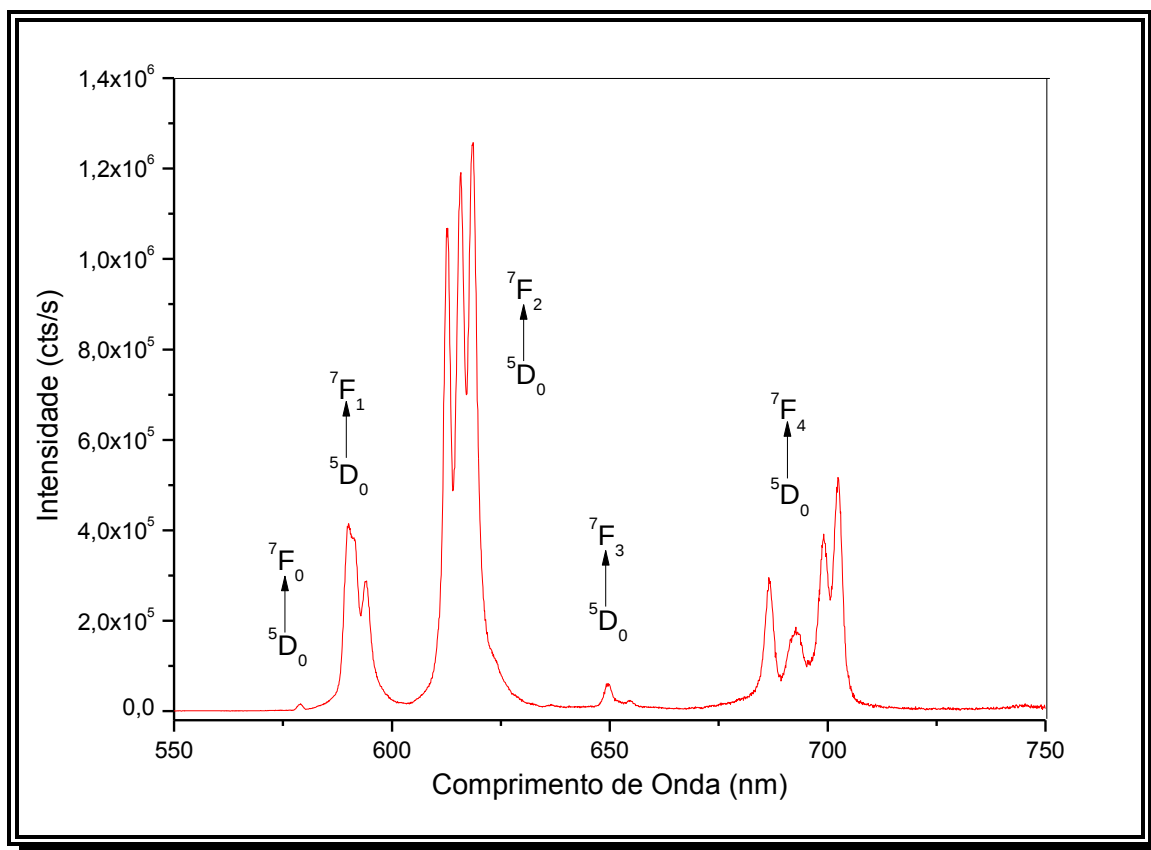
O espectro de excitação da MOF de Eu^{3+} com o succinato, monitorando a emissão em 619 nm, é apresentado na Figura 3.27 e mostra os picos das transições características do íon Eu^{3+} e a ausência de bandas do ligante, fato já esperado porque o ligante não apresenta grupos cromóforos e consequentemente não transfere energia ao lantanídeo.

Figura 3.27: Espectro de Excitação da MOF Eu^{3+} /suc com $\lambda_{\text{emis}} = 619$ nm, obtido da amostra no estado sólido a 300 K.



No espectro de emissão da MOF com Eu^{3+} (Figura 3.28) observamos as transições do nível $^5\text{D}_0$, que é um estado degenerado, para os níveis fundamentais $^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3$ e 4) [59]. A região analisada para essas transições correspondeu de 550 a 750 nm (Vide Capítulo 6 para obter informações sobre toda a parte relacionada a estas medidas espectroscópicas).

Figura 3.28: Espectro de emissão da MOF de Eu^{3+} com ligante succinato ($\lambda_{\text{exc}} = 395$ nm) no estado sólido a temperatura ambiente.



O espectro de emissão da amostra foi obtido no estado sólido através da excitação direta do íon Eu^{3+} em 395 nm, estado excitado $^5\text{L}_6$, esta excitação deve-se ao fato da ausência de bandas referentes ao ligante. No espectro de

emissão podemos observar um pico de baixa intensidade para a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, indicando que, possivelmente, há apenas um sítio de simetria ao redor do íon Eu^{3+} . Geralmente, a presença dessa transição, $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, quando se trata de um único pico estreito, indica ambiente de baixa simetria, podendo o íon Eu^{3+} , ocupar um sítio com simetria C_{nv} , C_n ou C_s . Para a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (transições para os níveis A_2 e E) foram detectados três picos e um pico largo com dois ombros para a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$.

As linhas de emissão características do íon Eu^{3+} são apresentadas na Tabela 3.7, com os respectivos comprimentos de onda.

Tabela 3.7: Comprimentos de onda (nm) das emissões do íon Eu^{3+} na MOF com o ligante succinato e nos compósitos com carvão ativado.

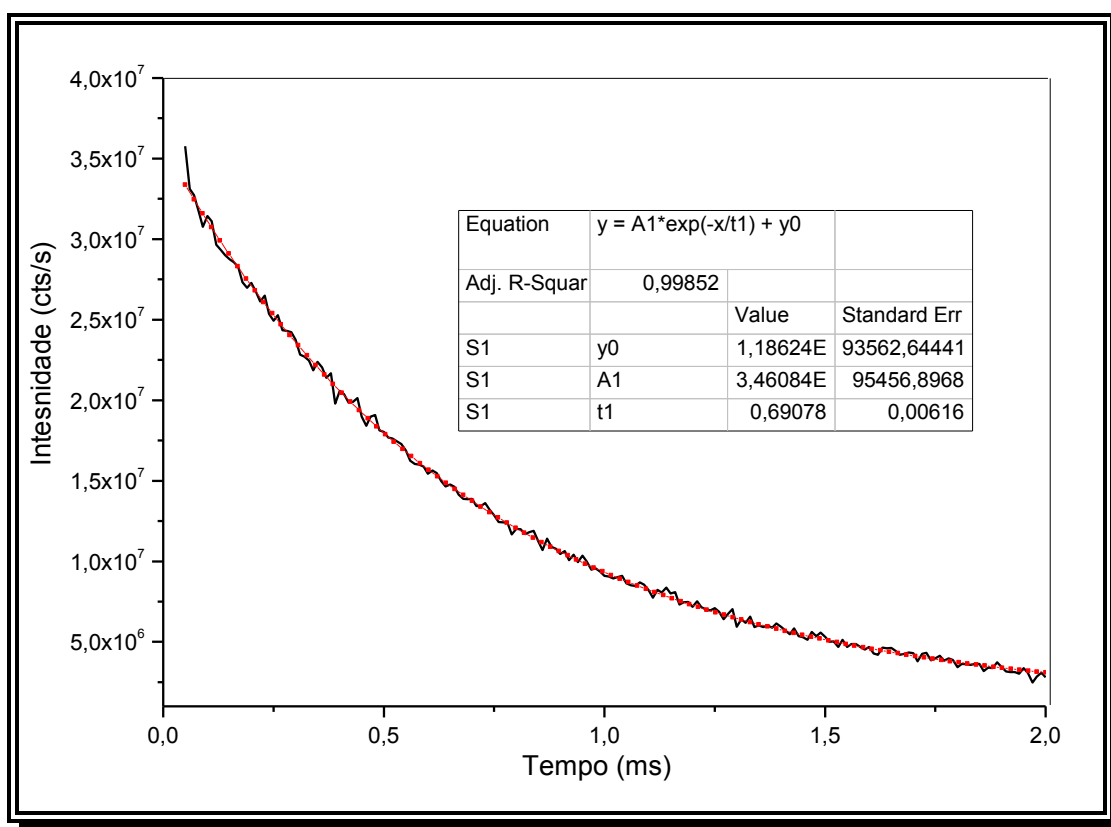
Transição	λ (nm)
0-0	579,5
0-1	592,0
0-2	619,0
0-3	650,0
0-4	687,90-697,7

Então, comparando os dados descritos na literatura [60], analisando os espectros de luminescência e os resultados da cristalografia de raios-x de monocristal, podemos atribuir que o íon Eu^{3+} , na MOF, deve assumir uma simetria trigonal prismática triencapuzada distorcida, C_{4v} , característica para compostos de lantanídeo com número de coordenação nove.

Com relação à medida do tempo de vida de emissão (valores absolutos), a curva de decaimento da MOF Eu^{3+}/suc , pode ser descrita como

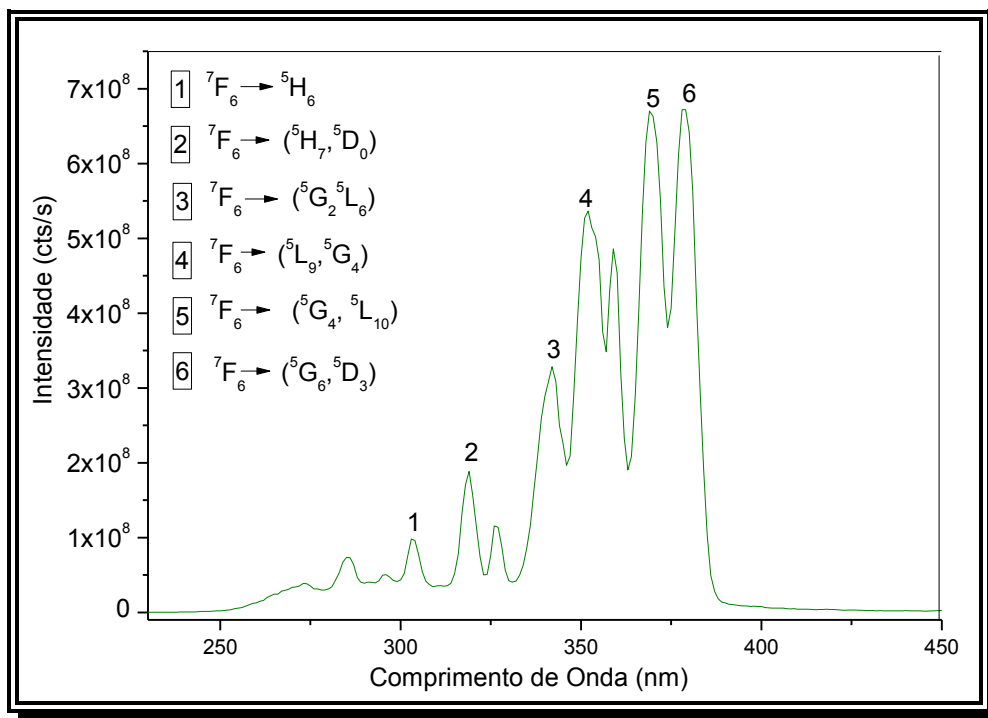
exponencial simples, indicando que todos os íons Eu^{3+} ocupam o mesmo ambiente de coordenação [61] (Figura 3.29), com tempo de vida de 0,69 ms. A curva de decaimento do tempo de vida é obtida monitorando os picos máximos nos espectros de excitação e emissão dos referidos compostos.

Figura 3.29: Curva de decaimento do tempo de vida da MOF $\text{Eu}^{3+}/\text{suc}$.



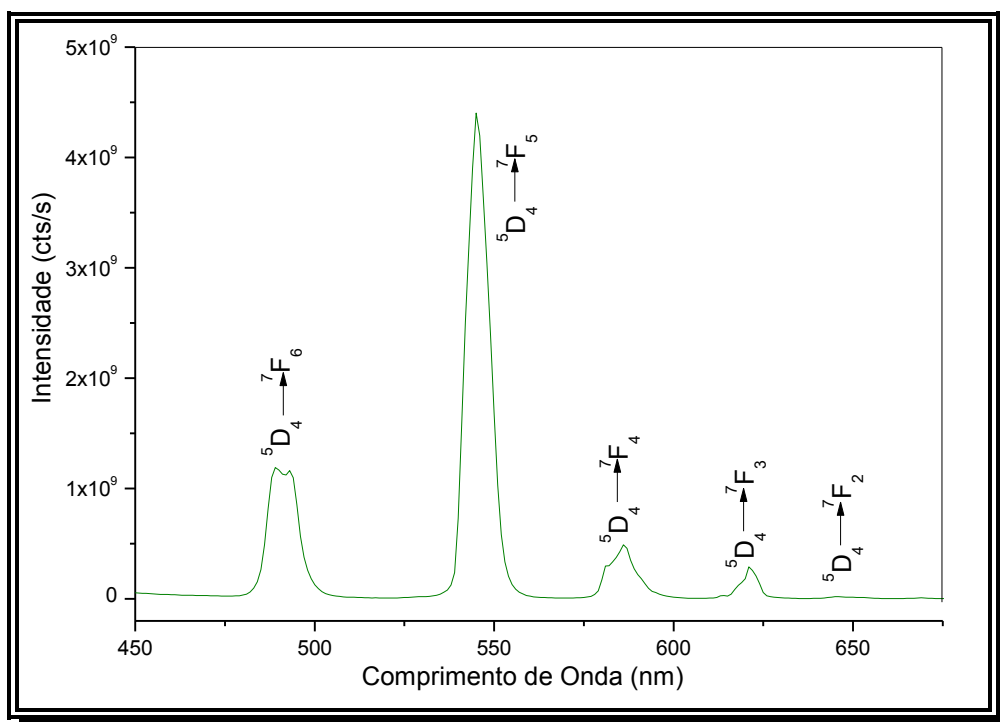
O espectro de excitação MOF $\text{Tb}^{3+}/\text{suc}$, monitorando a emissão em 545 nm (Figura 3.30), mostra as bandas características das transições $f-f$ do Tb^{3+} e também, ausência de bandas referentes ao ligante succinato.

Figura 3.30: Espectro de Excitação da MOF Tb³⁺/suc com $\lambda_{\text{emis}} = 544$ nm, obtido da amostra no estado sólido a 300 K.



O espectro de emissão da MOF Tb³⁺/suc (Figura 3.31) foi obtido da amostra no estado sólido a 300K na região compreendida entre 450 e 650 nm. Para obtenção das medidas foi utilizada uma fenda de 0,5 mm e a amostra foi excitada em 368 nm. O espectro de emissão mostra todas as bandas características do íon referentes às transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 6, 5, 4, 3$ e 2), sendo a de maior intensidade a $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ em 545 nm, permitida por dipolo magnético [62]. A análise foi realizada fazendo-se a excitação em 378 nm, mas não houve alteração nas bandas de emissão. Nesse caso, semelhante ao espectro de emissão da MOF com Eu³⁺, a excitação foi feita diretamente no íon Tb³⁺.

Figura 3.31: Espectro de emissão da MOF de Tb³⁺ com ligante succinato ($\lambda_{\text{exc}} = 368$ nm) no estado sólido a temperatura ambiente.



Na Tabela 3.8 são dispostos os valores dos parâmetros de intensidade (Ω_2 e Ω_4), das taxas radiativas e não radiativas (A_{rad} e A_{nrad} , respectivamente), da eficiência quântica (η) e do tempo de vida de emissão (τ) da MOF Eu³⁺/suc.

Tabela 3.8: Parâmetros de intensidade, taxas radiativas e não radiativas, eficiência quântica e tempo de vida de emissão.

	Ω_2	Ω_4	A_{rad}	A_{nrad}	τ	η
	(10^{-20} cm^2)	(10^{-20} cm^2)	(s^{-1})	(s^{-1})	(ms)	(%)
MOF Eu/suc	6,50	5,21	358,7	1090,5	0,69	25

O valor da taxa não radiativa, cerca de três vezes o valor da taxa radiativa indica que canais não radiativos provenientes das moléculas de água

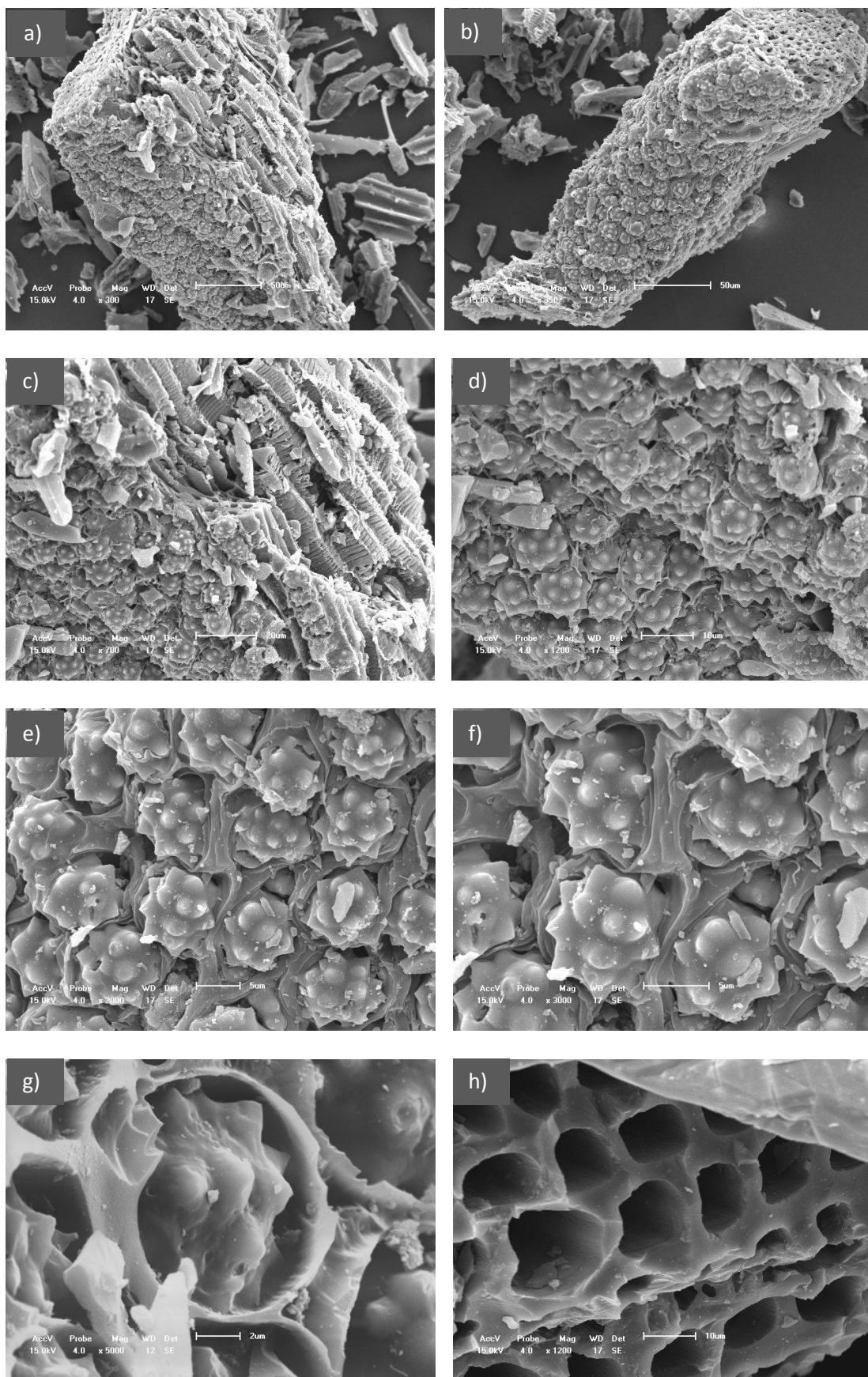
coordenadas ao Eu^{3+} são eficientes no processo de relaxação. A baixa eficiência quântica pode ser explicada pela associação de um ineficiente processo de transferência de energia com canais não radiativos eficientes.

Os baixos valores para os Ω_2 e Ω_4 , podem ser atribuídos ao grau de polarização do ácido succínico em comparação com β -dicetonas, por exemplo, que refletem nas intensidades dos picos. O Ω_4 é menos sensível a mudanças na esfera de coordenação que o Ω_2 , mas seus valores dão uma ideia da rigidez do ambiente químico ao redor do íon Eu^{3+} . Então, um baixo valor para o Ω_4 no caso da MOF $\text{Eu}^{3+}/\text{suc}$ indica certo grau de rigidez estrutural.

3.4.4 Síntese dos Compósitos e Aplicações em Sistemas Biológicos

Para a síntese dos compósitos com carvão ativado foram selecionadas duas MOFs, com Eu e Tb em diferentes proporções de carvão, 1, 10, 30, 40 e 50% em massa. O objetivo inicial da síntese dos compósitos era a realização de testes de adsorção em sistemas biológicos e também verificar possíveis alterações estruturais das MOFs através das medidas de luminescência na região do visível. A MOF com Tb foi selecionada aleatoriamente para os testes biológicos. As reações foram feitas *in situ* no mesmo procedimento de síntese das MOFs, apenas incluindo o carvão ativado. As imagens de MEV do compósito com 50% de C são apresentadas abaixo com em diferentes magnificações: 300 (a), 350 (b), 700 (c), 1200 (d), 1500 (e), 2000 (f) e 5000x (g) e na última imagem tem-se o carvão ativado (h) (Figura 3.32).

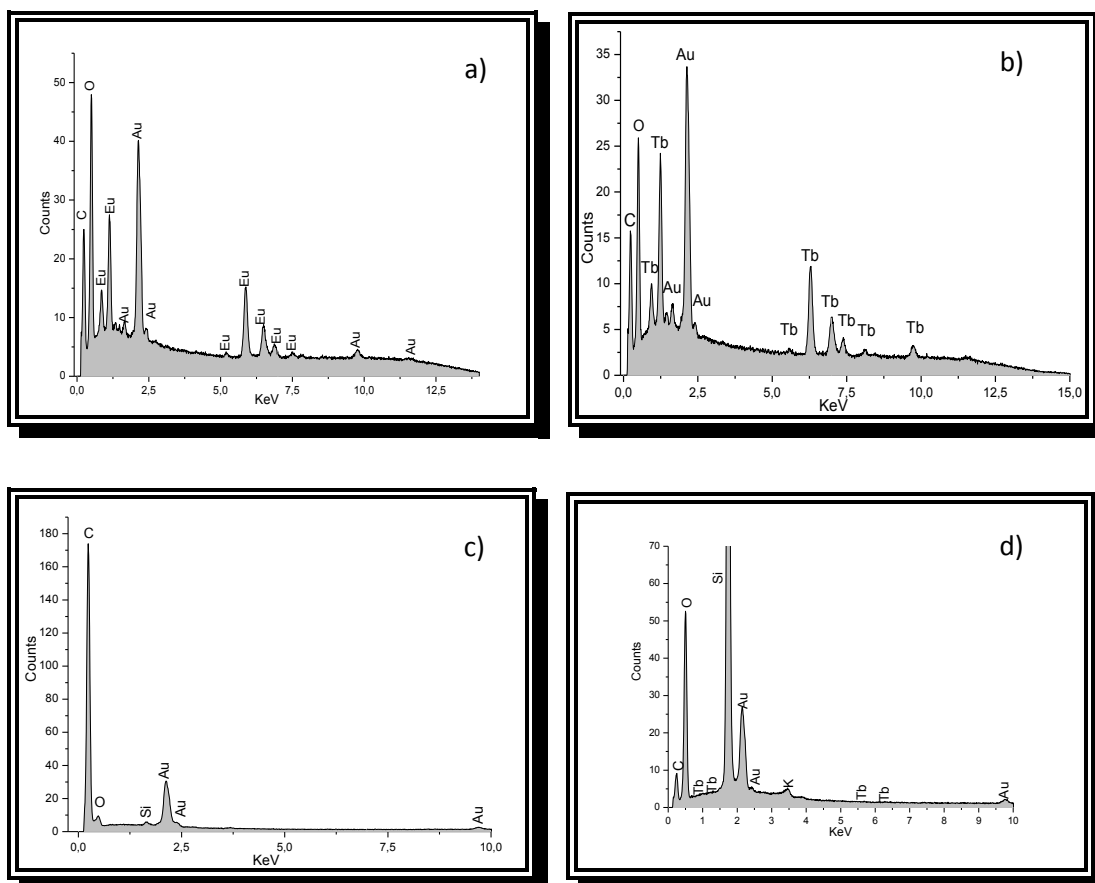
Figura 3.32: Imagens de MEV do compósito em magnificações de: [a) 300x, b) 350x, c) 700x, d) 1200x, e) 2000x, f) 3000x, g) 5000x] e do carvão ativado (1200x).



As imagens de MEV foram fundamentais para a caracterização dos produtos finais, pois mostraram a formação das redes de coordenação dentro dos poros do carvão.

As análises de EDS foram feitas para amostras do carvão ativado, das MOFs com Eu e Tb e dos compósitos dentro e fora dos poros. Os resultados do EDS confirmaram a presença das MOFs dentro dos poros (Figura 3.33).

Figura 3.33: Análise de EDS das MOFs com Eu (a) e Tb (b) e do compósito; (c) parte externa do poro e (d) material do interior do poro.

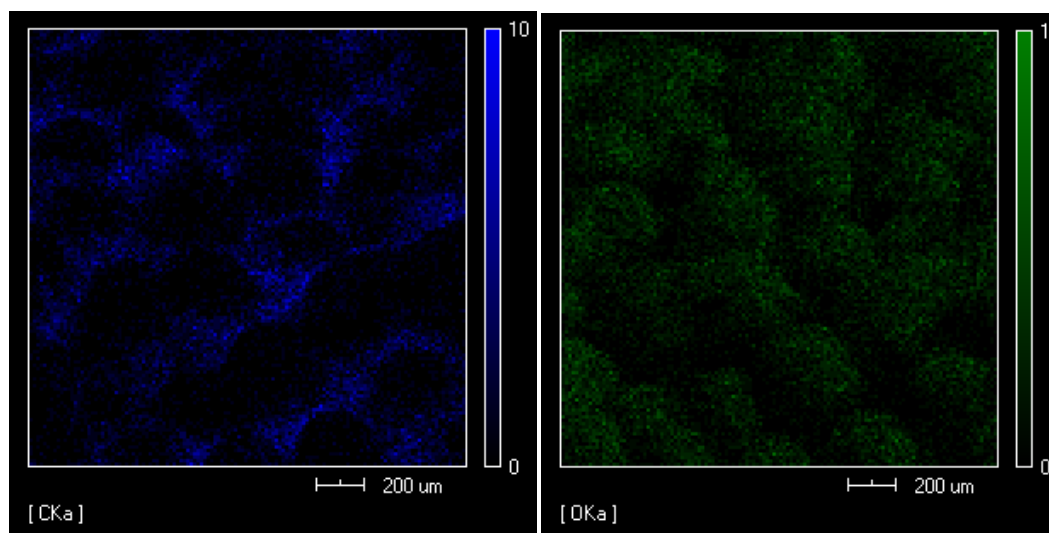


A presença de silício nas análises de EDS do carvão e do material dentro dos poros pode ser justificada com base em dados publicados na

literatura [63]. O carvão ativado pode ser obtido de inúmeras fontes vegetais, como casca de arroz, bambu, dentre outras; e a presença de sílica é citada em vários artigos. A sílica deve reagir com o NaOH utilizado na síntese das MOFs formando silicatos, concentrando esses compostos dentro dos poros junto com a MOF, fato comprovado pela análise de EDS. Neste ponto é feita uma atribuição que a presença de silicatos de sódio no compósito não deve interferir ou contribuir nos efeitos de adsorção.

Os mapas do EDS também mostram a presença de carbono em maior quantidade na parte externa do poro, enquanto oxigênio aparece em maior percentual dentro dos poros do carvão, onde temos a formação da MOF (Figura 3.34).

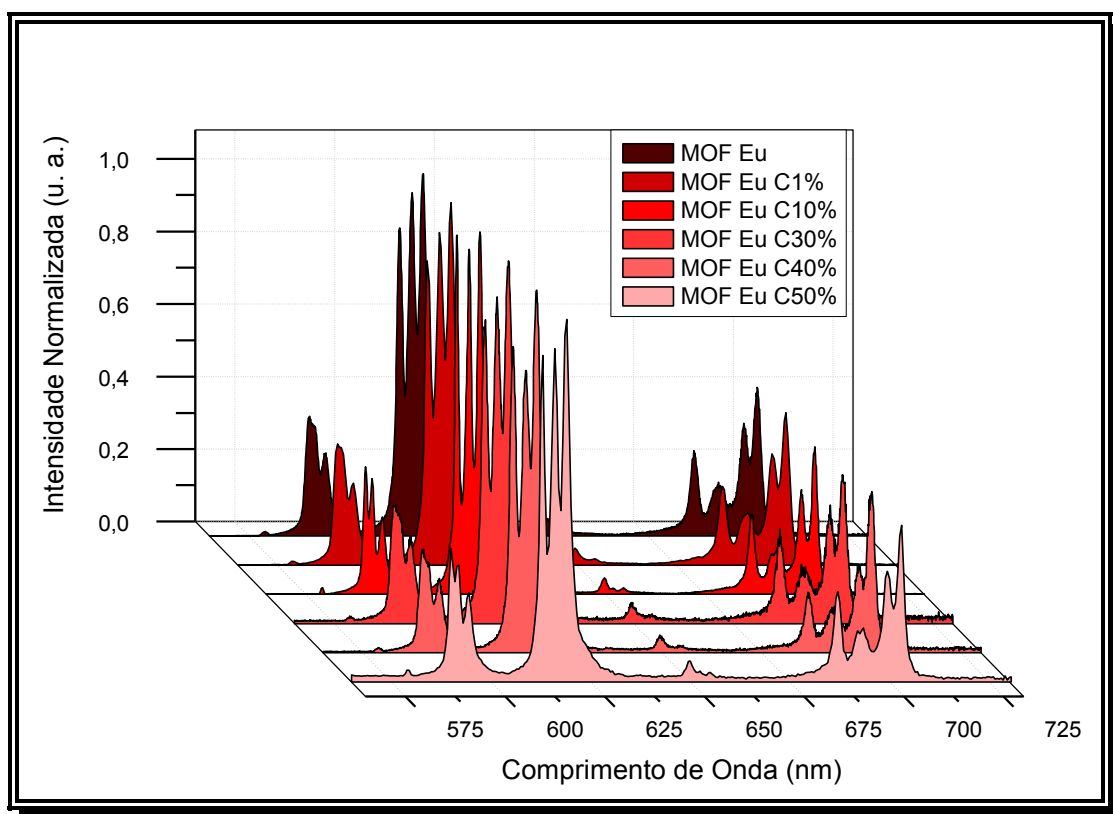
Figura 3.34: Mapas de EDS do compósito; parte externa e interna do poro, respectivamente.



3.4.4.1 Espectroscopia de Luminescência dos Compósitos

A Figura 3.35 mostra os espectros de emissão plotados em 3D da MOF com Eu^{3+} e dos compósitos com 1, 10, 30, 40 e 50% de carvão ativado. As análises mostram que não há modificação da estrutura da MOF, pois os picos de emissão não se alteram nas várias composições.

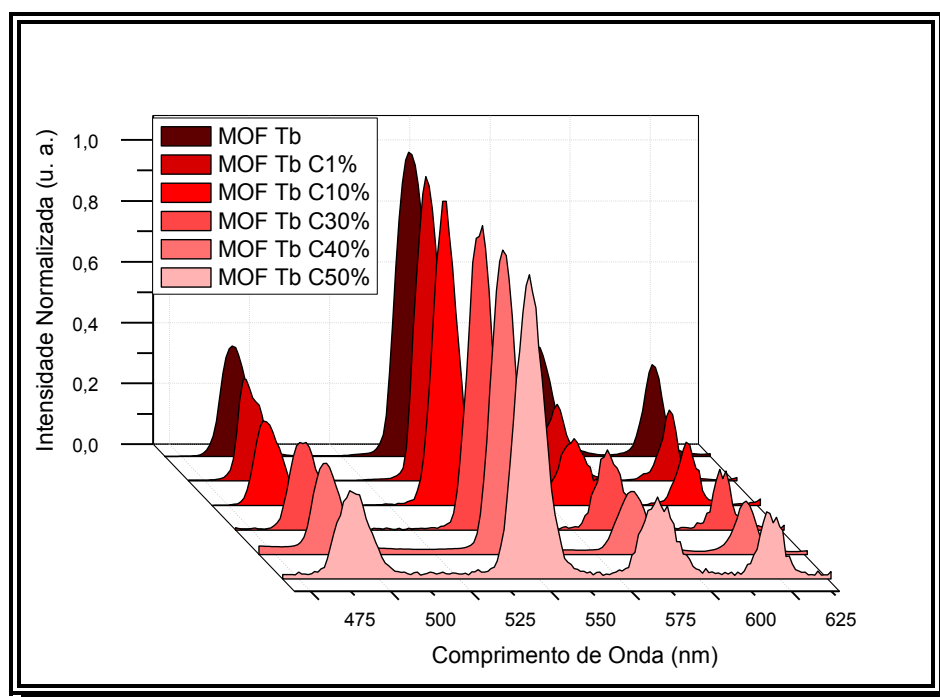
Figura 3.35: Espectros de emissão da MOF com Eu^{3+} com ligante succinato ($\lambda_{\text{exc}} = 395$ nm) e dos compósitos com carvão ativado no estado sólido a temperatura ambiente.



A Figura 3.36 mostra os espectros de emissão plotados em 3D da MOF com Tb^{3+} e dos compósitos com 1, 10, 30, 40 e 50% de carvão ativado. As análises mostram que também não há evidência de modificação da estrutura da MOF, pois os picos de emissão não se alteram nas várias composições.

Os espectros de emissão da MOF com Tb^{3+} /suc e dos compósitos foram obtidos das amostras sólidas a 300K. Para obtenção das medidas foi utilizada uma fenda de 0,5 mm e a amostra foi excitada em 374 nm. Os espectros de emissão da MOF com Tb^{3+} e dos compósitos mostram os picos resultantes das transições entre os níveis $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 6, 5, 4, 3$ e 2) [38], referentes ao íon, sendo o de maior intensidade o da transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ em 545 nm (verde). Os espectros foram obtidos na região compreendida entre 470 a 640 nm.

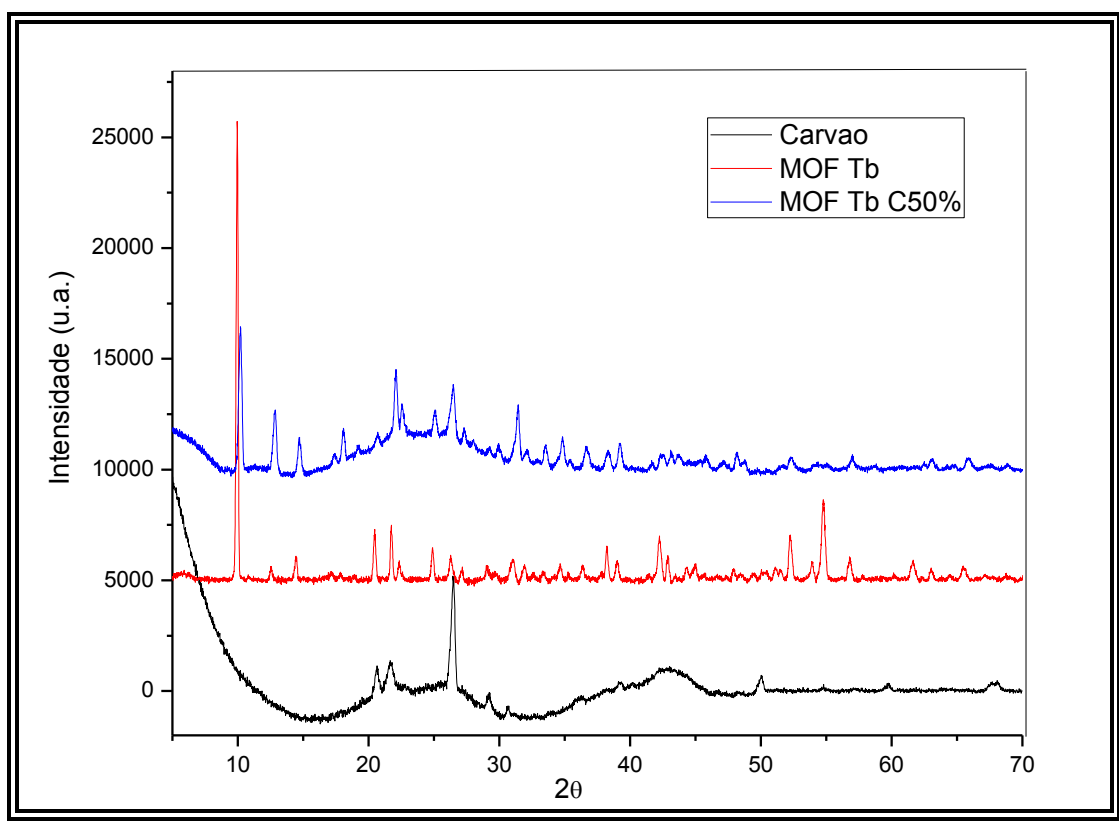
Figura 3.36: Espectros de emissão em 3D da MOF com o íon Tb^{3+} e dos com o ligante succinato ($\lambda_{\text{exc}}=374$ nm) e dos compósitos no estado sólido a temperatura ambiente.



3.4.4.2 Raios-X de Pó.

Os difratogramas de raios-x de pó dos compósitos com térbio mostram que a adição de pequenas quantidades de carvão ativado não produz mudanças significativas no padrão de difração da MOF, mas quando a proporção de carvão ativado aumenta para 50%, os picos (2θ) em 20,57; 21,68 e 26,47 do carvão aparecem no compósito, bem como novos picos também surgem, indicando a formação de um novo material (Figura 3.37). Os difratogramas dos compósitos com 1, 10, 30 e 40 de carvão ativado encontram-se no Anexo 1.

Figura 3.37: Difratogramas de raios-x de pó do carvão ativado (preto), da MOF com Tb (vermelho) e do compósito com 50% de carvão ativado (azul).

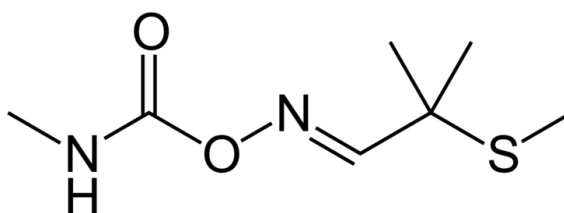


3.4.4.3 Compósitos como Sistemas de Adsorção de Aldicarb

Os testes tanto da MOF com Tb, carvão ativado, bem como os compósitos como adsorventes de aldicarb em sistemas biológicos foram realizados na Universidade Rural de Pernambuco pelo aluno da pós graduação em Ciências dos Materiais da UFPE, José Ferreira da Silva Neto e fazem parte da sua dissertação de mestrado.

O aldicarb é um composto da família dos carbamatos, vulgarmente conhecido como “chumbinho” e é considerado um dos praguicidas mais tóxicos disponíveis comercialmente. No Brasil, embora seja registrado para uso exclusivamente na agricultura, tem sido frequentemente apontado como o responsável por diversos casos de intoxicação em seres humanos e em animais domésticos. É largamente vendido de forma ilegal como raticida e, muitas vezes, usado como isca para envenenamento intencional de animais. A fórmula do aldicarb é apresentada na Figura 3.38.

Figura 3.38: Estrutura do aldicarb



As MOFs apresentam uma característica importante, que é a reunião de propriedades orgânicas e inorgânicas num único composto, o que deve justificar o excelente grau de adsorção do aldicarb que apresenta na sua composição átomos de oxigênio, nitrogênio e enxofre com pares de elétrons

livres que proporciona pontos de coordenação ideais dentro dos poros da MOF. Essas propriedades devem ter sido somadas ao já conhecido efeito de adsorção do carvão ativado.

Para os ensaios biológicos foram utilizados ratos machos da variedade Wistar swiss do biotério do Departamento Morfologia e Fisiologia da Universidade Federal de Pernambuco pesando em torno de 350 g. O procedimento experimental encontra-se nos Anexos.

Pensando-se em fins de aplicações clínicas, verificamos que os melhores resultados são significativos em situações de envenenamento, pois o compósito começa a adsorver o aldicarb a partir das estruturas estomacais, reduzindo sensivelmente o risco do mesmo entrar no íleo, cuja capacidade de promover sua remoção para os tecidos mais internos é bastante alta. Estes resultados não foram observados para o carvão ativado nem para a MOF com Tb, que apresentaram maior percentual de adsorção em meio alcalino, ou seja, na porção intestinal.

O resultado mostra a média dos valores e os desvios das concentrações de aldicarb após 120 minutos para todos os substratos, Tabela 3.9. A partir das análises de variância dos experimentos com parcelas subdivididas, verificaram-se quanto aos tratamentos, diferenças estatísticas significativas para os compósitos com 30, 40 e 50% de carvão quando comparados ao controle e outros grupos para valores de $p < 0,01$ ($F_{cal} = 21, 38$, $F_{Tab} = 4,03$). Disto resultou que a concentração de carvão ativado no compósito passa a ter um significado importante no processo de adsorção a partir do percentual de 30% deste material na amostra.

Tabela 3.9: Médias dos valores da concentração de aldicarb ($\mu\text{g/mL}$) observada *in vitro* após 120 minutos. As preparações contêm respectivamente carvão ativado (CA), MOF Tb, e os compósitos com 1, 10, 30, 40 e 50% de carvão ativado, todos em pH 7,4.

Tratamentos	Tempo (Min.)				
	0	10	30	60	120
Controle	0	29,79 $\pm$ 4,02	30,79 $\pm$ 2,89	31,93 $\pm$ 2,65	32,16 $\pm$ 2,75
CA	0	25,07 $\pm$ 2,77	26,51 $\pm$ 2,50	27,46 $\pm$ 2,00	29,16 $\pm$ 1,42
MOF Tb	0	25,45 $\pm$ 2,20	26,05 $\pm$ 2,89	27,27 $\pm$ 2,79	28,54 $\pm$ 2,73
CP1	0	27,98 $\pm$ 3,71	29,45 $\pm$ 3,26	30,22 $\pm$ 3,20	32,03 $\pm$ 3,84
CP10	0	26,29 $\pm$ 0,85	27,50 $\pm$ 0,67	27,71 $\pm$ 0,53	29,59 $\pm$ 0,57
CP30	0	19,35 $\pm$ 3,13*	20,97 $\pm$ 2,20	19,85 $\pm$ 2,46	16,75 $\pm$ 2,73
CP40	0	18,50 $\pm$ 1,38*	18,52 $\pm$ 2,43	18,21 $\pm$ 2,51	16,89 $\pm$ 1,69
CP50	0	17,24 $\pm$ 0,53*	15,92 $\pm$ 0,57	17,35 $\pm$ 0,90	17,53 $\pm$ 1,72

Obs: Cada valor corresponde à média de três preparações. * Valores significativos para valores de $p < 0,01$.

A Tabela 3.10 apresenta os resultados dos valores médios dos percentuais de adsorção de aldicarb observados *in vitro* em 10 minutos de observação na presença de carvão ativado, MOF Tb e os respectivos compósitos em diferentes condições de pH que simulam as porções estomacais (ácido) e intestinais (básico), respectivamente.

Tabela 3.10: Médias dos valores percentuais de adsorção de aldicarb observada *in vitro* após 10 minutos. As preparações contêm respectivamente carvão ativado (CA), MOF Tb, e os compósitos com 1, 10, 30, 40 e 50% de carvão ativado, em diferentes pH.

Tratamentos	Preparações em <i>pH 1,5</i>	Preparações em <i>pH 12</i>
CA	46,12±4,98	69,09±9,53
MOF Tb	40,71±4,88	51,86±7,26
CP1	54,73±7,39	29,05±3,78
CP10	44,09±6,08	26,52±2,27
CP30	66,05±6,86*	10,13±1,16
CP40	78,38±9,71*	21,95±2,18
CP50	77,03±8,24*	20,10±1,73

Obs: Cada valor aferido representa a média de três preparações. * Diferença estatística para um valor de $p < 0,01$.

Com respeito ao fator tempo verificou-se que as diferenças significativas ocorreram entre 10 minutos e o tempo zero, mas para outros tempos a diferença não foi significativa para um valor de $p < 0,01$ ($F_{\text{cal}} = 496,76$; $F_{\text{tab}} = 3,66$). Na Tabela 3.11, podem ser vistos os valores das taxas de difusão média para tratamentos até 10 minutos, considerando uma extensão da superfície média dos compartimentos cilíndricos da membrana ileal de $28,72 \pm 6,17 \text{ cm}^2$ ($n = 120$). A taxa de difusão observada nos primeiros 10 minutos foi significativa para as preparações que receberam os compósitos com 30, 40 e 50%, para o valor de $p < 0,01$. Observou-se também que a taxa de difusão é proporcional à concentração de aldicarb disponível no interior dos compartimentos do tecido ileal. Na tabela ainda pode-se verificar que somente aquelas preparações contendo os compósitos de 30, 40 e 50% de carvão

ativado apresentaram um percentual de adsorção significativamente diferente em relação às outras preparações para valores de $p < 0,01$, sugerindo que o tecido biológico parece moldar-se à quantidade de substrato disponível para ser transportado para o interior do organismo, de forma característica. Fica evidente a importância de promover a adsorção do aldicarb neste compartimento, pois quanto maior a concentração de aldicarb disponível, o sistema ileal tende a transportá-lo mais rápido.

Tabela 3.11: Médias dos valores da taxa de difusão de aldicarb até 10 minutos. Dependendo do tipo de tratamento usado, bem como as porcentagens de Adsorção aproximadas de aldicarb relativa ao controle.

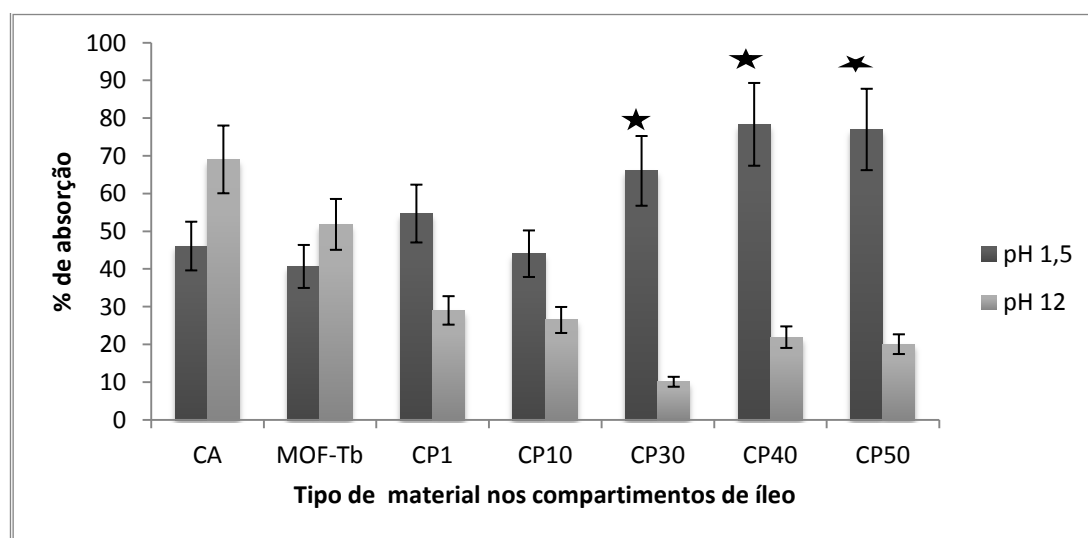
Tratamentos	Média da Taxa de difusão (ng / cm ² . min)	% Adsorção
CONTROLE	103,482±13,966	0
CA	87,067±9,614	15,86
MOF Tb	88,390±7,642	14,58
CP1	97,167±12,883	6,10
CP10	91,305±2,947	11,77
CP30	67,218±10,873*	35,04*
CP40	64,253±4,778*	37,91*
CP50	59,882±1,836*	42,13*

Obs: Porcentagem de adsorção comparada às preparações controle. * Diferença significativa para valores de $p < 0,01$ n = 3 para cada tipo de preparação.

Ainda com relação aos resultados da tabela com as taxas de difusão, apesar de os valores obtidos sugerirem uma possível correlação positiva entre a concentração de carbono na formação dos compósitos e o valor de percentual de adsorção de aldicarb observado nos compartimentos de tecido ileal, a avaliação estatística mostrou que diferenças importantes só ocorreram para os compósitos com 30, 40 e 50% de carvão ativado para um valor de $p <$

0,01. Em pH ácido estes mesmos compósitos apresentaram maior adsorção, para um valor de $p < 0,01$; sugerindo que o aumento da quantidade de carvão ativado promoveu mudanças características físico-químicas associadas às MOFs bem como ao carvão como aumento da área superficial, tamanhos e volumes dos poros. Este resultado é particularmente importante, uma vez que no sistema biológico de vertebrados, a cavidade estomacal tem pH normalmente ácido enquanto que a porção do trato gastroentérico a partir do tecido ileal tem pH normalmente alcalino. Pensando-se portanto em fins de aplicações clínicas, verifica-se que este é um resultado importante em situações de envenenamento, pois o compósito começa a reter o aldicarb a partir das estruturas estomacais, reduzindo sensivelmente o risco do aldicarb entrar no íleo. Curiosamente, este resultado não foi observado nem para o carvão ativado nem para a MOF-Tb, que tiveram maior percentual de adsorção em meio alcalino. (Figura 3.39)

Figura 3.39: Variação do percentual de adsorção dos substratos empregados nas preparações em diferentes condições de pH. * Diferença significativa para um valor de $p < 0,01$; $n=3$ para cada preparação.



Vale ressaltar que alguns autores já haviam relatado variações na capacidade de adsorção em função das oscilações das características hidrogeniônicas do meio, principalmente nas MOFs, requerendo níveis críticos de energia potencial para fenômenos de adsorção ou mesmo catálise ocorram [64-66].

De acordo com a estrutura do aldicarb apresentada na Figura 3.38, o carbamato é composto por átomos que contêm pares de elétrons isolados como oxigênio, nitrogênio e enxofre o que deve ter favorecido o processo de adsorção, combinando as conhecidas propriedades do carvão ativado com os sítios de adsorção contidos nos poros das MOFs.

Deve-se também considerar que a difusão do aldicarb através do compartimento de membrana ileal não ocorre simplesmente por um processo termodinâmico, mas também mediante a participação de mecanismos moduladores dos gradientes que perpassam o espaço paracelular; que por sua vez, pode ser influenciado por diferentes fatores, inclusive a própria concentração do aldicarb sobre o compartimento ileal [67]. Também é importante lembrar que o meio interno nos compartimentos de membrana ileal é continuamente preenchido por espécies iônicas como K^+ , Ca^{++} , Na^+ e Cl^- , entre outros tipos de íons, podendo interferir no processo de preenchimento dos poros dos compósitos pelo aldicarb. A concentração destes íons neste tipo de compartimento depende da ocorrência de um conjunto de processos eletrogênicos envolvendo tanto os mecanismos ativos de transporte da membrana plasmática, como os mecanismos induzidos por diferentes mediadores endógenos associados ao processo paracelular [68, 69]. Assim, a captura seletiva de substâncias tóxicas representa um importante parâmetro a

ser observado na dimensão clínica, pois permite a minimização dos efeitos deletérios decorrentes, ajudando o paciente a adquirir condições fisiológicas favoráveis, contribuindo para a melhoria da sua qualidade de vida. Rotineiramente, o carvão ativado é empregado nos serviços de desintoxicação em pacientes contaminados pelo aldicarb. Mas, uma substância que consiga adsorver o aldicarb com mais eficiência pode significar a diferença entre a vida e a morte nos casos de intoxicação.

Convém ainda lembrar que substâncias produzidas pelo próprio compartimento ileal podem interagir com o aldicarb, na intenção de minimizar o seu impacto sobre o metabolismo, como os mucopolissacarídeos. Por esta razão não é seguro afirmar-se categoricamente que todo aldicarb retido nos compartimentos ileais estejam necessariamente combinados com os substratos testados.

3.4.4.4 Histopatológico

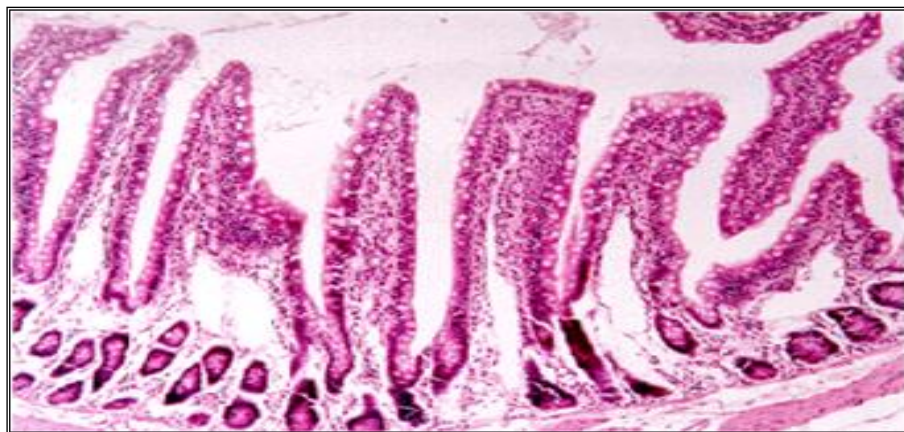
A técnica histológica visa à preparação dos tecidos destinados ao estudo da microscopia de luz. Os tecidos a serem processados para o estudo ao microscópio devem ser preparados de modo a preservar sua estrutura original ao máximo possível. Podemos resumir os passos das técnicas histológicas com a seguinte sequência: fixação dos tecidos, desidratação, inclusão, microtomia (corte em fatias finas), coloração e montagem de lâminas.

A coloração visa contrastar as estruturas teciduais e a ação da maioria dos corantes se baseia na ligação aos tecidos devido à presença de grupos aniônicos ou catiônicos nas moléculas dos corantes que reagem com

radicais de carga oposta presentes nos componentes celulares, através de interações eletrostáticas. A técnica de hematoxilina-eosina é padrão em histologia[70] e enquanto a hematoxilina tem atração por substâncias ácidas dos tecidos como os núcleos a eosina é acidófila e apresenta coloração predominante pelo citoplasma e outras estruturas compostas de substâncias com caráter básico.

Na Figura 3.40, na porção do tubo ileal, podem ser vista estruturas pregueadas que formam a região da mucosa e também da submucosa seguida da camada muscular com fibras, epitélios e vilosidades integras; esta porção do tubo ileal é de um rato sadio utilizado como controle nos bioensaios. A camada serosa não é visualizada, pois a mesma foi retirada, como citado no procedimento do bioensaio. (Anexos).

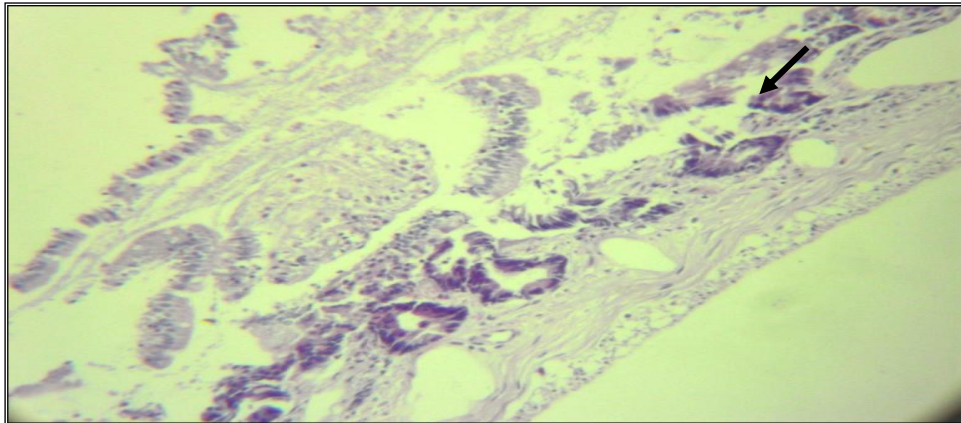
Figura 3.40: Mucosa intestinal integra de um rato sadio (240x)



Na Figura 3.41, alterações estruturais importantes na região da mucosa podem ser visualizadas na preparação do tecido ileal sob a ação apenas do Aldicarb, o qual age sobre as vilosidades e seus anexos (ponto

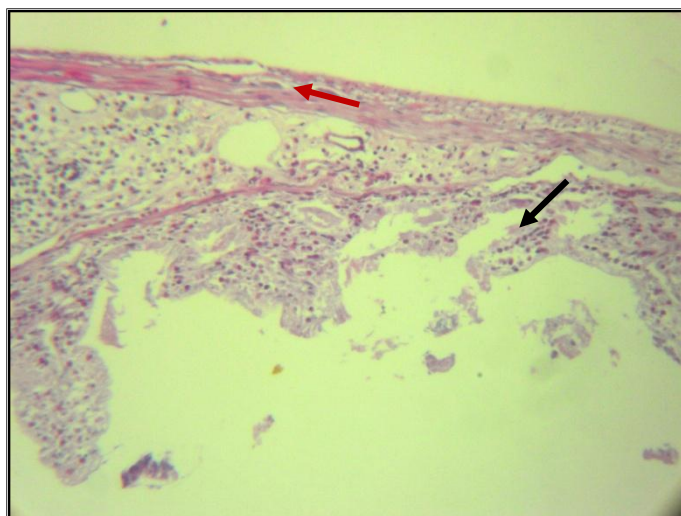
marcado); mesmo com o aporte do sistema nervoso colinérgico, apesar do tecido estar submetido à ação da atropina.

Figura 3.41: Mucosa intestinal atacada pelo aldicarb, (400x)



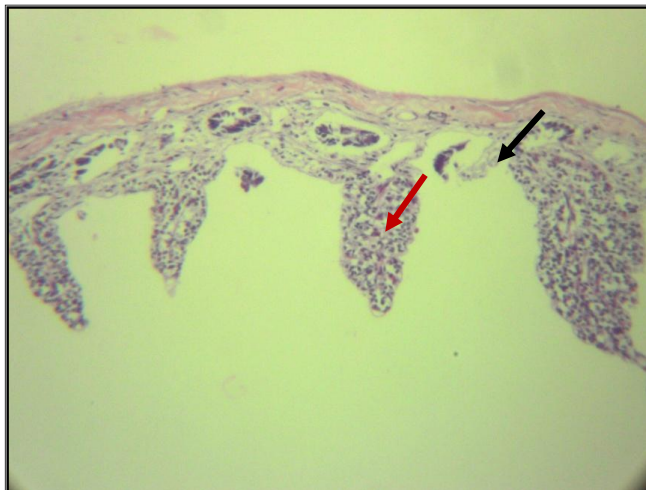
Na preparação do tecido ileal onde se utilizou além do Aldicarb, a MOF com térbio, pode-se verificar danos em parte das vilosidades (seta preta), embora fibras musculares tenham sido preservadas (seta vermelha). Apesar desses danos, o estado de preservação é mais evidente do que as preparações onde havia apenas o Aldicarb.(Figura 3.42).

Figura 3.42: Mucosa intestinal sob a ação de Aldicarb e a MOF com Tb (400x)



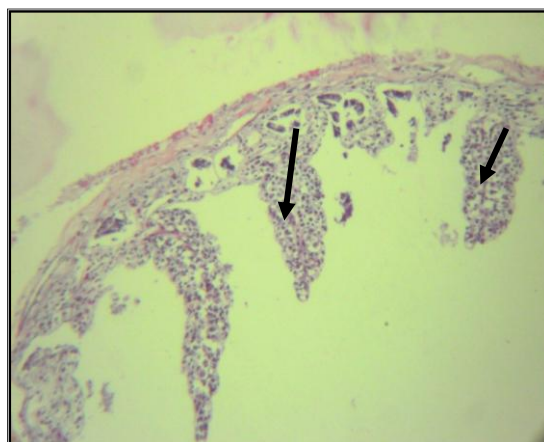
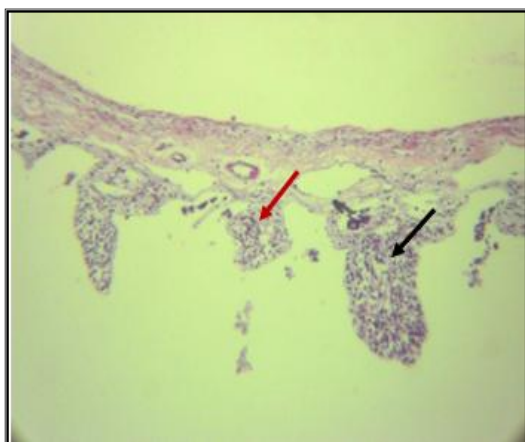
Na Figura 3.43, temos uma preparação ileal submetida à ação do aldicarb e o carvão ativado, onde também se verificou a presença de algumas vilosidades preservadas (seta vermelha), embora com algumas danificadas (seta preta), provavelmente pela ação do aldicarb.

Figura 3.43: Mucosa intestinal sob a ação de Aldicarb e carvão ativado (400x)



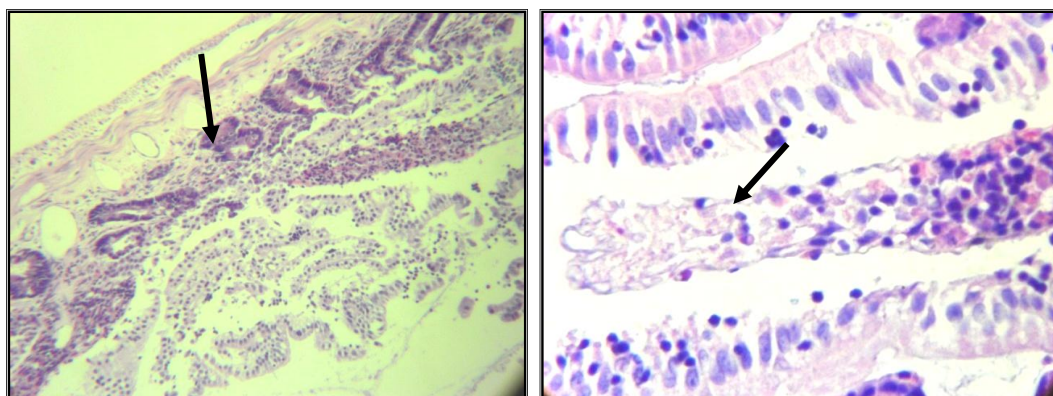
As Figuras 3.44 e 3.45 apresentam a presença de algumas vilosidades e uma evolução da na preservação das mesmas (setas pretas), apesar da visualização de alguns danos discretos (setas vermelhas), sob a ação de aldicarb e os compósitos a 1 e 10% de carvão ativado.

Figuras 3.44 e 3.45: Mucosa intestinal sob a ação de aldicarb e dos compósitos a 1 e 10%, (400x).



Finalmente, nas Figuras 3.46 e 3.47, onde as preparações sob o estímulo de aldicarb e tratamento com os compósitos nas proporções de 40% e 50% de carvão ativado, respectivamente; verificou-se uma preservação estrutural mais evidente, sendo que num maior aumento, foi possível a verificação de estruturas glandulares secretoras na região da submucosa além de sinais de atividade biológica em algumas regiões, significando manutenção do metabolismo no tecido, mesmo na fase final dos bioensaios. Nas preparações com o compósito a 50% verificou-se uma integridade total do tecido, significando uma ação protetora eficaz, minimizando-se os agravos protagonizados pelo aldicarb.

Figuras 3.46 e 3.47: Mucosa ileal sob a ação de aldicarb e dos compósitos a 40 e 50% de carvão ativado (800x para as duas composições).



É importante que se diga que os agravos protagonizados pelo aldicarb, em princípio, estão relacionados com o processo inibitório dos sistemas enzimáticos das acetilcolinesterases verdadeira e falsa, o que potencializaria as respostas colinérgicas sobre estes tecidos. Considerando-se que as junções celulares são sistemas dinâmicos coordenados pela participação de estruturas moleculares que possam estar associadas por mecanismos energéticos

dependentes de estimulação neurológica, a estimulação excessiva do sistema colinérgico pode significar desarticulações estruturais importantes nestes tecidos, como já foi dito anteriormente.

Neste sentido verifica-se o papel importante que a captura de aldicarb representa para organismos intoxicados.

3.5 Conclusões e Perspectivas.

Neste capítulo dois novos polímeros de coordenação com íons Tm^{3+} com ácido succínico foram sintetizados e com os íons Ce^{3+} e Yb^{3+} , apesar de esses compostos já terem sido descritos na literatura, os produzidos neste trabalho cristalizaram em sistemas diferentes.

Dos polímeros de coordenação sintetizados, dois deles foram utilizados na síntese de compósitos com carvão ativado em diferentes proporções. Surpreendentemente, a rede de coordenação foi formada dentro dos poros do carvão ativado, comprovado pelas análises de MEV e EDS; sendo assim, tem-se a obtenção de materiais inéditos.

As duas MOFs citadas anteriormente foram sintetizadas com os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} e formaram compósitos com 1, 10, 30, 40 e 50% (em massa) de carvão ativado. Os compósitos foram testados como sistemas adsorventes de aldicarb em sistemas biológicos com excelentes resultados. O aldicarb é um poderoso veneno, sendo responsável por um significativo número de mortes acidentais ou não, tanto de humanos quanto de animais domésticos.

Os compósitos nas proporções a partir de 30% apresentaram melhores resultados que o carvão ativado, um composto muito usado em

hospitais nos casos de envenenamento e intoxicação. Os excelentes resultados foram atribuídos a um possível aumento na área superficial do material, fato já comprovado preliminarmente por análises de porosimetria, mas que ainda necessitam de confirmação.

Os resultados biológicos sugerem testes clínicos desses compósitos em animais de porte médio como cães e gatos.

3.6 Referências

- [1] N.W. Ockwig, O. Delgado-Friedrichs, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Accounts of Chemical Research* 38 (2005) 176-182.
- [2] A. Hu, H.L. Ngo, W. Lin, *Journal of the American Chemical Society* 125 (2003) 11490-11491.
- [3] C. Janiak, *Dalton Transactions* 0 (2003) 2781-2804.
- [4] D.N. Dybtsev, H. Chun, S.H. Yoon, D. Kim, K. Kim, *Journal of the American Chemical Society* 126 (2003) 32-33.
- [5] B. Chen, N.W. Ockwig, A.R. Millward, D.S. Contreras, O.M. Yaghi, *Angewandte Chemie International Edition* 44 (2005) 4745-4749.
- [6] J. Kido, Y. Okamoto, *Chemical Reviews* 102 (2002) 2357-2368.
- [7] C.A. Black, J.S.n. Costa, W.T. Fu, C. Massera, O. Roubeau, S.J. Teat, G. Aromí, P. Gamez, J. Reedijk, *Inorganic Chemistry* 48 (2009) 1062-1068.
- [8] X. Guo, G. Zhu, Z. Li, Y. Chen, X. Li, S. Qiu, *Inorganic Chemistry* 45 (2006) 4065-4070.
- [9] S. Tanase, M.C. Mittelmeijer-Hazeleger, G. Rothenberg, C. Mathoniere, V. Jubera, J.M.M. Smits, R. de Gelder, *Journal of Materials Chemistry* 21 (2011) 15544-15551.
- [10] B.-K. Koo, L. Bewley, V. Golub, R.S. Rarig, E. Burkholder, C.J. O'Connor, J. Zubieta, *Inorganica Chimica Acta* 351 (2003) 167-176.

- [11] B.-K. Koo, W. Ouellette, E.M. Burkholder, V. Golub, C.J. O'Connor, J. Zubieta, *Solid State Sciences* 6 (2004) 461-468.
- [12] E. Burkholder, V. Golub, C.J. O'Connor, J. Zubieta, *Inorganic Chemistry* 42 (2003) 6729-6740.
- [13] R.S. Rarig, L. Bewley, V. Golub, C.J. O'Connor, J. Zubieta, *Inorganic Chemistry Communications* 6 (2003) 539-542.
- [14] J.R.S. Rarig, J. Zubieta, *Dalton Transactions* (2003) 1861-1868.
- [15] R.S. Rarig, J. Zubieta, *Polyhedron* 22 (2003) 177-188.
- [16] D.M. Young, U. Geiser, A.J. Schultz, H.H. Wang, *Journal of the American Chemical Society* 120 (1998) 1331-1332.
- [17] F.A.A. Paz, J. Klinowski, *Inorganic Chemistry* 43 (2004) 3948-3954.
- [18] J.-R. Li, X.-H. Bu, R.-H. Zhang, *Dalton Transactions* (2004) 813-819.
- [19] R.-Q. Zou, J.-R. Li, Y.-B. Xie, R.-H. Zhang, X.-H. Bu, *Crystal Growth & Design* 4 (2003) 79-84.
- [20] P.M. Forster, A.R. Burbank, C. Livage, G. Ferey, A.K. Cheetham, *Chemical Communications* (2004) 368-369.
- [21] E. Tynan, P. Jensen, P.E. Kruger, A.C. Lees, *Chemical Communications* (2004) 776-777.
- [22] C. J. Kepert, M. J. Rosseinsky, *Chemical Communications* (1999) 375-376.

- [23] J. Kim, B. Chen, T.M. Reineke, H. Li, M. Eddaoudi, D.B. Moler, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Journal of the American Chemical Society* 123 (2001) 8239-8247.
- [24] T.M. Reineke, M. Eddaoudi, M. Fehr, D. Kelley, O.M. Yaghi, *Journal of the American Chemical Society* 121 (1999) 1651-1657.
- [25] N.L. Rosi, M. Eddaoudi, J. Kim, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *CrystEngComm* 4 (2002) 401-404.
- [26] R.G. Pearson, *Journal of the American Chemical Society* 85 (1963) 3533-3539.
- [27] R.G. Pearson, *Coordination Chemistry Reviews* 100 (1990) 403-425.
- [28] M.a.C. Bernini, V.A. de la Peña-O'Shea, M. Iglesias, N. Snejko, E. Gutierrez-Puebla, E.V. Brusau, G.E. Narda, F. Illas, M.A.n. Monge, *Inorganic Chemistry* 49 (2010) 5063-5071.
- [29] P.M. Forster, N. Stock, A.K. Cheetham, *Angewandte Chemie International Edition* 44 (2005) 7608-7611.
- [30] P.M. Forster, A.R. Burbank, M.C. O'Sullivan, N. Guillou, C. Livage, G. Férey, N. Stock, A.K. Cheetham, *Solid State Sciences* 7 (2005) 1549-1555.
- [31] C. Livage, C. Egger, G. Férey, *Chemistry of Materials* 13 (2001) 410-414.
- [32] C. Lee, C. Mellot-Draznieks, B. Slater, G. Wu, W.T.A. Harrison, C.N.R. Rao, A.K. Cheetham, *Chemical Communications* (2006) 2687-2689.

- [33] F. Gándara, V.c.A. de la Peña-O'Shea, F. Illas, N. Snejko, D.M. Proserpio, E. Gutiérrez-Puebla, M.A. Monge, *Inorganic Chemistry* 48 (2009) 4707-4713.
- [34] A. Seguatni, M. Fakhfakh, M.J. Vauley, N. Jouini, *Journal of Solid State Chemistry* 177 (2004) 3402-3410.
- [35] J. Perles, M. Iglesias, C. Ruiz-Valero, N. Snejko, *Journal of Materials Chemistry* 14 (2004) 2683-2689.
- [36] F. Li, *Acta Crystallographica Section E* 63 (2007) m840-m841.
- [37] M.C. Bernini, V.A. Peña-O'Shea, M. Iglesias, N. Snejko, E. Gutierrez-Puebla, E.V. Brusau, G.E. Narda, F. Illas, M.A.n. Monge, *Inorganic Chemistry* 49 (2010) 5063-5071.
- [38] G.-H. Cui, J.-R. Li, R.-H. Zhang, X.-H. Bu, *Journal of Molecular Structure* 740 (2005) 187-191.
- [39] S.C. Manna, E. Zangrando, A. Bencini, C. Benelli, N.R. Chaudhuri, *Inorganic Chemistry* 45 (2006) 9114-9122.
- [40] Z.-G. Sun, Y.-P. Ren, L.-S. Long, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, *Inorganic Chemistry Communications* 5 (2002) 629-632.
- [41] M.C. Bernini, F. Gándara, M. Iglesias, N. Snejko, E. Gutiérrez-Puebla, E.V. Brusau, G.E. Narda, M.Á. Monge, *Chemistry – A European Journal* 15 (2009) 4896-4905.
- [42] Y.-F. Zhou, F.-L. Jiang, D.-Q. Yuan, B.-L. Wu, M.-C. Hong, *Journal of Molecular Structure* 743 (2005) 21-27.

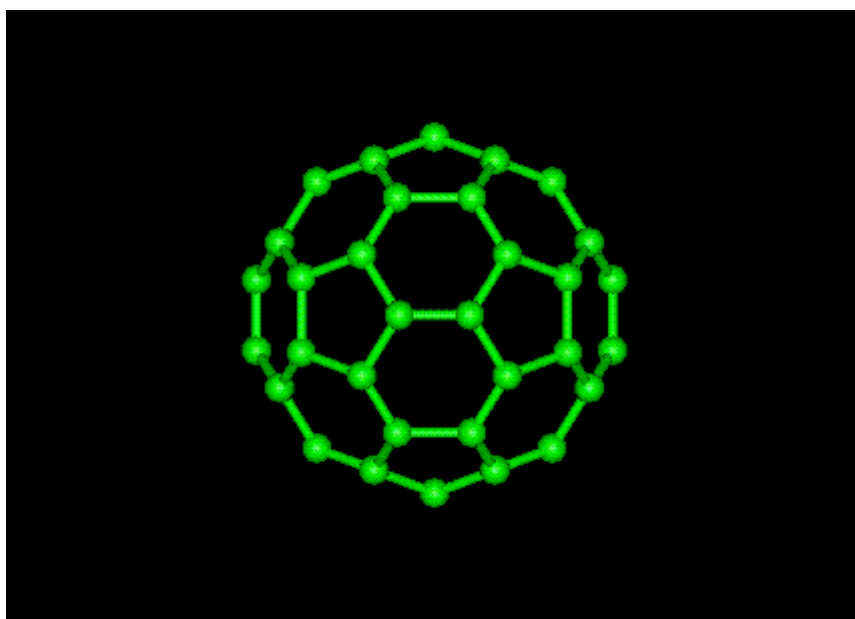
- [43] F. Serpaggi, G. Férey, *Microporous and Mesoporous Materials* 32 (1999) 311-318.
- [44] M.C. Bernini, E.V. Brusau, G.E. Narda, G.E. Echeverria, C.G. Pozzi, G. Punte, C.W. Lehmann, *European Journal of Inorganic Chemistry* 2007 (2007) 684-693.
- [45] M. Fleck, *Z. Kristallogr.* 217 (2002) 569.
- [46] C.A.F. de Oliveira, F.F. da Silva, I. Malvestiti, V.R.d.S. Malta, J.D.L. Dutra, N.B. da Costa Jr, R.O. Freire, S.A. Júnior, *Journal of Solid State Chemistry* 197 (2013) 7-13.
- [47] H.-T. Zhang, Y. Song, Y.-X. Li, J.-L. Zuo, S. Gao, X.-Z. You, *European Journal of Inorganic Chemistry* 2005 (2005) 766-772.
- [48] W. Xu, H.-S. Chang, X.-X. Guo, *Acta Crystallographica Section E* 67 (2011) m998.
- [49] W.T. Carnall, *The Absorption and Fluorescence Spectra of Rare Earth Ions in Solution*, North-Holland, Amsterdam, 1979.
- [50] G. Blasse, B.C. Grabmaier, *Luminescent Material*, Berlin, 1994.
- [51] S.K. Sharma, S.S. Pitale, M. Manzar Malik, R.N. Dubey, M.S. Qureshi, *Journal of Luminescence* 129 (2009) 140-147.
- [52] Y. Zhou, J. Wang, S. Dai, T. Xu, Q. Nie, S. Huang, *Journal of Luminescence* 129 (2009) 1-5.
- [53] V.P. Dotsenko, I.V. Berezovskaya, N.P. Efryushina, A.S. Voloshinovskii, P. Dorenbos, C.W.E. van Eijk, *Journal of Luminescence* 93 (2001) 137-145.

- [54] B. Rezaei, A. Mokhtari, *Luminescence* 23 (2008) 357-364.
- [55] K. Binnemans, *Chemical Reviews* 107 (2007) 2592-2614.
- [56] E.V. Brusau, J.C. Pedregosa, G.E. Narda, G. Pozzi, G. Echeverria, G. Punte, *Journal of Coordination Chemistry* 54 (2001) 469-480.
- [57] Y. Kim, D.-Y. Jung, *Inorganic Chemistry* 39 (2000) 1470-1475.
- [58] G.B. Deacon, R.J. Phillips, *Coordination Chemistry Reviews* 33 (1980) 227-250.
- [59] O.L. Malta, F.R.G.E. Silva, R. Longo, *Chemical Physics Letters* 307 (1999) 518-526.
- [60] G. Vicentini, L.B. Zinner, J. Zukerman-Schpector, K. Zinner, *Coordination Chemistry Reviews* 196 (2000) 353-382.
- [61] S.I. Klink, L. Grave, D.N. Reinhoudt, F.C.J.M. van Veggel, M.H.V. Werts, F.A.J. Geurts, J.W. Hofstraat, *The Journal of Physical Chemistry A* 104 (2000) 5457-5468.
- [62] D. Parker, J.A.G. Williams, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* (1996) 3613-3628.
- [63] M.A. Schettino Jr., J.C.C. Freitas, A.G. Cunha, F.G. Emmerich, A.B. Soares, P.R.N. Silva, *Quimica Nova* 30 (2007) 1663-1668.
- [64] P. Horcajada, C. Serre, M. Vallet-Regí, M. Sebban, F. Taulelle, G. Férey, *Angewandte Chemie International Edition* 45 (2006) 5974-5978.

- [65] W.J. Rieter, K.M.L. Taylor, H. An, W. Lin, W. Lin, *Journal of the American Chemical Society* 128 (2006) 9024-9025.
- [66] K.F. Babu, M.A. Kulandainathan, I. Katsounaros, L. Rassaei, A.D. Burrows, P.R. Raithby, F. Marken, *Electrochemistry Communications* 12 (2010) 632-635.
- [67] J.L. Madara, *Annual Review of Physiology* 60 (1998) 143-159.
- [68] S.E.A. Torres, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2002, p. 146.
- [69] G.C. Jimenez, Estudos da atividade do sobrenadante macrófagos estimulados com microcistina-LR na secreção intestinal na mucosa ileal de coelhos in vitro. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2003., p. 239.
- [70] C.S. Lacaz, E. Porto, J.E.C. Martins, E.M. Heins-Vaccari, N.T. Melo, *Tratado de Micologia Médica*, 9^a ed., São Paulo, 2002,1120.

CAPÍTULO 4

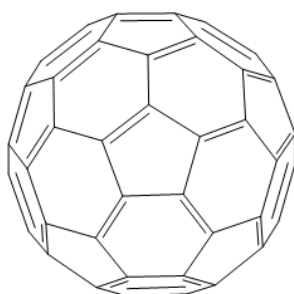
Funcionalização de Fulerenos para Síntese de Metal-Organic Frameworks



4.1 Introdução

Os fulerenos são a terceira forma mais estável do carbono, após o diamante e a grafite e foram descobertos em 1985, tornando-se populares entre os químicos, tanto pela sua beleza estrutural quanto pela sua versatilidade para a síntese de novos compostos químicos. Foram chamados de “buckminsterfullerenes” em homenagem ao arquiteto R. Buckminster Fuller que inventou a estrutura do domo geodésico (Figura 4.1), devido à semelhança, daí surgindo a denominação dessas formas do carbono.

Figura 4.1: Estrutura do C₆₀



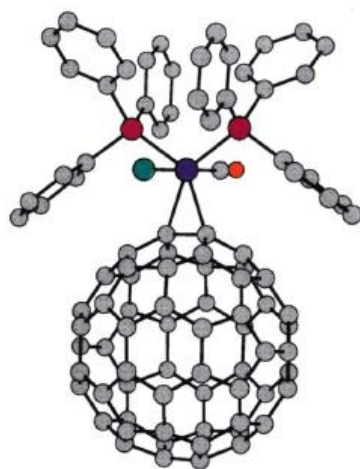
Fulerenos são uma vasta família de moléculas altamente simétricas, compostas de dezenas de átomos de carbono sp^2 . Sua estrutura é, em geral, esférica, formada por 20 hexágonos interligados por 12 pentágonos, sendo estes últimos responsáveis pela curvatura da molécula e, conseqüentemente, por sua forma tridimensional [1]. O representante mais conhecido da família dos fulerenos é o C₆₀, um icosaedro truncado.

A presença de anéis de seis e cinco membros na estrutura do fulereno conduz a existência de dois tipos de ligações, isto é, nas junções entre dois anéis de seis membros (ligações [6,6]) e nas junções entre um anel de cinco e outro de seis membros (ligações [6,5]). A estrutura do C₆₀ é tal que as

junções [6,6] tem caráter de ligações duplas, enquanto que as junções [6,5], são essencialmente ligações simples [2].

As ligações alternadas no C_{60} são responsáveis pela sua reatividade e essas estruturas moleculares estão longe de serem “superaromáticas”, comportando-se como um alceno deficiente em elétrons. Esse comportamento fez com que diversos grupos de pesquisa preparassem derivados organometálicos do fulereno[3-5], como o $[\eta^2-C_{60}Ir(CO)Cl(PPh_3)_2]$ (Figura 4.2), e o $[\eta^2-C_{60}Pt(PPh_3)_2]$ que incorporam subunidades de metalo-ciclopropano. Nessas subunidades, a substituição do átomo metálico por um carbono, gera o derivado orgânico do C_{60} , o metano-fulereno.

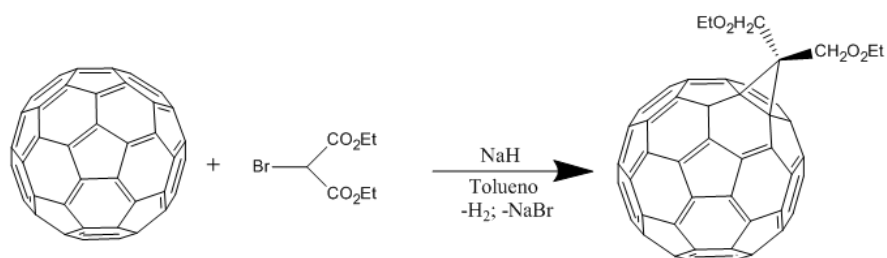
Figura 4.2: Estrutura do $[\eta^2-C_{60}Ir(CO)Cl(PPh_3)_2]$.



Os métodos sintéticos utilizados para produzir metano-fulerenos podem ser divididos em três categorias: i) a adição térmica de compostos diazo ao C_{60} ; ii) a adição de carbenos livres e iii) reações via mecanismo de adição-eliminação. Essa última rota de síntese será descrita em maiores detalhes a seguir.

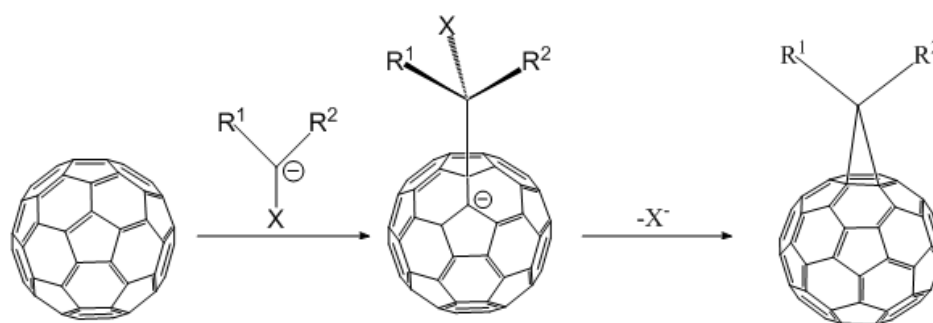
O C_{60} é capaz de reagir com quase todos os tipos de nucleófilos; Bingel [6] demonstrou que o C_{60} reage com α -halo-carbânios fornecendo como produtos, metano-fulerenos, como o derivado éster abaixo (Esquema 4.1).

Esquema 4.1: Reação de síntese do mono-éster derivado do C_{60} .



Essa reação de adição/substituição é conhecida como reação de Bingel e é feita pela adição de α -halo-carbânios estabilizados ao C_{60} , seguida da substituição do átomo de halogênio, do centro aniônico gerado. (Esquema 4.2).

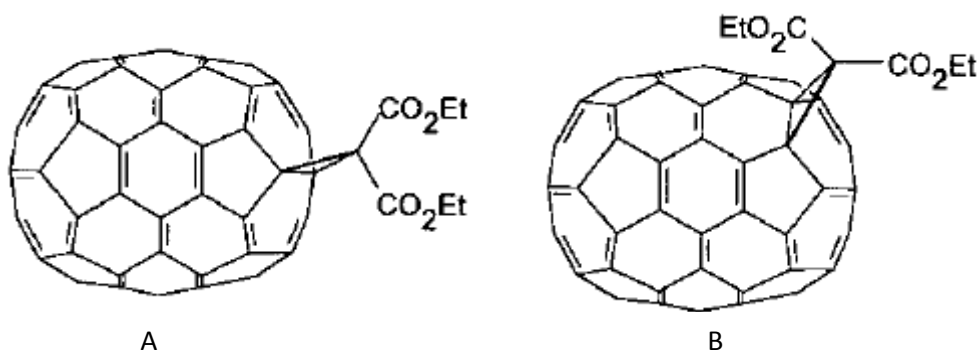
Esquema 4.2: Reação de adição/eliminação da síntese de metano-fulerenos.



R^1	R^2	X
CO_2Et	CO_2Et	Br
$COCH_3$	CO_2Me	Cl
$COPh$	H	Br
$COPh$	Ph	Cl

A reação é rápida, limpa e tem rendimento moderado (45%). Além disso, o único produto de adição à ligação [6,6] fechada é obtido. Por esse método, Bingel obteve o primeiro derivado metano-fulereno do C_{70} . A conversão do C_{70} com 1,8-diazabicyclo[5.4.0]-undec-7-ene (DBU) e bromo-dietil-malonato, em tolueno, a temperatura ambiente produziu o composto A abaixo, enquanto o derivado B (Figura 4.3), não foi obtido da mistura reacional. Deve-se notar que a esfera do C_{70} não é simétrica como a do C_{60} e, contudo, tem uma região de mais alta curvatura que conduz a uma área de maior reatividade.

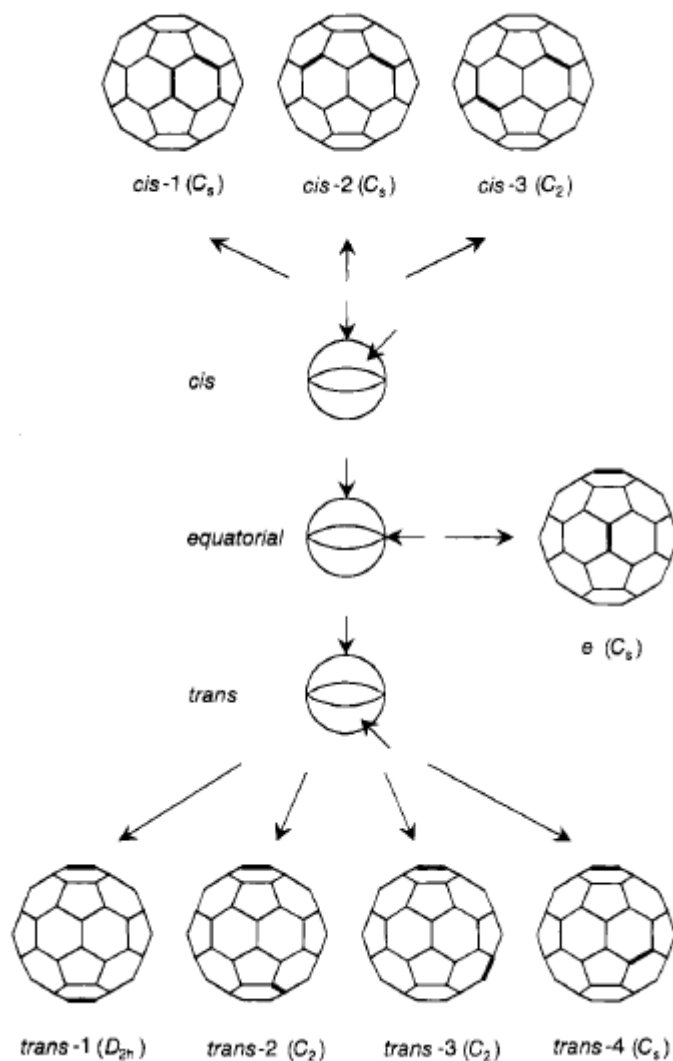
Figura 4.3: Mono-ésteres derivados do C_{70}



Essa metodologia foi estendida por Hirsch *et al* para produzir bis e tris adutos do C_{60} [7, 8], que podem ser obtidos por sucessivas adições ou por excesso do bromo malonato de dietila. Nessa reação, o derivado monoéster 1, com o bromo malonato de dietila, na presença de NaH, produziu o bis aduto, com ligações [6,6] fechadas. Dos oito régio-isômeros possíveis, sete foram isolados por HPLC, um deles, o cis-1, não foi obtido, presumivelmente, por impedimento estérico. Esses compostos tiveram a estrutura confirmada por

espectroscopia de RMN de C^{13} . Essa segunda adição pode ser feita na mesma região do hemisfério (cis) em três posições, na região equatorial (e) ou no hemisfério posterior (trans) em quatro posições (Figura 4.4).

Figura 4.4: Posições relativas entre as ligações [6,6] e a simetria dos oito régiões-isômeros possíveis para a formação do bis-aduto derivado do C_{60} .

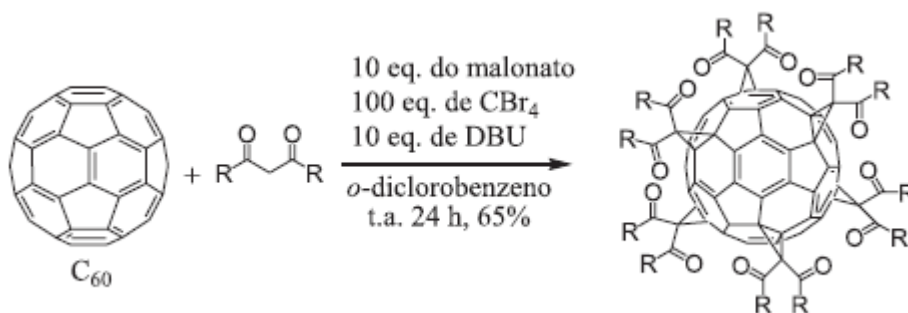


A metodologia proposta inicialmente proposta por Bingel, foi modificada ao longo dos anos pelo uso de diferentes substratos contendo metileno ativo como iodo molecular (ou CBr_4) [9] e o uso de outras bases como DBU [10], LDA [11], além de Na_2CO_3 [12]. De forma geral, nas reações para

formação de mono-adutos, é possível obter ainda bis e tris-adutos por meio de reações sequenciais.

Além do bis e do tris-adutos podem ser obtidos múltiplos adutos do C_{60} como, por exemplo, hexaquis adutos. Li *et al.* relataram um método eficiente para a produção de hexaquis adutos [13] do C_{60} onde se utiliza um grande excesso de CBr_4 (100 eq.), DBU (10 eq.), o malonato de etila (10 eq.) e o-diclorobenzeno como solvente, conforme apresentado no Esquema 4.3.

Esquema 4.3: Reação de obtenção do hexaquis aduto do C_{60} .



4.2 Potenciais Aplicações dos Fulerenos Funcionalizados.

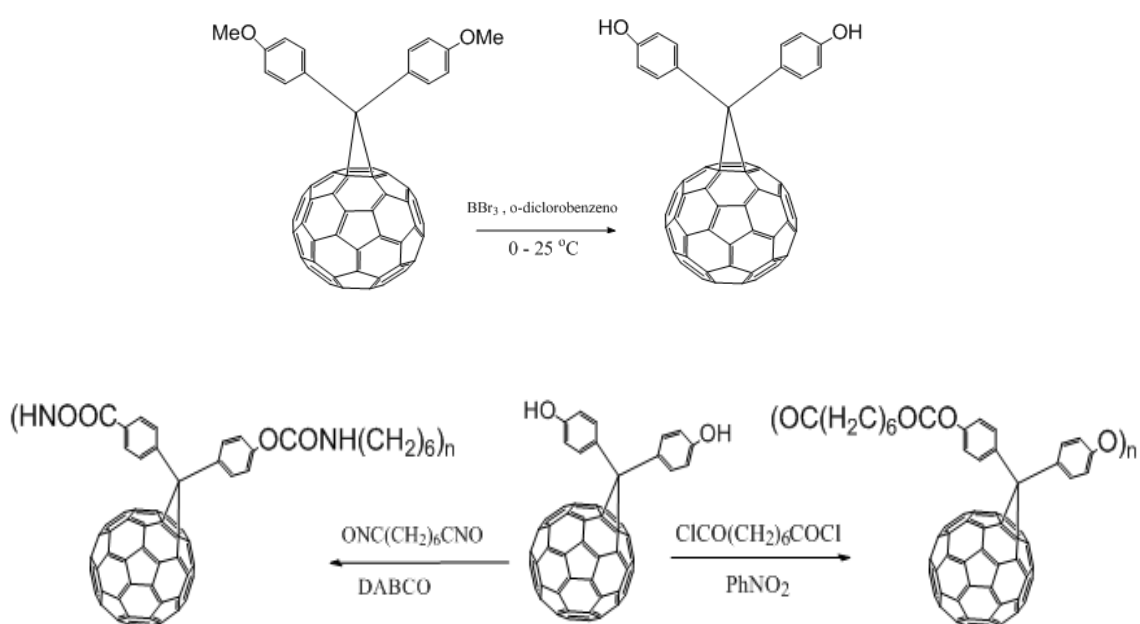
4. 2.1 Na Síntese de Polímeros

As excepcionais propriedades físicas e químicas do C_{60} instigaram pesquisadores a investigarem a possibilidade de preparação de polímeros contendo a esfera do fulereno, quer como grupos independentes ou incorporados internamente como suporte principal da rede.

Wuld e *et al* sintetizaram poliésteres e poliuretanas com metano-fulerenos incorporados ao polímero [14]. O Esquema 4.4, mostra a sequencia

de reações em que o bis-fenol gerado, produz o poliéster solúvel à direita e a poliuretana insolúvel a esquerda. O espectro de UV-Vis e a voltametria cíclica do polímero foram quase idênticos ao metano-fulereo monomérico, sugerindo que as propriedades dos monômeros do metano-fulerenos podem ser transferidas inalteradas aos polímeros.

Esquema 4.4: Reações de polimerização usando metano-fulereo derivados.



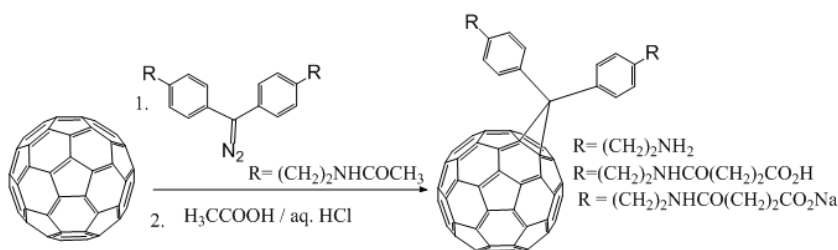
4.2.2 Aplicações Biológicas

As aplicações biológicas dos derivados do C_{60} tornam-se interessantes quando são combinadas as propriedades de biomoléculas com as propriedades físicas do fulereno, como a sensibilização de formação de oxigênio singleto. Um dos primeiros passos para a síntese de agentes derivados do fulereno com possíveis aplicações terapêuticas foi dado por Wudl,

Kenyon e *et al* no desenvolvimento de drogas para o tratamento da AIDS [15]. Este grupo descobriu que o sítio ativo da protease do HIV, que pode ser descrito como um cilindro aberto, tem um diâmetro interno aproximadamente do mesmo tamanho da esfera do C₆₀. Visto que, tanto a superfície do fulereno quanto as paredes do sítio ativo da enzima apresentam grande caráter hidrofóbico, pode-se concluir que a protease pode ser inibida por derivados do C₆₀ solúveis em água, devido às fortes interações hidrofóbicas.

Para testar essa hipótese, o derivado metano-fulereno solúvel em água (Esquema 4.5), foi preparado partindo de um diazo composto adicionado ao C₆₀. O equilíbrio térmico, aquecimento por 16h, favoreceu o isômero [6,6] fechado, que seguida da hidrólise dos grupos acetamida forneceu uma diamina. O tratamento dessa amina com anidrido succínico em piridina, rendeu o diácido, bem como o seu sal correspondente, solúvel em água na extensão de 1 mg . ml⁻¹.

Esquema 4.5: Reações de síntese de um metano-fulereno solúvel em água. Composto 3, produto da reação, quando R = (CH₂)₂NHCO(CH₂)₂CO₂Na.



Testes biológicos confirmaram a previsão da atividade anti-HIV e que o sal de sódio (composto 3), no Esquema 4.5, tem uma atividade de inibição da enzima protease do HIV com $K_i = 5,3 \mu\text{M}$ (K_i = coeficiente de inibição).

Reações de cicloadição entre o C_{60} e espécies bi-radicalares de trimetileno-metanos produzem fulerenóis e, embora, esses fulerenóis sejam mais solúveis em solventes orgânicos do que o fulereno, eles são apenas parcialmente solúveis em solventes polares. A esterificação desses fulerenóis, catalisada por 4-(dimetil-amino)-piridina com anidrido succínico em tolueno/dicloro-metano [16], produz o derivado ácido, que é um sólido marrom, solúvel em solventes polares e, portanto, passível de aplicações biológicas (Figura 4.5).

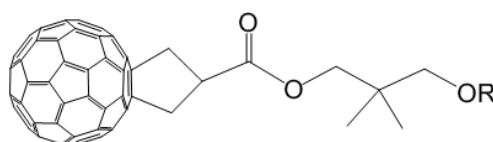
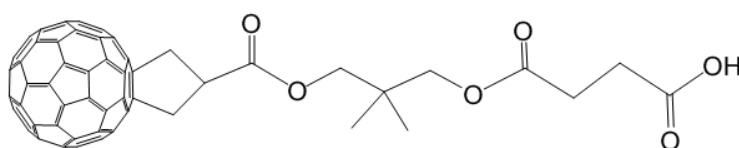


Figura 4.5: Fulerenol, $R = H$ e o derivado ácido com $R = -CO(CH_2)_2COOH$

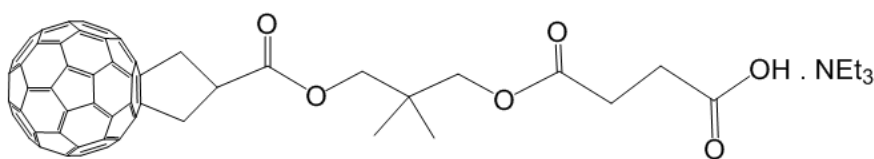
A atividade biológica de citotoxicidade *in vitro* contra células HeLa S3 (carcinoma epitelial) desses derivados do fulereno, foi avaliada pelo estudo da inibição da taxa de crescimento dessas células e quando o composto 4 (Figura 4.6), foi incubado a $37^{\circ}C$ por 72h no escuro, nenhuma atividade foi observada. No entanto, quando esse experimento foi repetido com irradiação de uma lâmpada fluorescente de 6 watts, a inibição se aproximou de 1% da ação do potente agente citotóxico mitomicin C [17].

Figura 4.6: Composto 4, potente citotóxica contra células HeLa S3.



Esses resultados fizeram com que a ação do derivado do ácido 4, um sal de trietilamina (Composto 5 – Figura 4.7), fosse testada sobre a clivagem das fitas do DNA. O plasmídeo padrão de DNA, o supercoiled pBR322 (substrato para testes de DNA), foi incubado com o composto 5, no escuro e sob irradiação de luz visível e os estudos de citotoxicidade mostraram que houve clivagem das fitas do DNA apenas sob fotoirradiação. O derivado ácido mostrado acima teve pequena ação na clivagem do DNA e o fulerenol, citado anteriormente, foi inativo.

Figura 4.7: Composto 5, com potente ação de clivagem do plasmídeo padrão de DNA, o supercoiled pBR322.



4.2.3 Perspectiva de Aplicação em Química Medicinal com Íons Metálicos.

Após a descoberta das propriedades antitumorais do cis(diaminodicloro)platina(II), ou cisplatina, em 1965, um grande interesse surgiu por medicamentos à base de metais, e a Química Medicinal Inorgânica despertou como área promissora. Esta área envolve não apenas o estudo de compostos inorgânicos ou complexos metálicos com propriedades farmacológicas, mas também aquele de complexos que agem como pró-drogas, ou seja, aqueles que são metabolizados *in vivo* em um metabólito ativo, num processo denominado bioativação. Isso tem gerado investigações a respeito da interação entre compostos orgânicos e metais com sítios ativos.

Atualmente alguns compostos metálicos são usados clinicamente, como os de platina, empregados como agentes anticancerígenos. Alguns exemplos são: o nitrato de gálio, empregado no tratamento de alguns tumores, agentes antimicrobianos contendo prata, alguns complexos de ouro, como a auronofina [(2,3,4,6-tetra-*o*-acetil- β -1-D-tiopiranosato-*S*)ouro(I)], usados contra a artrite, compostos de bismuto, empregados contra úlcera, compostos de antimônio, usados contra leishmania, nitroprussiato, um complexo de ferro usado nas emergências hipertensivas, entre outros [18-20].

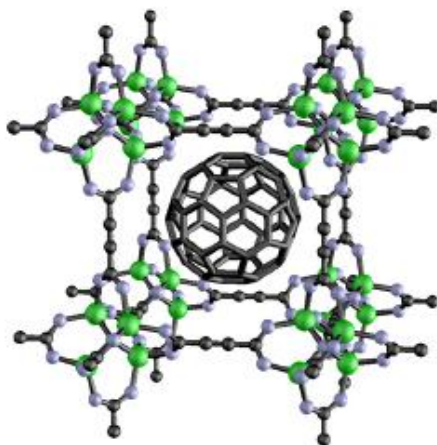
A investigação sobre usos de metais e complexos metálicos em Medicina, e em particular na terapia do câncer, mostra-se como área de grande interesse, entre outros fatores em razão do aparecimento de resistência aos fármacos em uso clínico. A coordenação a metais pode constituir estratégia importante de reversão da resistência celular aos medicamentos.

4.3 Fullerenos e MOFs

Recentemente foi publicado um artigo em que os autores relatam a incorporação de moléculas de C_{60} na MOF-5, chamada de “esponja molecular cristalina”, que retém as propriedades do sistema hóspede-hospedeiro mesmo no estado sólido, pela simples imersão dos cristais da MOF numa solução de tolueno com fulereno.[21]

Um estudo teórico da incorporação de C_{60} na estrutura de uma MOF (Figura 4.8) também foi publicado [22], mas moléculas de fulereno sendo utilizadas na construção de polímeros de coordenação ainda não foram citadas na literatura.

Figura 4.8: Estrutura obtida por cálculos teóricos da incorporação de fullereno na MOF-5.



Nos tópicos a seguir, serão descritas as síntese dos ligantes derivados ésteres do C_{60} para posterior reação de hidrólise que leve aos derivados ácidos e, na sequência, a reação com os íons lantanídeos para a formação das redes de coordenação e/ou complexos metálicos.

4.4 Materiais e Métodos

4.4.1 Reagentes

Para as rotas de síntese realizadas, os reagentes utilizados foram: C_{60} , malonato de dietila, bromo malonato de dietila, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU), hidreto de sódio, adquiridos da Sigma-Aldrich; CBr_4 , da Acros Organic; DMF (seco em peneira molecular), sulfato de sódio e ácido sulfúrico, da Dinâmica Química e a Sílica Gel 60 (0,04-0,063 mm) 230-400 mesh, da marca Macherey-Nagel, foram usados sem purificação

prévia. Tolueno, acetato de etila e hexano, diclorometano da Vetec Química foram destilados antes do uso. Os sais de lantanídeo foram sintetizados de acordo com o procedimento descrito no capítulo 3 desta tese.

4.4.2 Sínteses dos Ésteres Derivados do C₆₀.

Método A

Esse método de síntese é uma modificação da metodologia de Pierrat *et al*, [23] para a obtenção de um hexa-aduto derivado éster do fulereno.

Em um balão de 250 mL contendo 145 mg (202 mmol) de C₆₀ em 80 mL de tolueno seco (previamente seco com sódio metálico) foram adicionados 6,70 g (20,2 mmol) de CBr₄, 1,60 g (2,02 mmol) de malonato de dietila em 20 mL de tolueno e 615 mg (4,04 mmol) de DBU em 20 mL de tolueno, sob atmosfera de argônio. A mistura reacional ficou sob agitação por 72 h a temperatura ambiente. Após esse tempo, foi feita uma filtração para a retirada de material precipitado e logo após, o solvente foi destilado em evaporador rotatório. O sólido escuro obtido foi purificado em coluna contendo sílica gel 60, tendo como eluente inicialmente, tolueno e depois, tolueno/EtOAc (75:25). O tolueno utilizado na síntese foi previamente seco com sódio metálico. Na coluna cromatográfica não é visível a separação do material, pois o mesmo parece sair continuamente.

A análise por RMN ¹H e ¹³C e MALDI-TOF revelou a formação do hexaéster derivado do C₆₀. O rendimento da reação ficou em torno de 30%.

Método B

Síntese descrita na literatura por Bingel [6], que utiliza bromo malonato de dietila e de hidreto de sódio ao invés do malonato de dietila e DBU, sem atmosfera inerte.

Em um balão contendo 200 mL de tolueno seco foram adicionados 435 mg (0,6 mmol) de fulereno, 0,144 g (6 mmol) de hidreto de sódio e 0,216 g de bromo malonato de dietila (0,9 mmol). Após 6,5 h de agitação a temperatura ambiente, a mistura reacional foi hidrolisada com 8 gotas de ácido sulfúrico 2 M., sulfato de sódio anidro foi adicionado e a solução foi filtrada; logo após, o solvente foi retirado em evaporador rotatório. O sólido escuro obtido foi purificado em coluna contendo sílica gel 60 e como eluente, foi utilizado, inicialmente, tolueno e depois, tolueno/EtOAc (75:25). Diferente do produto obtido pelo método A, observou-se uma melhor separação entre dois compostos principais, mas houve a necessidade de se refazer o processo, sendo assim, as duas frações principais foram submetidas à nova coluna cromatográfica.

O sólido escuro obtido foi purificado numa segunda coluna cromatográfica contendo sílica gel 60 e como eluente, foi utilizado tolueno e depois, tolueno/EtOAc (25:5). Dois produtos foram isolados e após a evaporação do solvente, sólidos de cor vinho escuro foram obtidos. Outros sistemas eluentes para as colunas também podem ser utilizados, como hexano/CH₂Cl₂ (inicialmente na proporção 28:2 e ir aumentando o gradiente progressivamente); hexano/tolueno (25:5, 1:1 e tolueno puro). O sistema hexano/CH₂Cl₂ se mostrou mais eficiente no processo de separação.

Estes sólidos foram recristalizados em $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$ na geladeira e produziram cristais de coloração escura no formato de agulhas brilhantes. A análise de MALDI-TOF indicou, seguindo a ordem de polaridade, que os dois produtos eram o mono e o di-éster, respectivamente. Os rendimentos ficaram em 18% para o monoéster e 52% para o diéster.

Reações de Hidrólise dos Ésteres

As reações de hidrólise dos ésteres (mono e diéster) seguiram a metodologia publicada por Lamparth e Hirsch [24]. Para o monoéster foram utilizados 88 mg (0,100 mmol) e um excesso vinte vezes em mol de NaH em 100 mL de tolueno seco em sódio metálico, sob atmosfera de argônio. O sistema foi agitado, aquecido a aproximadamente 60°C e logo em seguida 1 mL de metanol foi adicionado por meio de uma seringa. Após a adição de metanol ocorreu evolução de gás e precipitação do derivado sal de sódio após 12h de reação. Ao final desse tempo a solução foi centrifugada, lavada com tolueno, com uma solução de H_2SO_4 2 M e finalmente com água; o material foi seco sob vácuo a 60°C por 12h. O rendimento dessa reação de síntese do monoácido ficou em torno de 92%.

O mesmo procedimento foi realizado para o diéster, sendo utilizada uma massa de 200 mg (0,193 mmol), o mesmo excesso de NaH em 200 mL de tolueno com 2 mL de metanol. Foram isolados 160 mg do diácido, correspondendo a 89,9% de rendimento.

Reações dos Derivados Ácidos do C₆₀ com LnCl₃.6H₂O (Ln = Eu, Tb).

A 10 mL de DMF seco em peneira molecular foram adicionados 8,9 mg (0,0243 mmol) de EuCl₃.6H₂O e 30,0 mg (0,0364 mmol) do monoácido. As reações solvotermiais foram mantidas a 100°C por 3 dias em estufa de circulação de ar em reatores de aço revestidos com teflon; após o tempo de reação foi observado a formação de 18 mg de um sólido amorfo de coloração preta; o material foi coletado por filtração, lavado com DMF, água e seco ao ar. O rendimento calculado para Eu₂(C₆₃O₄)₃.6H₂O ficou em 51,6%.

O mesmo procedimento foi realizado para o térbio, sendo utilizados 9,08 mg (0,0243 mmol) de TbCl₃.6H₂O e 30,0 mg (0,0364 mmol) do monoácido. Para essa reação foi isolada uma massa de 20 mg de Tb₂(C₆₃O₄)₃.6H₂O, correspondendo a 57,0%.

Reações dos Derivados Ácidos do C₆₀ com LnCl₃.6H₂O (Ln = Nd, Yb).

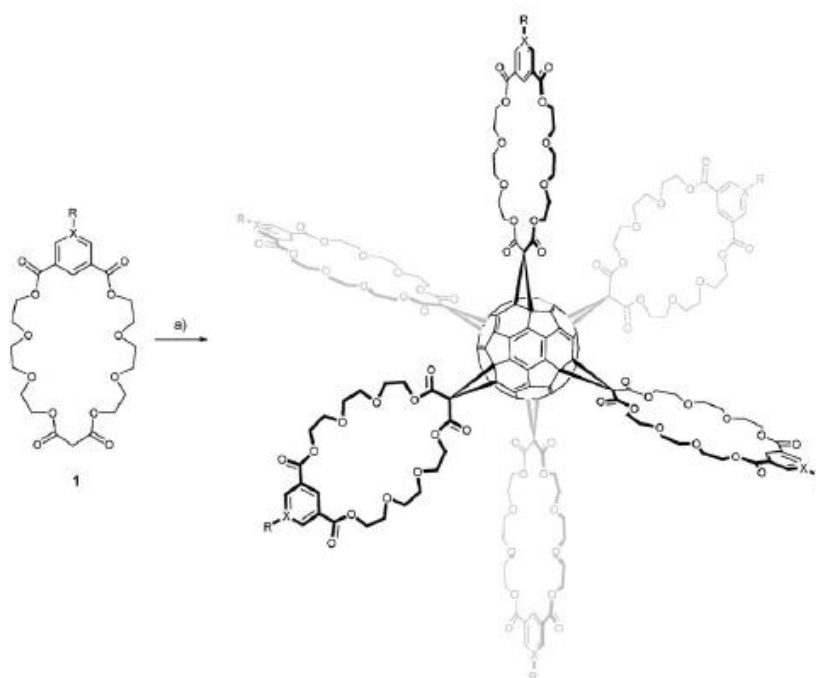
A 10 mL de DMF seco em peneira molecular foram adicionados 7,0 mg (0,0194 mmol) de NdCl₃.6H₂O e 24,0 mg (0,0291 mmol) do monoácido. As reações solvotermiais foram mantidas a 100 °C por 3 dias em estufa de circulação de ar; após o tempo de reação foi observado a formação de sólidos amorfos de coloração preta, que foram coletados por filtração, lavados com DMF, água e secos ao ar.

O mesmo procedimento foi repetido para o YbCl₃.6H₂O ou 13,9 mg (0,0361 mmol) de YbCl₃.6H₂O para 50,0 mg (0,0541 mmol) do diácido.

4.5 Resultados e Discussão

A primeira metodologia testada foi a descrita por Pierrat *et al* [23], modificada quanto ao sistema de solvente, que visava a obtenção do fulereno funcionalizado com seis grupos ésteres. Nesse artigo, o autor cita a obtenção de hexakis adutos macrocíclicos utilizados em várias reações orgânicas subsequentes, como Suzuki, Sonogashira e Heck. Os produtos foram isolados por cromatografia em coluna, utilizando sílica como fase estacionária e tolueno/EtOAc/EtOH como sistema eluente e os rendimentos variam de 23 a 55%. Não é citado, no artigo, que subprodutos são obtidos. No Esquema 4.6, é apresentada a reação de síntese dos compostos macrocíclicos proposta por Pierrat.

Esquema 4.6: Síntese do hexakis aduto derivado do fulereno. a) C_{60} (1equiv.), **1** (10 equiv.), CBr_4 (100 equiv.), DBU (20 equiv.), em orto-diclorobenzeno, 72h a temperatura ambiente. R = I, N_3 e Br.



Baseado na metodologia de Pierrat, a reação do fulereno com o malonato de dietila em excesso foi testada, visando obter também um derivado hexassubstituído. A purificação do produto esperado, por cromatografia em coluna, utilizando sílica como fase estacionária e tolueno/EtOAc/EtOH como sistema eluente por meio do primeiro procedimento experimental, é uma tarefa difícil de ser realizada, não ocorrendo a separação na coluna inicial, tornando-se necessário uma re-purificação. O material foi recolhido como uma fração única.

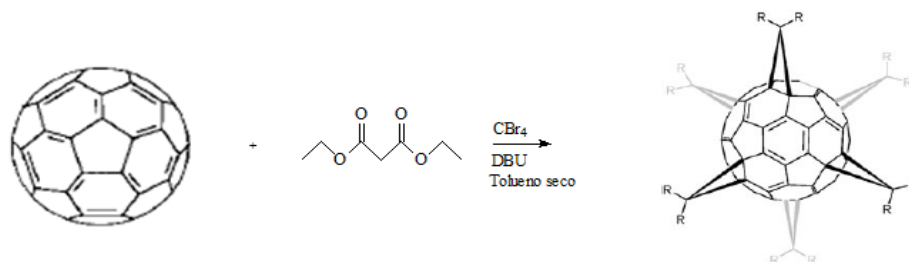
Após a segunda coluna cromatográfica, a análise inicial por RMN de ^1H indicou a presença de malonato que foi retirado apenas com uma simples lavagem com etanol.

A baixa solubilidade do material em etanol sugeriu uma recristalização numa mistura de EtOH/ CH_2Cl_2 à temperatura de cerca de 5°C , num refrigerador, sendo produzidos cristais vermelhos em forma de pinheiros com hastes tridimensionais.

O produto isolado, um sólido vermelho, foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho, RMN de ^1H e ^{13}C , microscopia eletrônica de varredura (MEV) e MALDI-TOF; este último mostrou que o material estava puro, com uma relação m/z igual 1668, relativa ao hexaéster.

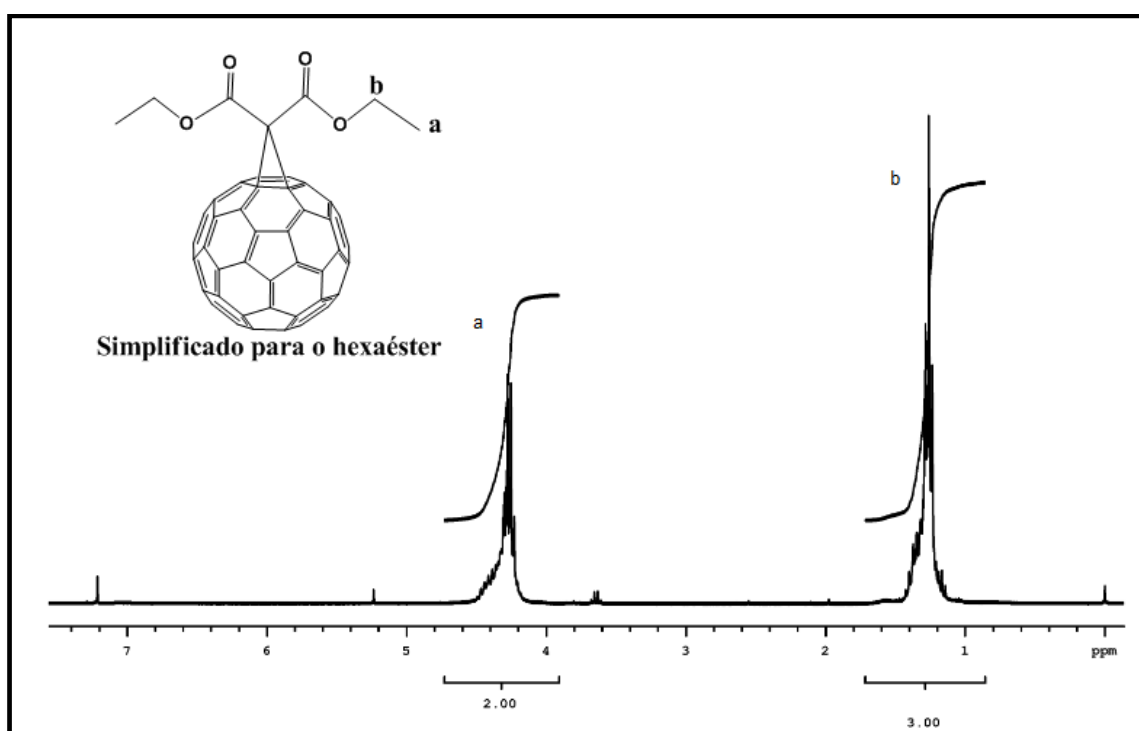
O Esquema 4.7, mostra a reação de síntese do hexaéster, que utiliza excesso do malonato de dietila.

Esquema 4.7: Esquema reacional da síntese do hexaéster derivado do C₆₀. R=(-COO-CH₂CH₃).



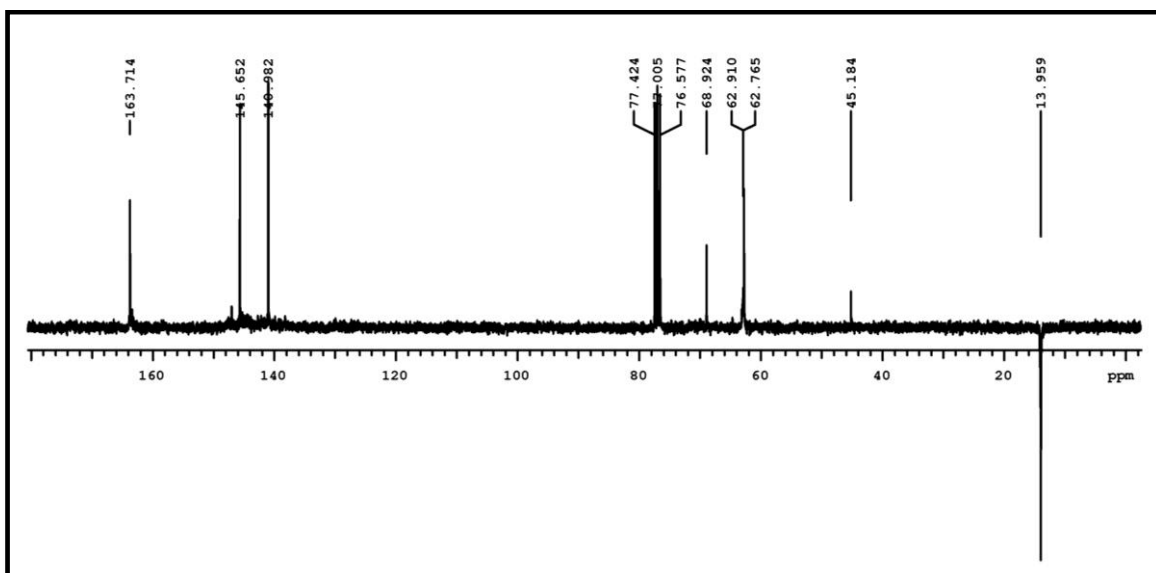
A Figura 4.9, abaixo apresenta o espectro de RMN ¹H que corrobora os resultados apresentados na literatura, ou seja, um tripleto do grupo -CH₃ a 1,31 Hz (36H) e um quarteto a 4,33 Hz do grupo -CH₂ (24H) da estrutura do malonato [25-27].

Figura 4.9: Espectro de RMH ¹H do hexaéster derivado do C₆₀.



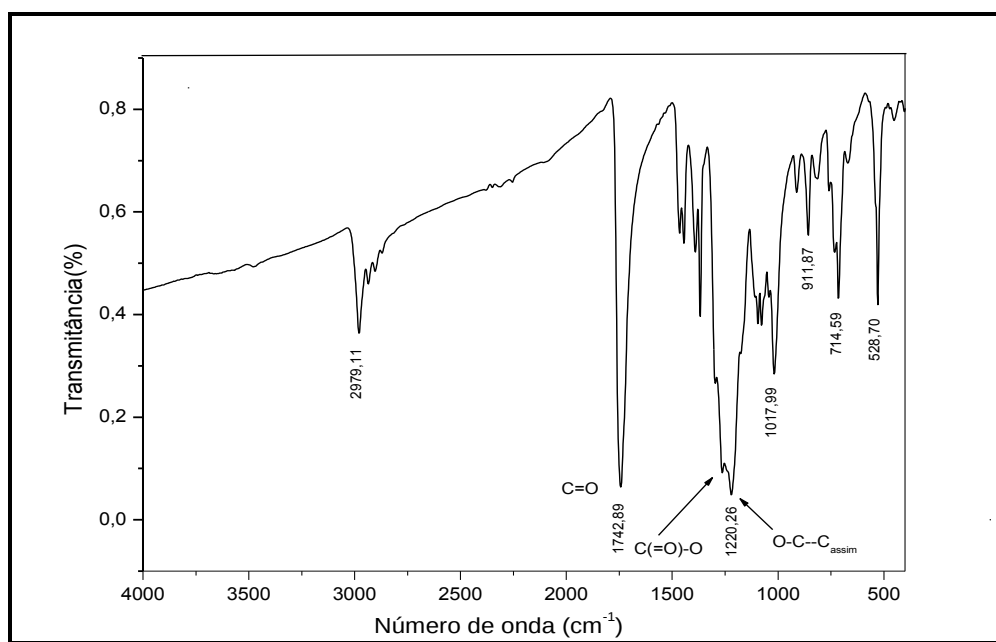
No espectro de ^{13}C (APT), (Figura 4.10), vê-se um sinal a 163,71 ppm que corresponde ao carbono carbonílico, outro a 13,95 ppm do grupo metila, um terceiro pico a 62,76 ppm do $-\text{CH}_2-$ e um quarto sinal a 45,17 ppm do carbono em ponte, todos do grupo malonato. Os sinais correspondentes aos átomos de carbono do fulereno são: 145,64 (24 carbonos) e 140,97(24 carbonos) ppm, dos carbonos sp^2 e um sinal a 68,92 (12 carbonos) ppm dos carbonos sp^3 do C_{60} [26, 28].

Figura 4.10: Espectro ^{13}C do hexaéster derivado do C_{60} .



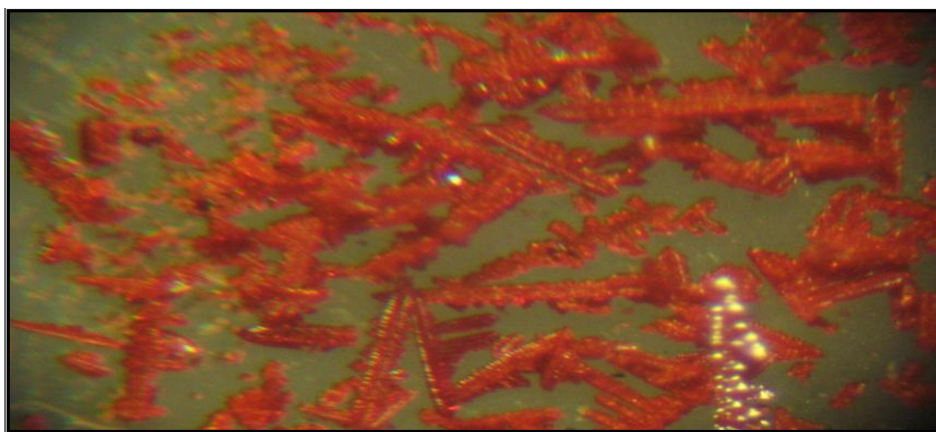
O espectro na região do infravermelho (Figura 4.11) é simples e tem como informação principal, o pico agudo e forte a 1742 e 1367 cm^{-1} , do estiramento assimétrico e simétrico, respectivamente, do grupo $(\text{C}=\text{O})$; outro sinal a 1220 cm^{-1} do estiramento do grupo $(\text{O}-\text{C})$. Os dados também concordam com os descritos na literatura [26].

Figura 4.11: Espectro na região do Infravermelho do C₆₀ funcionalizado.



A foto (Figura 4.12) obtida da imagem do microscópio óptico com aumento de 4x, junto com o MEV, evidenciam a forma dos cristais. O derivado mono éster, por exemplo, é citado num artigo como um “sólido microcristalino escuro brilhante”.

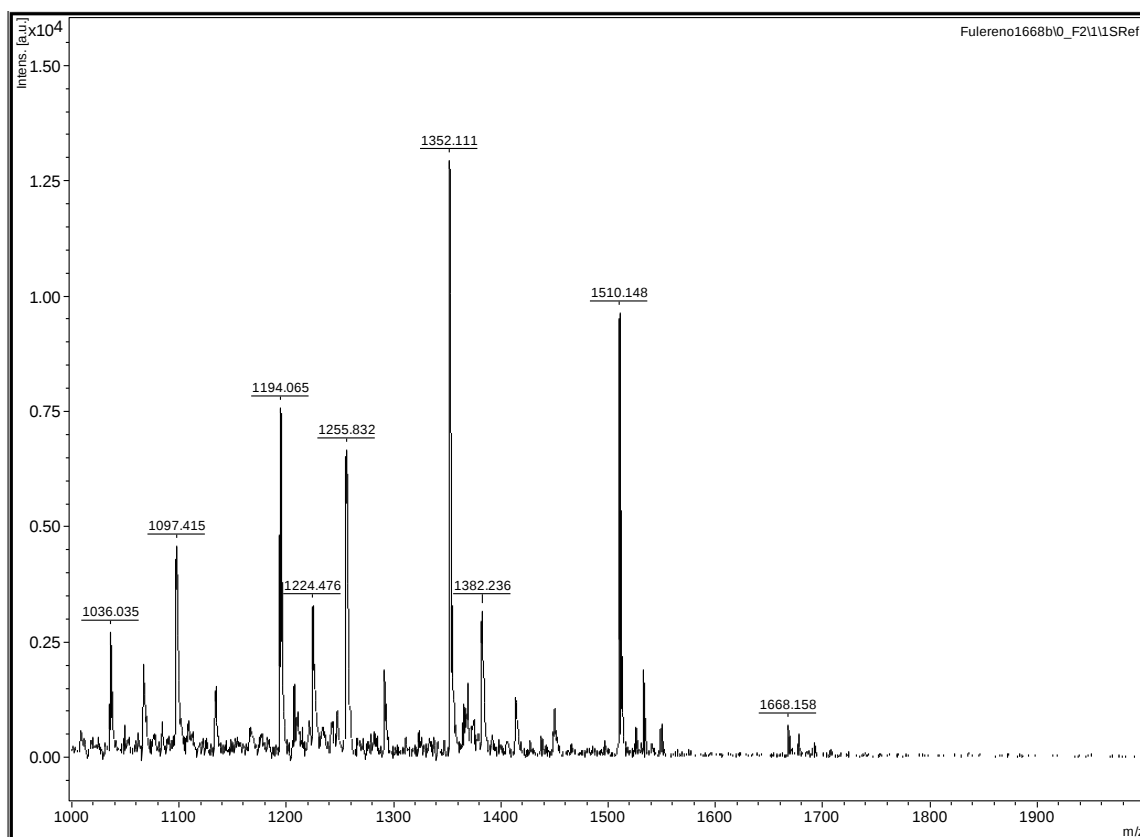
Figura 4.12: Fotografia dos cristais do hexa-aduto do derivado éster do fulereno, obtida em microscópio óptico com aumento de 4X.



A análise de MALDI-TOF (Figura 4.13), confirmou que o hexaéster foi obtido, com a relação $m/z = 1668,15$ como o pico do íon molecular e as respectivas fragmentações: $m/z = 1510,14$ para o pentaéster, $m/z = 1352,11$ para o tetraéster, $m/z = 1194,06$ para o triéster, $m/z = 1036,03$ para o diéster. O

espectro não mostra o mono-éster e evidencia outros sinais, possivelmente, a presença de decomposições do material.

Figura 4.13: Espectro de MALDI-TOF do hexaéster do fulereno.



As imagens de MEV (Figuras 4.14 e 4.15) obtidas com magnificação de 400 e 270x, respectivamente, mostram em detalhes as características dos cristais e são inéditas, visto que esses materiais foram caracterizados, até o momento, por RMN de ^{13}C e ^1H , IV, FAB (fast atom bombardment) e análise elemental.

Figura 4.14: Imagem de MEV dos cristais do hexaéster do fulereno (400x).

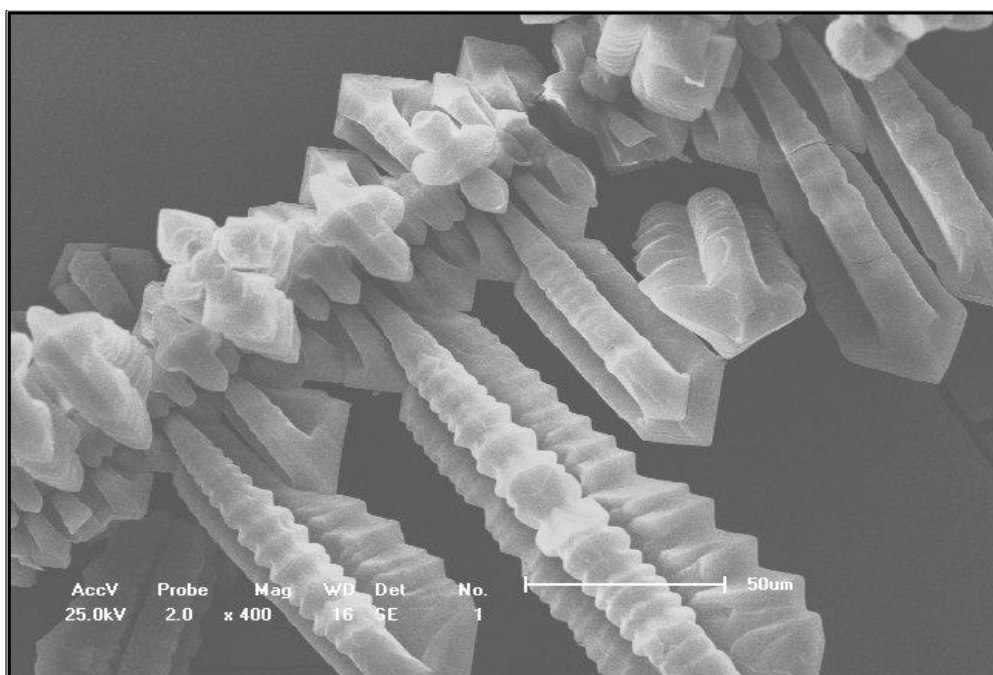
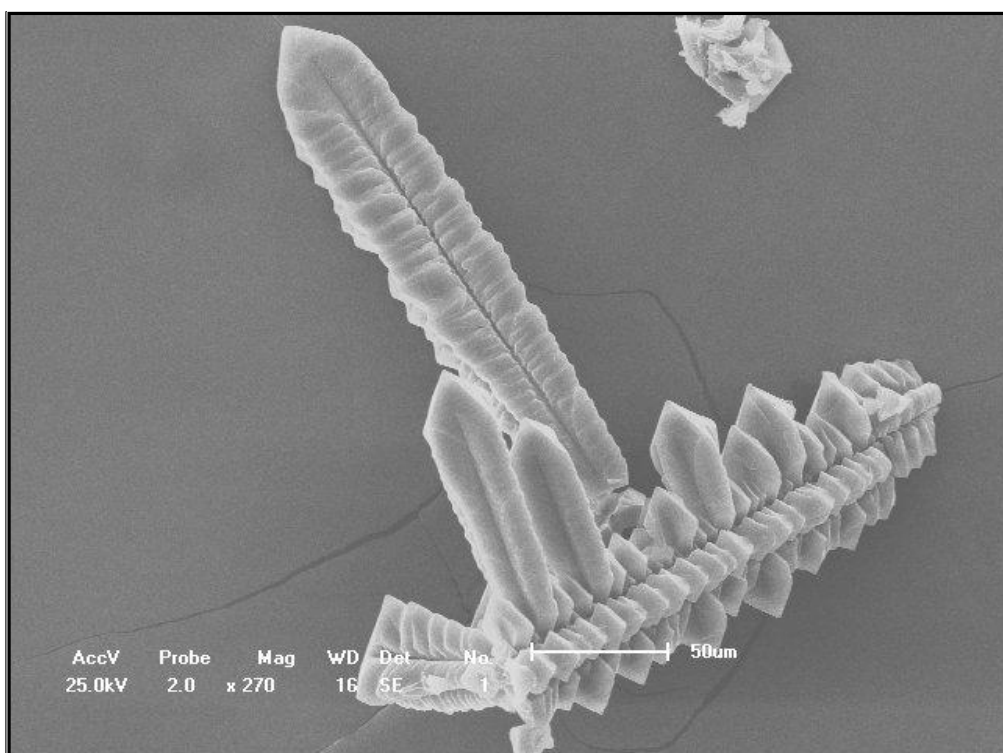


Figura 4.15: Imagem de MEV dos cristais do hexaéster do fulereno (270x).

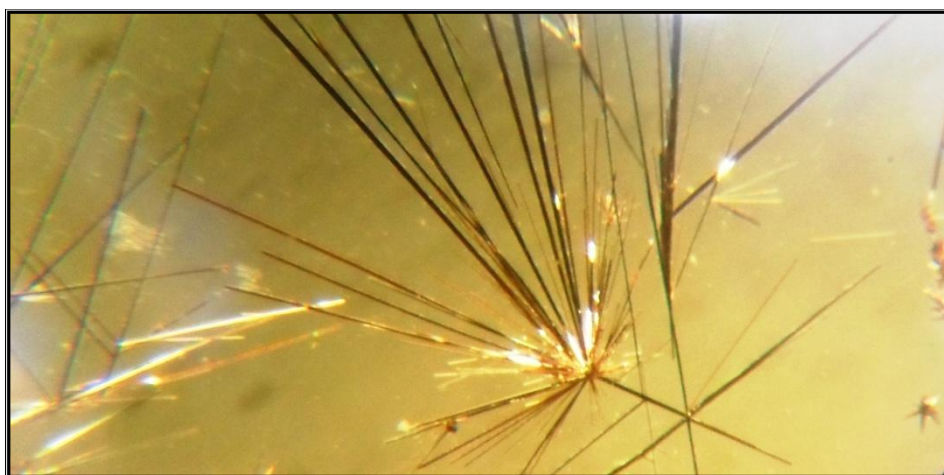


Considerando as dificuldades encontradas nessa metodologia, principalmente a dificuldade de isolamento dos produtos, decidimos testar

outras metodologias, uma vez que impossibilita a obtenção de ésteres do C_{60} com um menor número de grupos substituintes. Acreditamos que a presença de seis grupos malonato poderá dificultar a formação de compostos de coordenação devido ao empedimento estérico gerado. No entanto, a utilização dessa metodologia foi importante para a nossa familiarização com as reações do C_{60} , principalmente no isolamento de seus derivados.

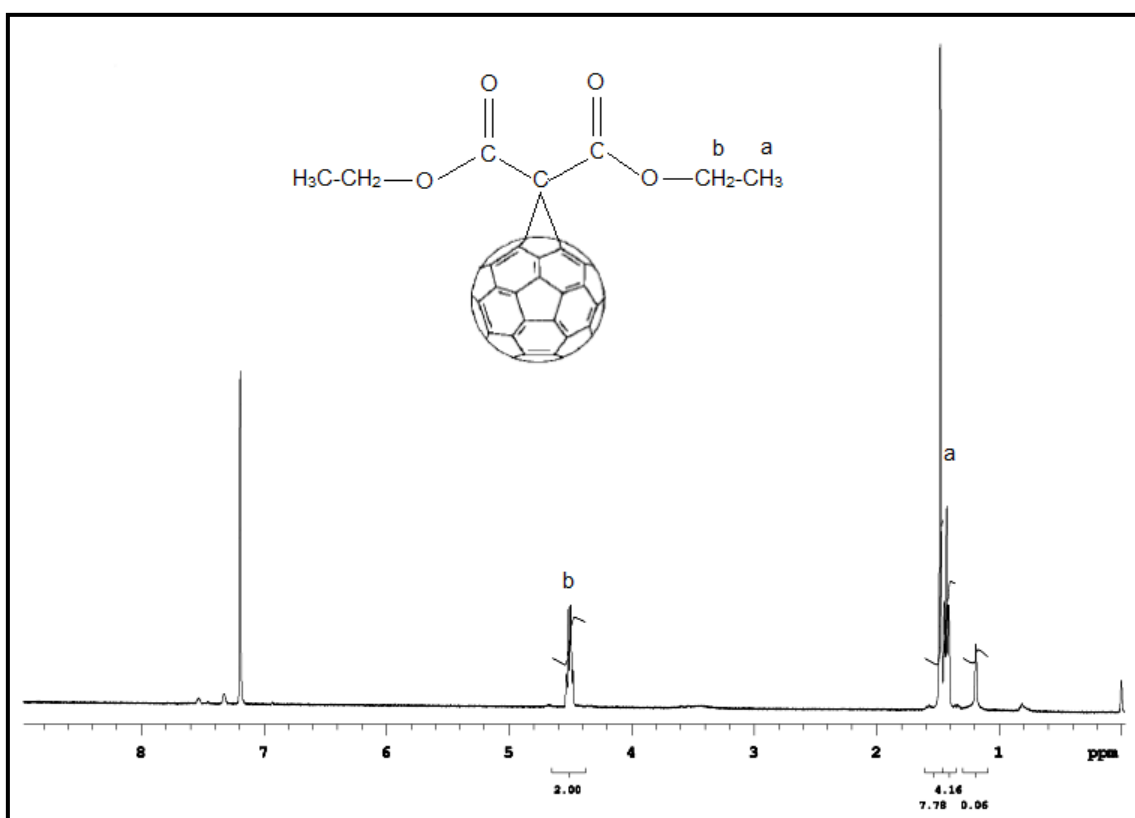
No segundo procedimento experimental, seguindo o método de síntese de Bingel [6] para a obtenção do mono-éster derivado do C_{60} , os dois sólidos isolados como materiais cristalinos foram caracterizados pelas mesmas técnicas descritas para o hexaéster. Essa metodologia proposta por Bingel utiliza o C_{60} , o bromo-malonato de dietila numa proporção (1:1,5 respectivamente) e NaH (excesso de vinte vezes em mol em relação ao C_{60}) em tolueno por 6,5h a temperatura ambiente. A Figura 4.16, mostra os cristais em forma de agulhas, do monoéster.

Figura 4.16: Fotografia dos cristais do monoéster derivado do fulereno (4x).



A análise inicial desse material por RMN ^1H e ^{13}C mostrou que os sinais correspondentes aos grupos metila e metileno estão presentes na forma de um tripleto a 1,49 ppm (6H,) e um quarteto a 4,5 ppm (4H), de acordo com os dados da literatura³. (Figura 4.17). Um singlete, próximo ao tripleto da metila e outro sinal a 7,2 ppm aparecem como sinal dos prótons de água e prótons residuais do clorofórmio

Figura 4.17: Espectro de RMN ^1H do monoéster do fulereno.

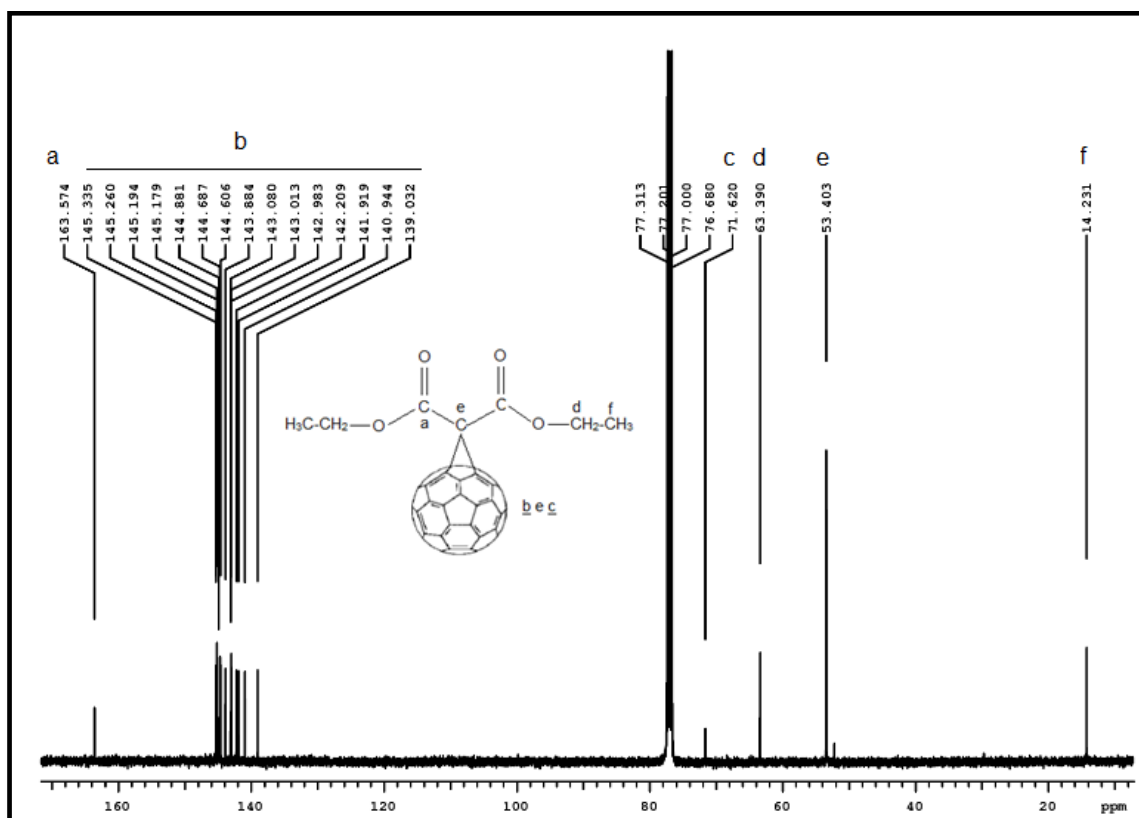


O espectro de ^{13}C (Figura 4.18) torna-se importante na caracterização do material, pois se apresenta de forma diferente do hexa-aduto e também, é condizente com os dados apresentados na literatura³. Os deslocamentos químicos dos carbonos são: um pico a 163,57 ppm, correspondente ao carbono carbonílico; uma média de 16 sinais na região de 139,03 a 145,3 ppm dos

carbonos (sp^2) e um sinal a 71,61 ppm dos carbonos (sp^3) da esfera do C_{60} ; um pico a 63,38 ppm atribuído a $-\underline{C}H_2-$; outro sinal a 53,40 ppm atribuído ao carbono em ponte e, finalmente, um sinal a 14,22 ppm atribuído ao $-\underline{C}H_3$.

A presença de apenas um ou dois grupos éster ligado ao C_{60} faz com que se tenham mais carbonos quimicamente não equivalentes, produzindo mais sinais no ^{13}C , correspondentes ao fullereno quando comparado ao produto da síntese com o espectro do hexa-aduto.

Figura 4.18: Espectro de RMN ^{13}C do monoéster do C_{60} .



A análise de MALDI-TOF indicou que o primeiro produto isolado, mais apolar é o derivado monoéster, com a relação $m/z = a$ 878,135, indicando uma fragmentação em $m/z = 733$ que é atribuído à perda do $(-CO_2CH_2CH_3)_2$;

posteriormente, uma outra fragmentação a $m/z = 720$, correspondente à esfera do C_{60} . O segundo produto, mais polar, é o diéster, com $m/z = 1036,19$. O sinal a $m/z = 878,13$ é atribuído à perda de um grupo malonato e, posteriormente, seguindo as perdas de massa correspondentes ao monoéster. (Figuras 4.19 e 4.20).

Figura 4.19: Espectro de MALDI-TOF do monoéster do C_{60} .

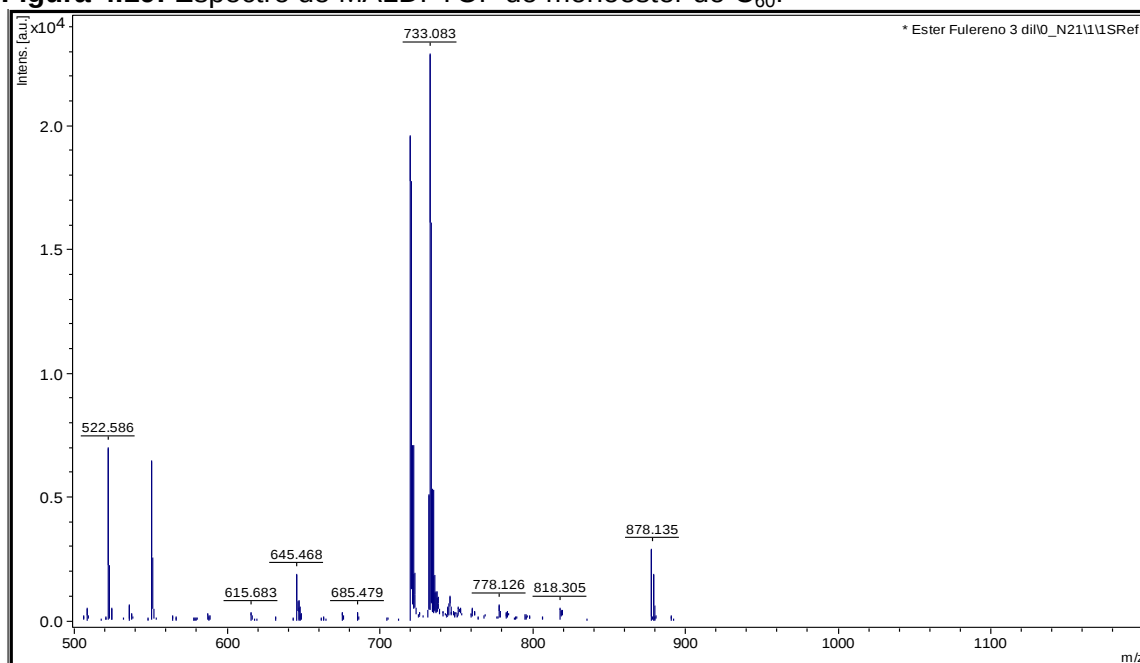
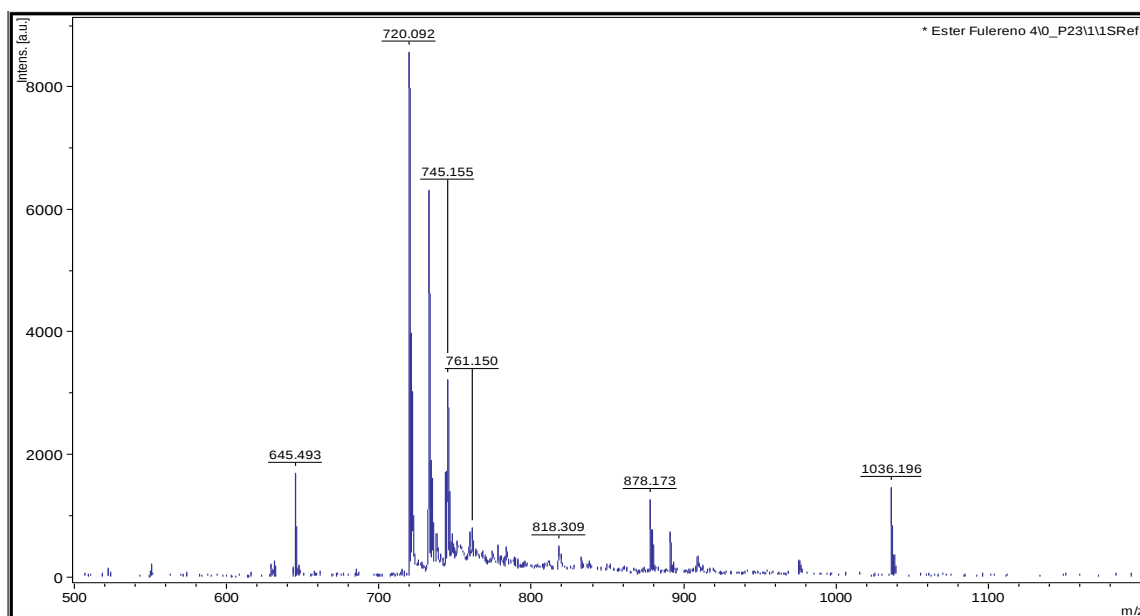
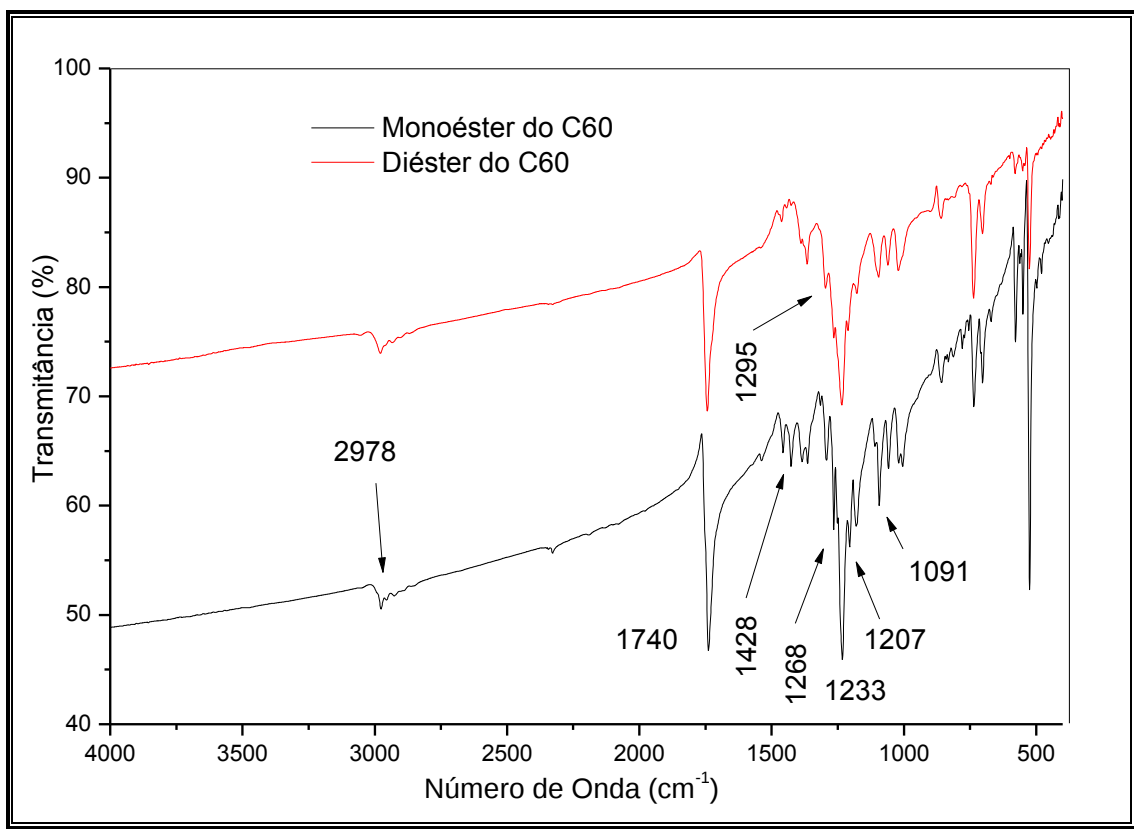


Figura 4.20: Espectro de MALDI-TOF do diéster do C_{60} .



Na Figura 4.21, são apresentados os espectros na região do infravermelho do monoéster e do diéster do C₆₀. Os resultados confirmam as bandas citadas por Bingel no artigo de síntese do monoéster. Para o diéster, as bandas são praticamente as mesmas, pois os grupos são equivalentes.

Figura 4.21: Espectros na região do infravermelho do mono e do diéster derivados do C₆₀.



Os termogramas (no Anexo 2) do mono e do diéster mostram as perdas dos grupos carboxilatos e depois os eventos correspondentes à decomposição do C₆₀.

O método de síntese utilizado conduz a formação do monoéster como produto majoritário, mas o éster desejado depende da proporção estequiométrica C₆₀/malonato utilizada. Na formação da possível rede 3D, o

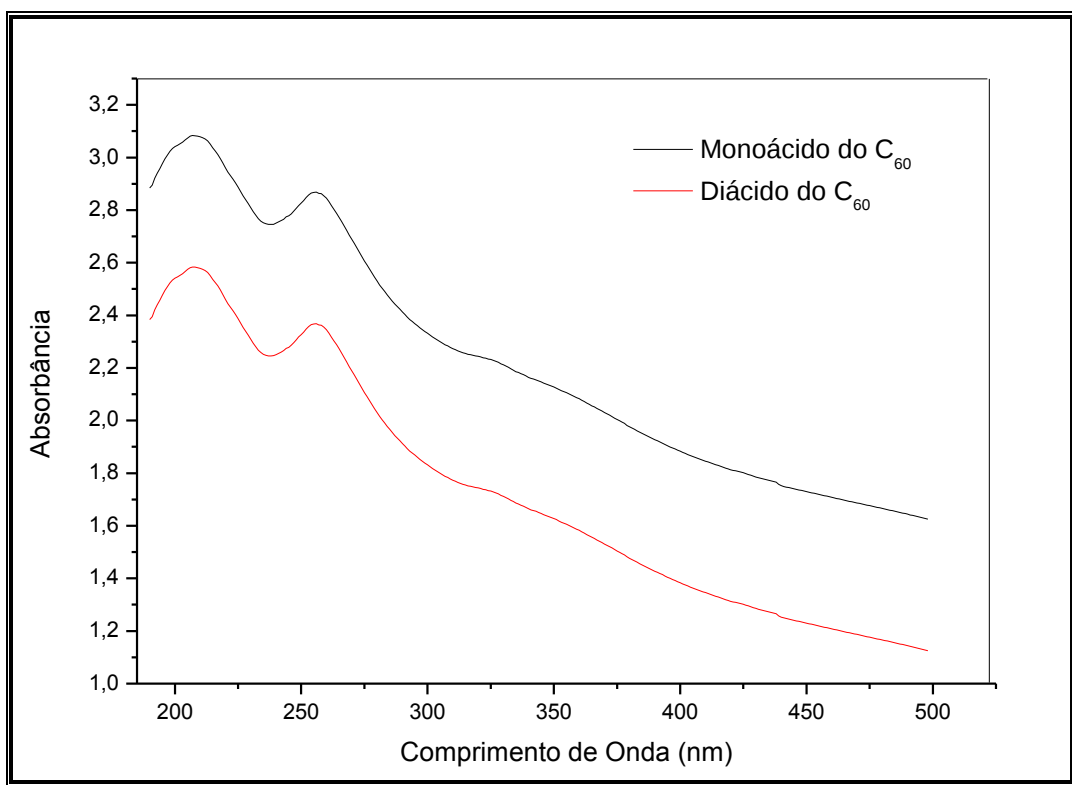
diéster parece ser mais adequado, mas as reações foram feitas também com o monoéster.

4.5.1 Reações de Hidrólise dos Ésteres

A rota de síntese seguida foi a de obtenção dos derivados ácidos devido a solubilidade do derivado sal de sódio em água e a dificuldade de eliminação de Na_2SO_4 presente no meio.

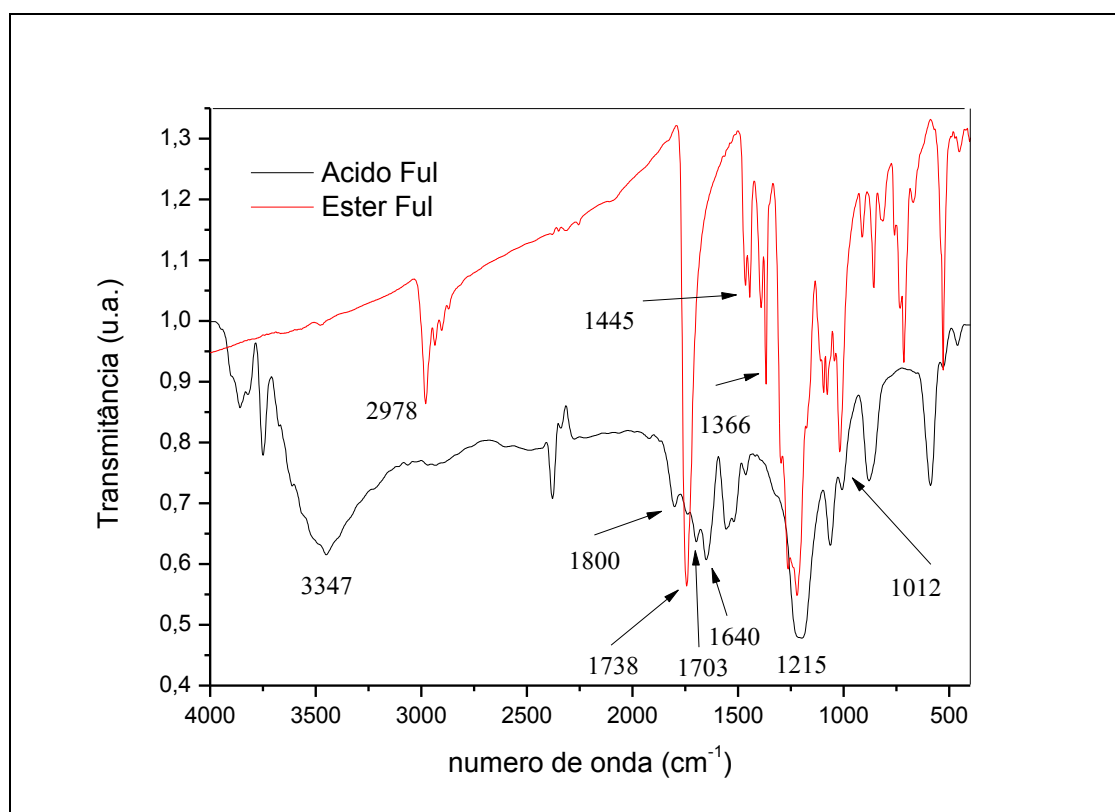
A análise de UV-vis mostrou as bandas características dos derivados ácidos, atribuídas a transições $n \rightarrow \pi^*$ (253 nm) e $\pi \rightarrow \pi^*$ (210 nm), mas essa caracterização não confirma a obtenção dos compostos, pois esses ácidos apresentam bandas similares aos precursores ésteres do C_{60} [24]. (Figura 4.22).

Figura 4.22: Espectros de UV-vis dos ácidos derivados do C_{60} .



A Figura 4.23 apresenta a análise comparativa na região do infravermelho entre o monoéster e o derivado ácido após a reação de hidrólise. O ácido derivado do fulereno apresenta uma banda em 3340 cm^{-1} que foi atribuída a estiramentos -OH , as bandas na região de 2900 cm^{-1} correspondentes aos grupos -CH_2 e -CH_3 do éster não são mais evidentes, uma banda em 1703 cm^{-1} atribuída ao estiramento assimétrico do grupo ácido e outra em 1550 cm^{-1} atribuída ao estiramento simétrico do mesmo grupo. Para o diácido, as bandas descritas na síntese de Lamparth e Hirsch condizem com o obtido experimentalmente.

Figura 4.23: Espectros na região do infravermelho do monoéster e do monoácido derivados do C_{60} .

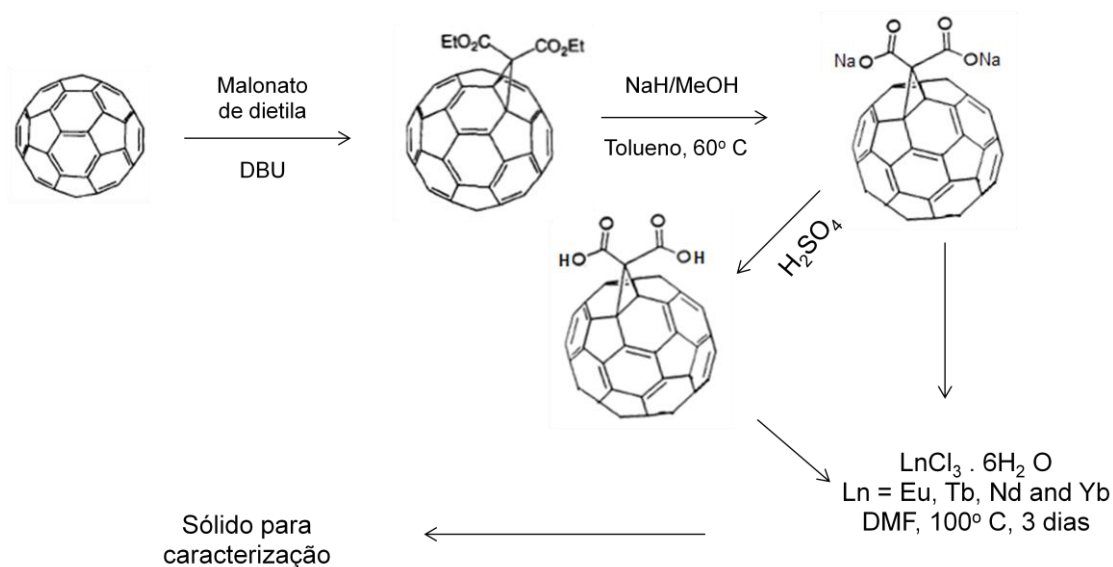


4.5.2 Reações dos Derivados Ácidos do C₆₀ com LnCl₃.6H₂O (Ln = Eu, Tb).

O esquema a seguir mostra rotas sintéticas de obtenção do derivado ácido malônico-C₆₀ e a reação destes com sais de lantanídeos.

As reações de síntese do éster, de hidrólise e do respectivo ácido com íons Ln³⁺ são apresentadas no Esquema 4.8.

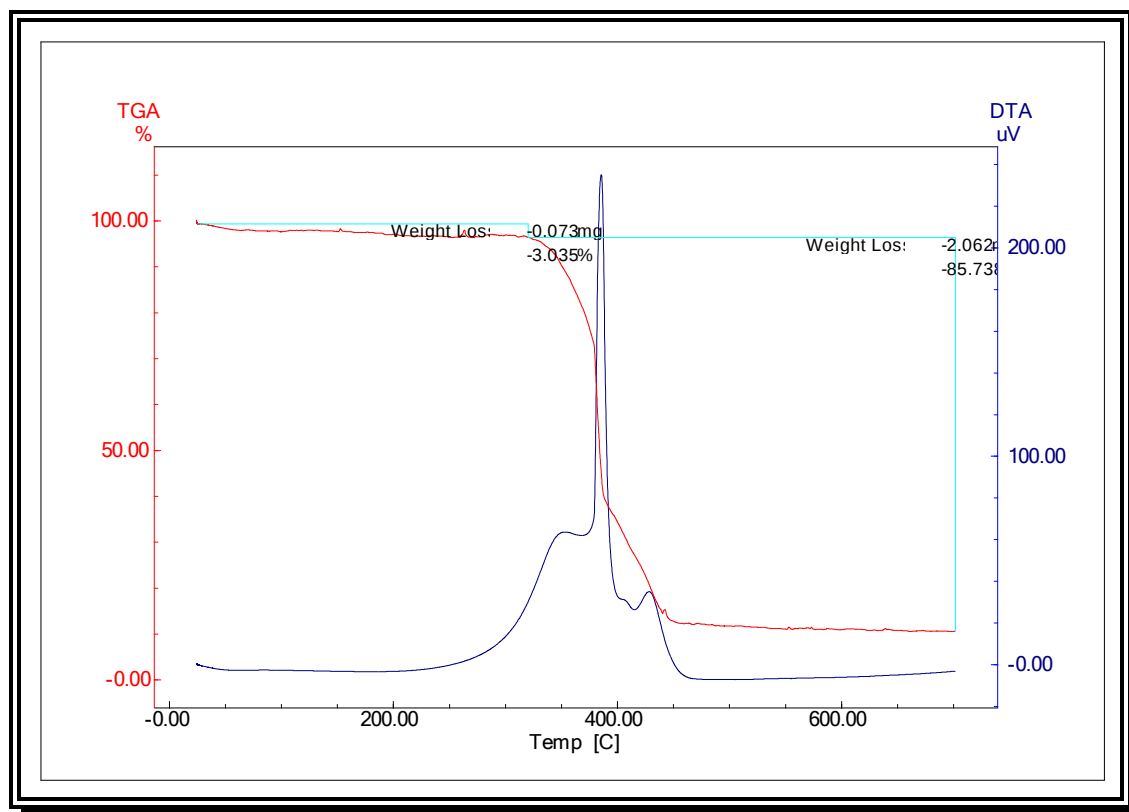
Esquema 4.8: Síntese de derivados ácidos do C₆₀ e reação com íons lantanídeos. Obs: alternativamente DBU pode ser substituído por NaH.



Com a pequena quantidade de material obtido não foi possível fazer análises por difração de raios-x de pó, apenas análise termogravimétrica e de luminescência, mas para esta última não foi detectada emissão desses materiais, fato justificado pela cor preta exibida pelos compostos que deve absorver toda luz emitida na região do visível.

A análise termogravimétrica é importante e forneceu indícios de uma possível estrutura para o composto formado. (Figura 4.24).

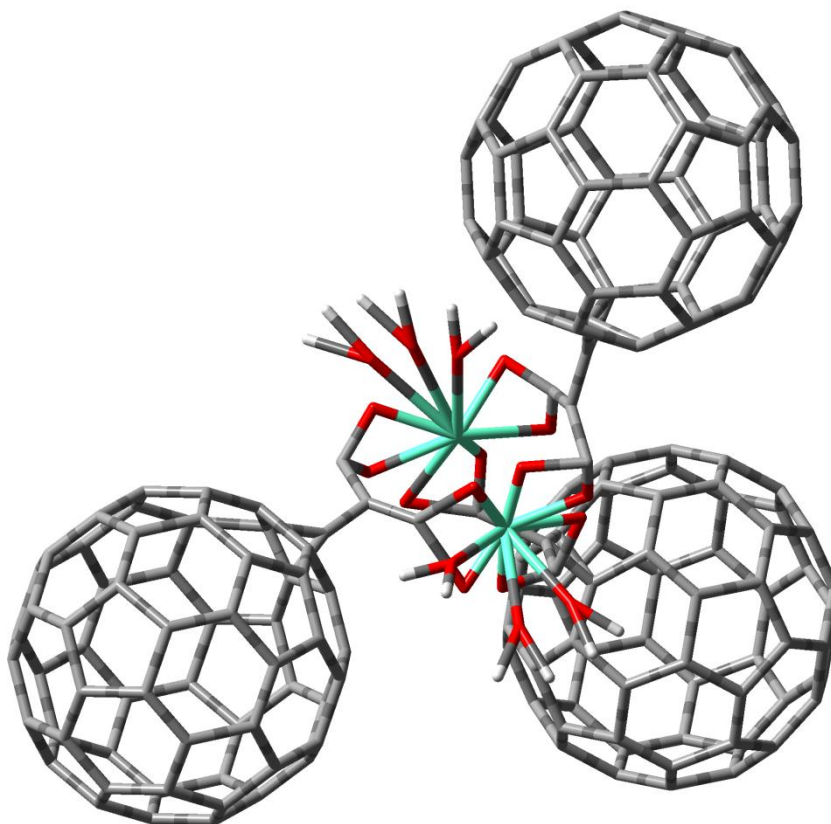
Figura 4.24: Termograma do produto da reação do monoácido derivado do C₆₀ com EuCl₃.6H₂O.



O termograma é simples e mostra praticamente dois eventos de decomposição; uma perda de massa de 3,03% que foi atribuída a eliminação de seis moléculas de água (Calc. 3,7%); o segundo evento foi atribuído á decomposição de toda a parte orgânica, correspondendo a 85,7% (Calc. 87,7%).

Baseado nessa análise, uma estrutura foi proposta para o complexo formado, sendo uma proporção de 3:2 (ligante/lantanídeo). Cada grupo carboxilato se coordenando a um íon lantanídeo, perfazendo um total de 6 ligações, enquanto três moléculas de água completa o número de coordenação nove em cada terra-rara. (Figura 4.25).

Figura 4.25: Possível estrutura para o complexo derivado do ácido do C₆₀ com EuCl₃.6H₂O.



O resíduo analisado após a análise termogravimétrica se apresentou de cor branca e emitiu luminescência quando irradiado com lâmpada UV. Esse material deve ser analisado e caracterizado como perspectiva de trabalho futuro.

4.5.3 Reações dos Derivados Ácidos do C₆₀ com LnCl₃.6H₂O (Ln = Nd, Yb).

As reações foram realizadas com o objetivo de detectar a emissão no infravermelho, região características da emissão desses íons, tendo em vista o

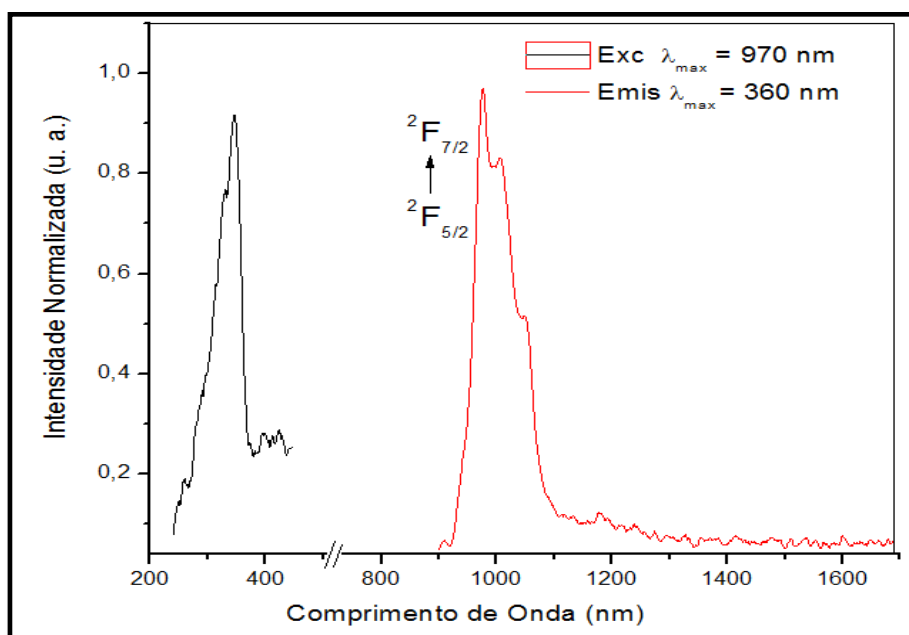
resultado negativo da detecção das linhas de emissão dos produtos das reações com Eu^{3+} e Tb^{3+} .

Para essas reações, não foi calculado o rendimento e também não foi possível realizar análises dos produtos obtidos. Os sólidos foram enviados a Universidade de Aveiro em Portugal para as análises de luminescência.

4.5.3.1 Propriedades Luminescentes dos Compostos com Nd^{3+} e Yb^{3+} .

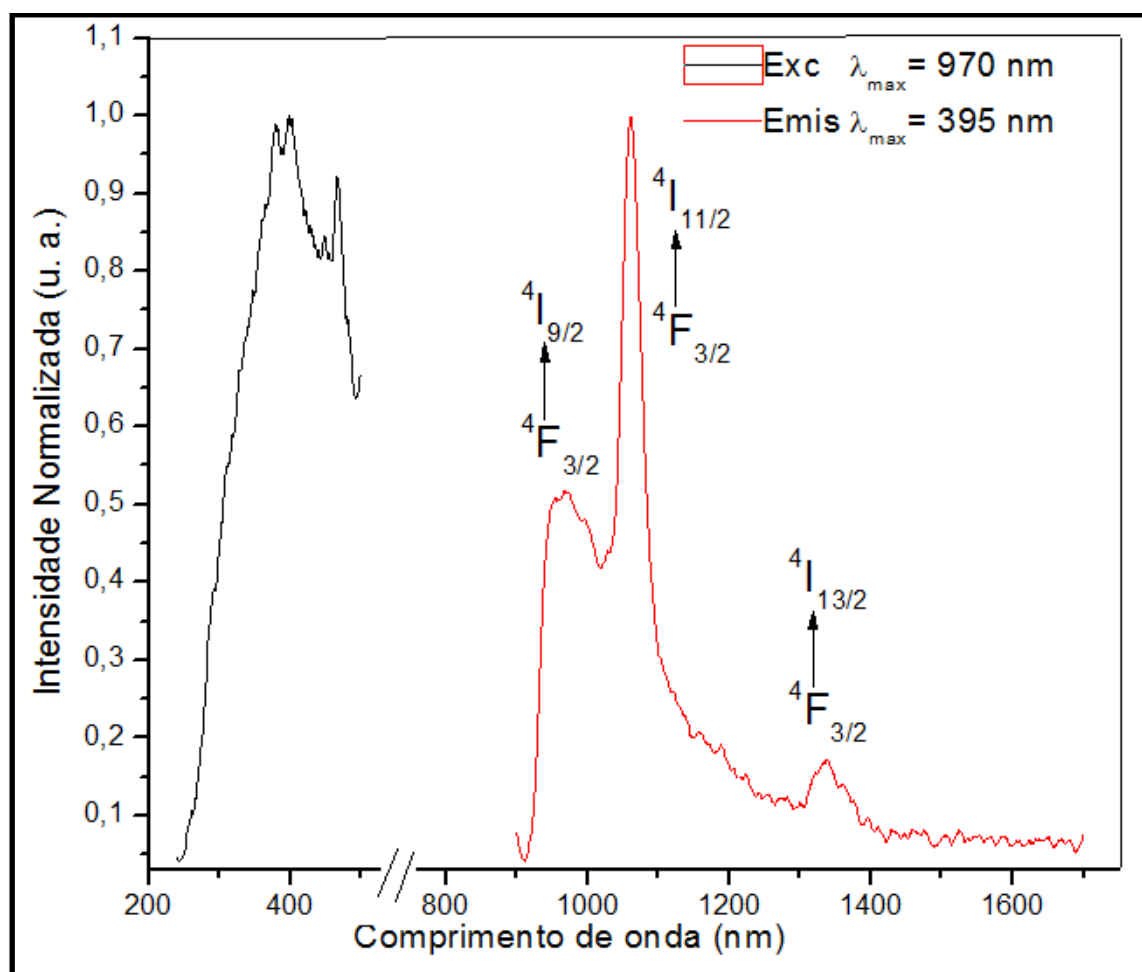
As análises de luminescência dos produtos das reações dos ácidos do C_{60} com íon lantanídeos (Nd^{3+} e Yb^{3+}) foram realizadas na Universidade de Aveiro – Portugal. Nessas análises houve a necessidade do uso de fendas de 3 mm na emissão e 6 mm no processo de excitação e emissão, respectivamente, onde na análise, ainda assim foi verificada uma baixa absorção e emissão dos íons em questão. Para o itérbio, não foi observada emissão quando a excitação foi monitorada diretamente no íon (480 nm); a mesma foi detectada com excitação em 350 nm, visto que os derivados monoácido e diácido apresentam uma banda de absorção larga na região do ultravioleta que se estende de 200 a 500 nm, com máximos em 210, 256, 325 e 350 nm [24]. Talvez se repetindo a emissão monitorando a excitação em 210 nm, banda de máxima absorção dos ácidos, se consiga um processo mais eficiente. Com isso, fica evidente que o ligante tem efeito antena, transferindo energia ao íon Yb^{3+} . Na Figura 4.26 temos o espectro de luminescência do composto da reação do derivado diácido do C_{60} com $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Figura 4.26: Espectros de excitação e emissão do produto da reação do diácido do C₆₀ com Yb³⁺, obtido da amostra no estado sólido, a temperatura ambiente. Excitação (preto) e emissão (vermelho).



Já no caso do Nd³⁺, quando excitado em 395 nm, ainda na região de absorção do derivado monoácido do C₆₀, o composto mostrou, no IV próximo, as bandas de emissão (embora fracas) do íon provenientes do estado excitado ⁴F_{3/2} para o ⁴I_J com máximos de emissão em 969, 1061 e 1339 nm para J = 9/2, 11/2 e 13/2, respectivamente. Isso demonstra que o derivado ácido do C₆₀ pode sensibilizar a luminescência do Nd³⁺ no infravermelho próximo. (Figura 4.27).

Figura 4.27: Espectros de excitação e emissão do produto da reação do monoácido do C₆₀ com Nd³⁺.



4.6 Conclusões e Perspectivas

O resultado deste trabalho deixou evidente que a síntese dos derivados ácidos do C₆₀ é possível, mas é uma área de pesquisa muito específica e necessita de continuação com relação à síntese e caracterização dos materiais.

Como perspectiva de trabalho futuro temos:

- a) Repetir o processo de síntese dos ácidos derivados do C_{60} evidenciando a formação do diácido;
- b) Obter o diácido em quantidade suficiente para todas as caracterizações.
- c) Aperfeiçoar o processo das reações com os diácidos e os íons lantanídeos(III) tentando obter redes de coordenação e materiais cristalinos;
- d) Dar uma aplicação ao derivado hexaéster obtido;
- e) Fazer os testes biológicos com os compostos obtidos das reações dos derivados ácidos com os íons lantanídeos(III).

Por outro lado, o preço elevado dos reagentes e dos processos de síntese é justificado quando se investiga as possibilidades de aplicação medicinal dos derivados do fulereno, campos que vão desde ao tratamento da AIDS até a quimioterapia.

4.7. Referências

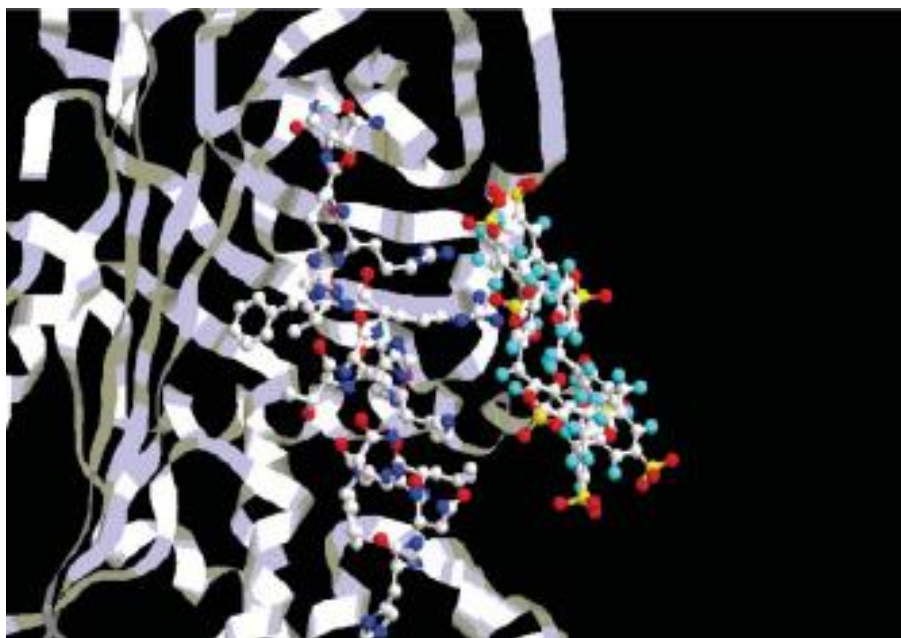
- [1] H.W.H. Kroto, J. R.; O'brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. , Nature 318 (1985) 162.
- [2] L.J.d. Santos, G.P. Rocha, R.B. Alves, R.P. Freitas, Quimica Nova 33 (2010) 680-693.
- [3] J.M. Hawkins, T.A. Lewis, S.D. Loren, A. Meyer, J.R. Heath, Y. Shibato, R.J. Saykally, The Journal of Organic Chemistry 55 (1990) 6250-6252.
- [4] A.L. Balch, V.J. Catalano, J.W. Lee, Inorganic Chemistry 30 (1991) 3980-3981.
- [5] P.J.C. Fagan, J. C.; Malone, B., Science 252 (1991) 1160.
- [6] C. Bingel, Chemische Berichte 126 (1993) 1957.
- [7] A. Hirsch, I. Lamparth, H.R. Karfunkel, Angewandte Chemie International Edition in English 33 (1994) 437-438.
- [8] A. Hirsch, I. Lamparth, H.R. Karfunkel, Angewandte Chemie 106 (1994) 453-455.
- [9] X. Camps, A. Hirsch, Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1 0 (1997) 1595-1596.
- [10] R.F. Enes, A.C. Tomé, J.A.S. Cavaleiro, A. El-Agamey, D.J. McGarvey, Tetrahedron 61 (2005) 11873-11881.
- [11] A.M. Benito, A.D. Darwish, H.W. Kroto, M.F. Meidine, R. Taylor, D.R.M. Walton, Tetrahedron Letters 37 (1996) 1085-1086.

- [12] G.-W. Wang, T.-H. Zhang, Y.-J. Li, P. Lu, H. Zhan, Y.-C. Liu, Y. Murata, K. Komatsu, *Tetrahedron Letters* 44 (2003) 4407-4409.
- [13] H. Li, S.A. Haque, A. Kitaygorodskiy, M.J. Mezziani, M. Torres-Castillo, Y.-P. Sun, *Organic Letters* 8 (2006) 5641-5643.
- [14] S. Shi, K.C. Khemani, Q. Li, F. Wudl, *Journal of the American Chemical Society* 114 (1992) 10656-10657.
- [15] S.H. Friedman, D.L. DeCamp, R.P. Sijbesma, G. Srdanov, F. Wudl, G.L. Kenyon, *Journal of the American Chemical Society* 115 (1993) 6506-6509.
- [16] M. Prato, T. Suzuki, H. Foroudian, Q. Li, K. Khemani, F. Wudl, J. Leonetti, R.D. Little, T. White, *Journal of the American Chemical Society* 115 (1993) 1594-1595.
- [17] T.S. Hata, Y.; Sugawara, R.; Matsume, A.; Kanamori, K.; Shima, T.; Hoshi, T., *The Journal of Antibiotics* 9 (1956) 141.
- [18] S. Ahmad, A.A. Isab, S. Ali, A.R. Al-Arfaj, *Polyhedron* 25 (2006) 1633-1645.
- [19] C. Orvig, M.J. Abrams, *Chemical Reviews* 99 (1999) 2201-2204.
- [20] M.J.G. Clark, J. G., *Structure and Bonding* 81 (1993) 148.
- [21] Y.A. Inokuma, T.; Fujita, M., *Nature Chemistry* 2 (2010) 780.
- [22] S. Hamel, eacute, bastien, V. Timoshevskii, ocirc, Michel, *Physical Review Letters* 95 (2005) 146403.

- [23] P. Pierrat, S. Vanderheiden, T. Muller, S. Brase, *Chemical Communications* (2009) 1748-1750.
- [24] I. Lamparth, A. Hirsch, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* (1994) 1727-1728.
- [25] X. Camps, H. Schönberger, A. Hirsch, *Chemistry – A European Journal* 3 (1997) 561-567.
- [26] A. Hirsch, I. Lamparth, T. Groesser, H.R. Karfunkel, *Journal of the American Chemical Society* 116 (1994) 9385-9386.
- [27] I. Lamparth, C. Maichle–Mössmer, A. Hirsch, *Angewandte Chemie International Edition in English* 34 (1995) 1607-1609.
- [28] X. Camps, A. Hirsch, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1* (1997) 1595-1596.

CAPÍTULO 5

NOVOS COMPLEXOS DE LANTANÍDEOS DERIVADOS DE CALIXARENOS



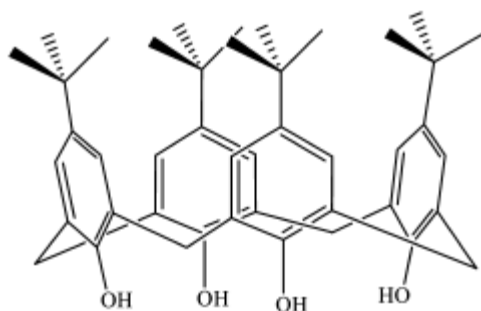
5.1 Introdução

Calixarenos [1] são oligômeros fenólicos cíclicos, com 4 a 14 unidades aromáticas ligadas, sendo que os mais estudados são os calix[4]arenos, pelas suas características de semi-rigidez da cavidade, o que permite modular melhor a forma dessas moléculas como receptores em solução [2, 3].

Um calixareno é derivado da reação de hidroxi-alkilação de um fenol com um aldeído, em que as unidades fenólicas são ligadas por pontes metilênicas nas posições **orto** à hidroxila, que combinam uma região polar e uma apolar. A denominação é derivada de “calix”, devido à semelhança desse tipo de molécula com um vaso grego. Os calixarenos tem cavidades hidrofóbicas que podem alojar moléculas menores ou íons e estão incluídas nos tipos de moléculas “host-guest” (hóspede-hospedeiro). A junção dessas propriedades a uma funcionalização adequada torna os calixarenos, junto com as ciclodextrinas e éteres coroas, receptores muito interessantes em estudos de Química Supramolecular [4-6], possibilitando reconhecimento molecular [7], catálise[8] e transporte tanto de íons metálicos quanto de moléculas.

A Figura 5.1 mostra um calix[4]areno típico, com quatro hidroxilas fenólicas de um mesmo lado que podem interagir por meio de ligações de hidrogênio intramoleculares. Quando ocorre a desprotonação do composto, as ligações de hidrogênio estabilizam o fenolato e a constante de acidez aumenta, tornando-se cerca de 10^6 vezes mais ácidos que os fenóis correspondentes [9].

Figura 5.1: Calix[4]areno típico.



Os primórdios da química dos calixarenos remontam a 1872, mas as grandes potencialidades desses compostos em química supramolecular só foram descobertas num passado relativamente recente [10-13]. A “era moderna” da química dos calixarenos começou lentamente a partir de 1970, mas rapidamente se desenvolveu durante 1980 e 1990, tendo atingido crescimento quase exponencial. Hoje estes compostos representam por si só uma importante classe de hospedeiros sintéticos.

5.2 Propriedades Físicas

Os calixarenos são caracterizados por terem pontos de fusão muito elevados, geralmente acima de 300°C, sendo superior a 400°C para o p-terc-butilcalix[8]areno. Os substituintes em posição **para** podem influenciar bastante o ponto de fusão, assim como os introduzidos na coroa inferior do calixareno, por meio de reações nos grupos hidroxila.

Outra característica dos calixarenos não funcionalizados é a sua insolubilidade em água, mesmo em condições básicas, e em solventes orgânicos. Embora isto dificulte o seu isolamento, purificação e caracterização,

a maioria dos calixarenos funcionalizados é suficientemente solúvel em solventes orgânicos comuns que permitem as determinações espectrais.

5.3 Interação com Íons Metálicos

Devido à grande capacidade de interação com íons metálicos, calixarenos podem ser utilizados como receptores metálicos, por apresentarem muitos grupos hidroxílicos fenólicos que podem ser facilmente modificados quimicamente. Essas modificações podem torná-los eficazes na detecção e remoção de íons, por causa do efeito quelante, da estrutura cíclica e da rigidez do esqueleto que contribuem para a alta seletividade devido à capacidade de discriminar íons com diferentes raios iônicos [14].

A formação de complexos com vários íons metálicos, desde metais de transição até lantanídeos e actinídeos, contidos em resíduos nucleares é citada num review por Wanda ´Sliva [15], que discute aspectos teóricos e práticos desses compostos.

Apesar de já existirem trabalhos que citam as reações de calixarenos funcionalizados com grupos ácidos, com vários tipos de íons metálicos, inclusive a obtenção e o estudo espectroscópico de complexos com Eu^{3+} , Tb^{3+} , Gd^{3+} , Nd^{3+} e Yb^{3+} [16, 17], não é de nosso conhecimento, até o momento, a obtenção de *Metal-Organic Frameworks* com o ácido p-terc-butilcalix[4]arenotetracarboxílico, mais especificamente o 25, 26, 27, 28 tetrakis(hidroxicarbonilmetóxi)-p-tert-butilcalix[4]areno.

Cátions trivalentes como os Ln^{3+} , podem interagir com muitos ligantes sintéticos contendo átomos doadores adequados para formar

complexos do tipo hóspede-hospedeiro e esta afinidade dos Ln^{3+} por átomos doadores decresce na ordem $\text{O} > \text{N} > \text{S}$. Assim, como calixarenos funcionalizados contêm átomos de oxigênio e nitrogênio é de se esperar uma forte interação com esses íons metálicos [18, 19].

Embora íons Eu^{3+} sejam comumente usados como sondas luminescentes, íons Tb^{3+} parecem ser mais atrativos devido ao alto rendimento quântico. Sabatini *et al* mostraram as reações do ligante p-terc-butilcalix[4]arene tetra-acetamida com Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+} . Esse ligante apresenta duas bandas de absorção em 270 e 280 nm que foram atribuídas às transições dos grupos aromáticos e se mantêm nos complexos com os íons metálicos, mostrando eficiência no processo de transferência de energia ligante-íon, mas para o Eu^{3+} , essa banda aparece muito fraca. O ligante livre apresenta uma banda de fosforescência com um máximo em 420 nm em $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ a 77K. Essa banda de emissão é observada no complexo de Gd^{3+} em 410 nm, mas não está presente nos complexos com Eu^{3+} e Tb^{3+} . Os tempos de vida em água a temperatura ambiente são de 0,65 (rendimento quântico; $q = 2 \cdot 10^{-4}$) e 1,5 ms ($q = 2 \cdot 10^{-1}$) para Eu^{3+} e Tb^{3+} , respectivamente [20].

Nesse trabalho, para o cálculo da energia do estado tripleto do ligante foi tomado o ponto máximo da banda de fosforescência do complexo com Gd^{3+} , que ficou em torno de $24\,400\text{ cm}^{-1}$.

Em outro trabalho publicado [21], foi utilizado um calix[5]areno típico, ou seja, no cone superior contendo os grupos terc-butila e na parte inferior, grupos $-\text{OH}$; para reações com Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+} . O espectro do ligante apresenta uma banda larga com dois picos em torno de 280 nm e sofre um

Para o complexo com Gd^{3+} a emissão do estado tripleto pôde ser observada como uma banda fraca na faixa de 27 000 a 20 000 cm^{-1} , com um máximo em 23 640 cm^{-1} . Sendo assim, foi proposto um diagrama de energia esquemático para as possíveis transições nos complexos. (Figura 5.2).

157

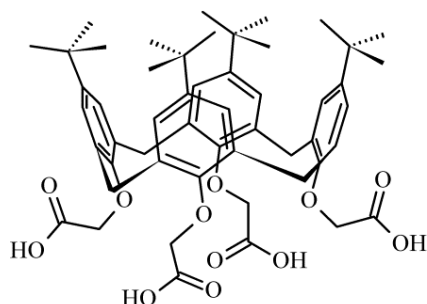
complexo com Tb^{3+} foi observada a luminescência característica desse íon com as transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0-6$); o rendimento quântico ficou em 5,1%.

Os trabalhos publicados na literatura com os ligantes calixarenos mostram reações em sistemas de refluxo [18], utilizando sistemas de solventes (MeCN, DMF, EtOH, THF, DMSO, etc e agentes secantes [24] como o trimetil orto-formiato, mas ainda são poucos os que direcionam as sínteses para os sistemas hidro/solvothermal em reatores para a obtenção de MOFs.

O desenvolvimento de estruturas supramoleculares incorporando calixarenos oferece uma oportunidade de ampliar a química de espécies do tipo hóspede-hospedeiro com inúmeras aplicações [25, 26], inclusive biológicas, com derivados p-sulfonatos-calix[4]arenos [27], as quais incluem propriedades antivirais, antitromboses, bloqueadores de enzimas e de complexação com proteínas.

A Figura 5.3 mostra a estrutura do derivado calixareno utilizado nas reações com sais de lantanídeo neste trabalho.

Figura 5.3: Ácido p-terc-butilcalix[4]arenotetracarboxílico (**Cali**) utilizado nas reações com $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$ e Tm).



5.4 Materiais e Métodos

5.4.1 Reagentes

O hidróxido de sódio utilizado foi da marca Dinâmica e os sais de lantanídeos ($\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) foram sintetizados de acordo com a metodologia descrita no Capítulo 2. O $\text{TmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi adquirido da Aldrich e usado como recebido. Os solventes dimetilformamida e acetonitrila são das marcas Sigma-Aldrich e Cromoline, respectivamente, e foram utilizados sem uma purificação prévia. O ácido clorídrico utilizado foi da marca Vetec Química.

O material de partida, o ácido p-terc-butilcalix[4]arenotetracarboxílico foi sintetizado no Departamento de Química Tecnológica da Universidade de Tecnologia de Gdansk, Polônia, de acordo com o procedimento descrito por Pascale [28]. O material foi caracterizado por espectroscopia de RMN ^1H e na região do infravermelho.

5.4.2 Sínteses dos Complexos.

5.4.2.1 Método Hidrotermal

O ácido p-terc-butilcalix[4]arenotetracarboxílico (**Cali**), 0,2640 g (0,3 mmol) foi colocado em 10 mL de água de-ionizada num recipiente de teflon e posto a reagir com uma solução de hidróxido de sódio ($2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) mantendo a faixa de pH entre 5 e 6. Logo após, o cloreto de lantanídeo hexa-

hidratado $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}$ ou Tb ; 0,1099 g (0,3 mmol) de Eu^{3+} , 0,1115 g (0,3 mmol) de Gd^{3+} e 0,1120 g (0,3 mmol) de Tb^{3+} , respectivamente) foi adicionado; o recipiente foi lacrado e posto no reator. A reação foi conduzida a 120°C em estufa com circulação forçada de ar por um período de 96 horas. Após esse tempo, o reator foi resfriado lentamente a temperatura ambiente. Infelizmente, esse método sintético falhou no intuito de produzir cristais adequados para análise por difração de raios-x. Os pós de **Cali-Eu-hidro**, **Cali-Gd-hidro** e **Cali-Tb-hidro** foram isolados, coletados por filtração, lavados com água e secos ao ar.

5.4.2.2 Método Solvothermal

Com o objetivo de obter cristais dos polímeros de coordenação baseados no ligante calixareno ácido tetracarboxílico com íons lantanídeos, a reação solvothermal descrita por Lang [29] *et al* foi adotada, agora incluindo cátions túlio(III).

O ligante **Cali** (0,0528 g, 0,06 mmol) e $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,06 mmol), ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Tm}$) foram dissolvidos em 12 mL de uma mistura de solvente DMF/ CH_3CN (1.1) e HCl (1M, 4,2 mL) foi adicionado. A mistura foi colocada no reator e aquecida a 90°C por 1 dia. Após esse tempo o reator foi resfriado lentamente a temperatura ambiente. Cristais incolores na forma de blocos cúbicos de **Cali-Eu-solvo**, **Cali-Gd-solvo** e **Cali-Tb-solvo** e de finas placas de **Cali-Tm-solvo** foram isolados, coletados por filtração e lavados com CH_3CN e secos ao ar. A reação produziu cristais em pequena quantidade junto com material amorfo, possivelmente, parte do ligante que não reagiu.

A tentativa de obtenção de monocristal se mostrou eficiente, mas os cristais produzidos não se formaram com qualidade adequada para análise de raios-x de monocristal, mesmo assim uma pequena quantidade de cristais foi enviada a Universidade de Gdansk na Polônia e até o momento de fechamento dessa tese apenas o composto com térbio teve a sua estrutura parcialmente resolvida.

Os produtos das reações hidrotermais **Cali-Eu-hidro**, **Cali-Tb-hidro** e o ligante (**Cali**) foram caracterizados por difração de raios-x de pó, análise elementar, microscopia eletrônica de varredura, análise termogravimétrica, espectroscopia na região do infravermelho e luminescência. O material da síntese solvotermal **Cali-Tm-solvo** foi caracterizado por difração de raios-x de pó, MEV e análise termogravimétrica. Os produtos **Cali-Eu-solvo** e **Cali-Tb-solvo**, devido à pequena quantidade obtida, foram caracterizados apenas por espectroscopia de luminescência, análise termogravimétrica e foram enviados para análise por difração de raios-x de monocristal, junto com **Cali-Tm-solvo**. **Cali-Gd-hidro** e **solvo** não foram caracterizados.

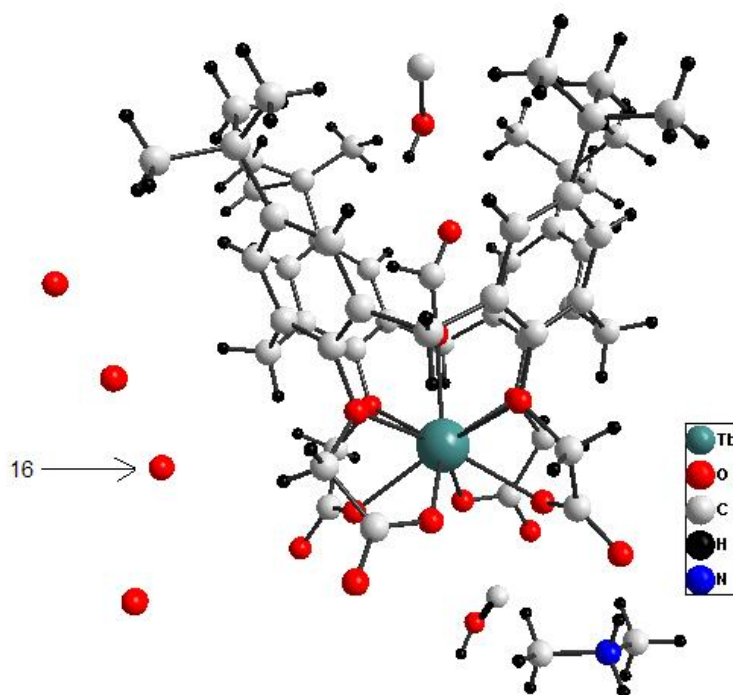
5.5 Resultados e Discussão.

A utilização do ligante derivado do calixareno, o ácido tetracarboxílico parece não ser adequada em sínteses onde se pretende obter redes de coordenação. O resultado da análise por difração de raios-x de monocristal do composto com Tb^{3+} deixou evidente a formação de um complexo, talvez impedimento estérico impeça a formação dos polímeros tridimensionais.

A resolução da estrutura do complexo **Cali-Tb-solvo** mostra um íon lantanídeo coordenado ao ligante, um grupo formiato (HCOO^-) no interior da cavidade, um íon dimetilamônio, provenientes da decomposição da DMF, mecanismo já publicado na literatura [30], fato que ocorre pelo meio ácido e aquecimento (Esquema 5.1), junto com moléculas de água na segunda esfera de coordenação também de forma desordenada que não puderam ser resolvidas completamente. Dois grupos HOC desordenados não foram completamente elucidados, nem identificada a sua origem.

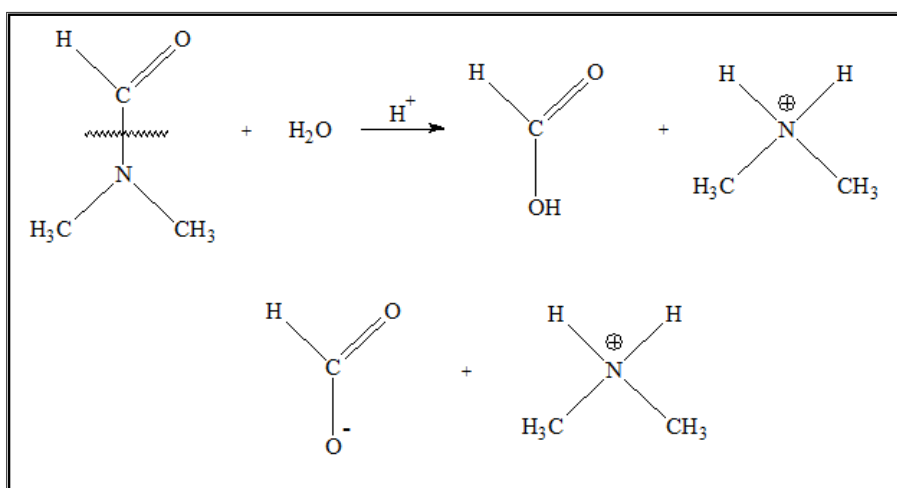
Na Figura 5.4 temos a unidade assimétrica do composto **Cali-Tb-solvo**, na qual podemos ver que o modo quelato de coordenação do ligante ao lantanídeo se dá por meio de um dos átomos de oxigênio do grupo ácido e outro oxigênio do grupo éter, perfazendo um total de oito ligações enquanto que o formiato dentro da cavidade completa o número de coordenação nove, conduzindo a um poliedro ao redor do íon Tb^{3+} possivelmente numa geometria antiprismática quadrada mono-encapuzada, sendo atribuído um grupo pontual C_{4v} (Figura 5.5). O ânion formiato está desordenado sobre duas posições com um fator de ocupação 0,74 e 0,26 para os oxigênios 14 e 14A, respectivamente. Um grupo t-butila também está desordenado sobre duas posições com probabilidades de 0,57/0,43. Adicionalmente, os átomos de oxigênio O12 e O16 foram refinados como desordenados com probabilidades de 0,623/0,377. Foi impossível encontrar átomos de hidrogênio em moléculas de água a partir dos mapas de densidade eletrônica de Fourier, por exemplo, no oxigênio 16, localizados apenas como átomos pesados.

Figura 5.4: Unidade Assimétrica de **Cali-Tb-solvo**.



O cátion Tb^{3+} é encapsulado dentro da cavidade do calixareno, motivo pelo qual impede a formação da rede polimérica. O único tipo de rede que é formada provém de ligações de hidrogênio que se espalha por todo o cristal. Os cátions $(\text{H}_3\text{C})_2\text{NH}_2^+$ em conjunto com as moléculas de água (ligadas por muitas ligações de hidrogênio), formam planos paralelos aos planos cristalográficos 001.

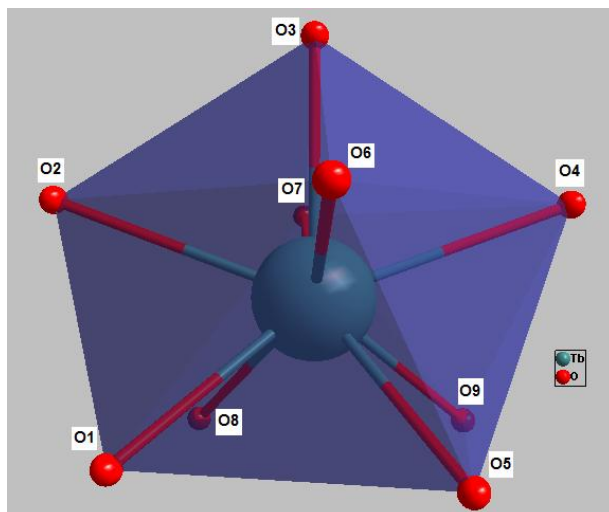
Esquema 5.1: Decomposição térmica de DMF em meio ácido.



Apesar dessa desordem na resolução de alguns grupos na estrutura, os parâmetros cristalográficos gerais R1 e GOOF estão em boa concordância e não refletem os problemas de interpretação dos mapas de densidade eletrônica. (Tabela 5.1).

A Figura 5.5 mostra o poliedro de coordenação ao redor do íon Tb^{3+} o que levou a atribuição da geometria em torno do íon lantanídeo, estrutura gerada a partir dos dados cristalográficos.

Figura 5.5: Poliedro de coordenação do íon lantanídeo em **Cali-Tb-solvo**, descrito como um antiprisma quadrado mono-encapuzado.



A medida dos ângulos entre alguns átomos de oxigênio mostra uma distorção: entre os oxigênios 2-3-4 = $115,04^\circ$; 3-6-7 = $114,45^\circ$; 2-3-6 = $74,94^\circ$; 3-4-6 = $54,19^\circ$ e entre 3-4-7 = $74,17^\circ$.

O composto cristaliza no sistema triclinico e grupo espacial $P-1$; os dados cristalográficos são apresentados na Tabela 5.1.

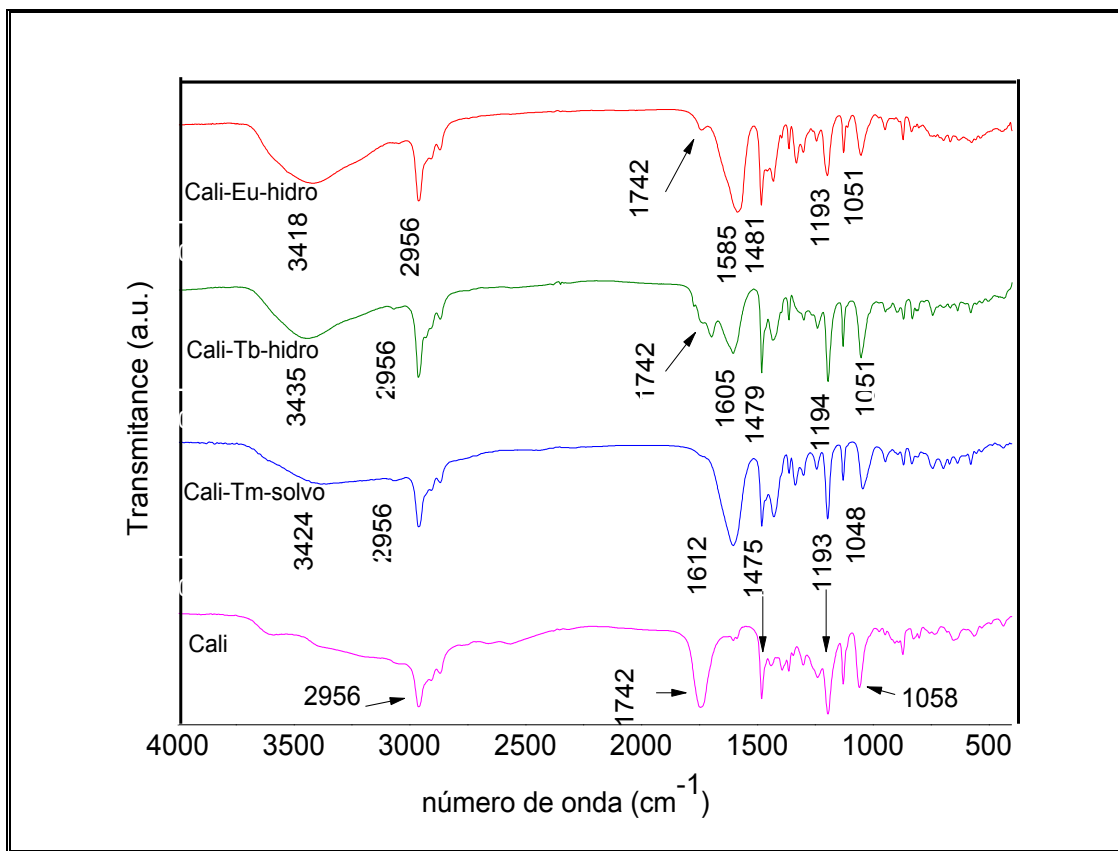
Tabela 5.1: Dados cristalográficos e detalhes do refinamento para (**Cali-Tb-solvo**).

Identificação	Complexo Calixareno Tértbio - Solvothermal	
Fórmula	$C_{60}H_{60}NO_{18}Tb$	
Peso Molecular	1242,01	
Sistema Cristalino	Triclínico	
Grupo Espacial	P-1	
Temperatura/K	293(2)	
Cela Unitária/Å	$a = 11,3359(4)$	$\alpha = 86,976(3)^{\circ}$
	$b = 12,6499(4)$	$\beta = 83,813(3)^{\circ}$
	$c = 22,9920(9)$	$\gamma = 69,051(3)^{\circ}$
Volume/Å ³	3060,78(19)	
Z	2	
d/mg . m ⁻³	1,348	
Coeficiente de Absorção/mm ⁻¹	1,224	
F(000)	1272	
Faixa de θ	2,35 a 26,00 ^o	
Index range	-13<=h<=13,-15<=k<=14,-27<=l<=28	
Reflexões Coletadas	20601	
Reflexões Independentes	12018 [R(int) = 0.0470]	
Completância para $\theta = 26,00^{\circ}$	99,9%	
Dados/Restrições/Parâmetros	12018 / 0 / 406	
Goodness-of-fit on F ²	1,031	
R indices final [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0720, wR2 = 0.1874	
R indices final todos os dados	R1 = 0.0844, wR2 = 0.2032	

A Figura 5.6, apresenta os espectros na região do infravermelho de **(Cali)**, **(Cali-Eu-hidro)**, **(Cali-Tb-hidro)** e **(Cali-Tm-solvo)**. Os espectros dos produtos mostram as bandas largas que são atribuídas às vibrações dos grupos OH das moléculas de água de hidratação na região de 3400 cm^{-1} .

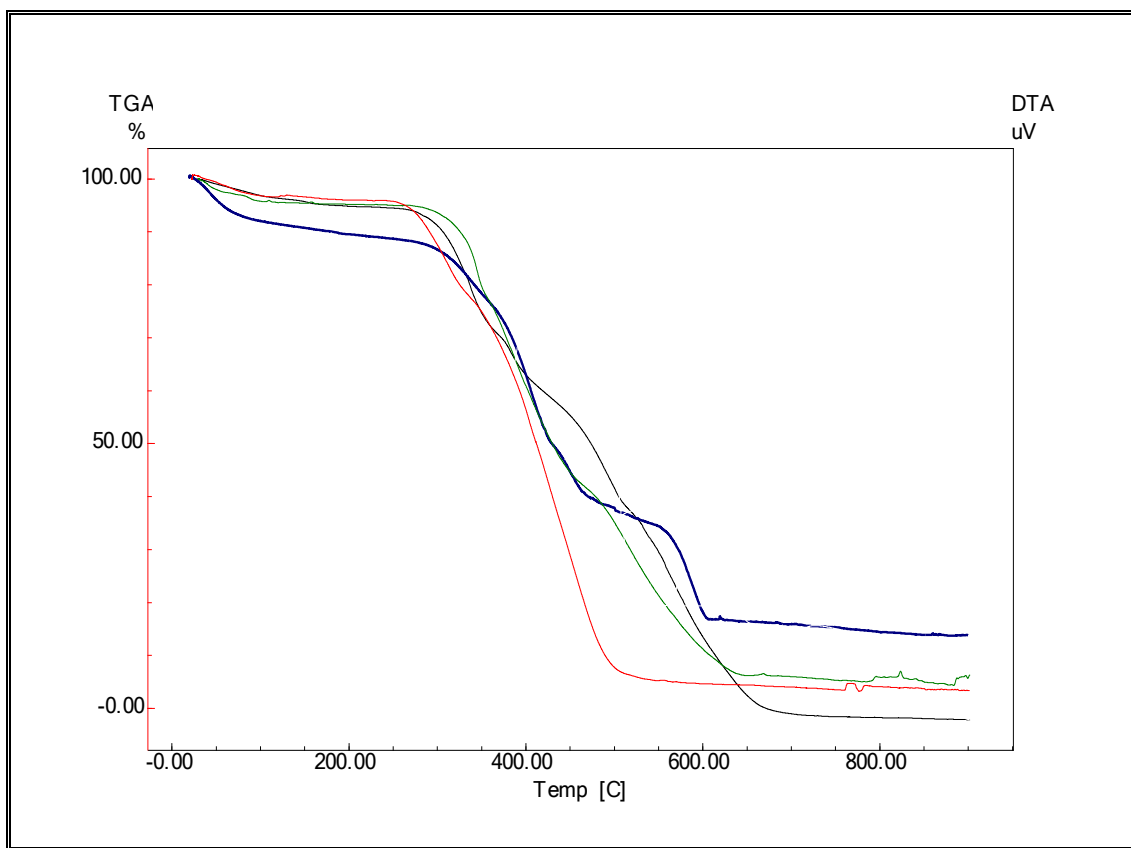
No ligante livre, as absorções mais relevantes mostram uma banda a 1729 cm^{-1} do estiramento assimétrico do grupo C=O deslocado para a direita atribuída a possíveis ligações de hidrogênio do dímero do ácido; esse estiramento aparece deslocado a 1585 , 1605 e 1612 cm^{-1} para os compostos **(Cali-Eu-hidro)**, **(Cali-Tb-hidro)** e **(Cali-Tm-solvo)**, respectivamente. Portanto, foi atribuído que o íon lantanídeo está ligado diretamente aos átomos de oxigênio do grupo carboxílico. Os sinais em torno de 1193 e 1050 cm^{-1} , que foram atribuídos aos estiramentos assimétrico e simétrico, respectivamente, no grupamento C-O-C (éter) que devem sofrer pouco efeito da coordenação do átomo de oxigênio desse grupo ao íon lantanídeo em relação ao ligante livre; as absorções em 1481 , 1479 e 1475 cm^{-1} são atribuídas a deformação angular no plano de C-O-H e a deformação axial de C-O da parte ácida em 1392 cm^{-1} . Não pode ser excluído que no caso dos compostos **(Cali-Eu-hidro)** e **(Cali-Tb-hidro)** a presença de material de partida como impureza nessas amostras, como visto no pico residual em 1742 cm^{-1} , observação pode ser comprovada pela análise de difração de raios-x de pó.

Figura 5.6: Espectros na Região do Infravermelho do ligante **Cali**, **Cali-Eu-hidro**, **Cali-Tb-hidro** e **Cali-Tm-solvo**.



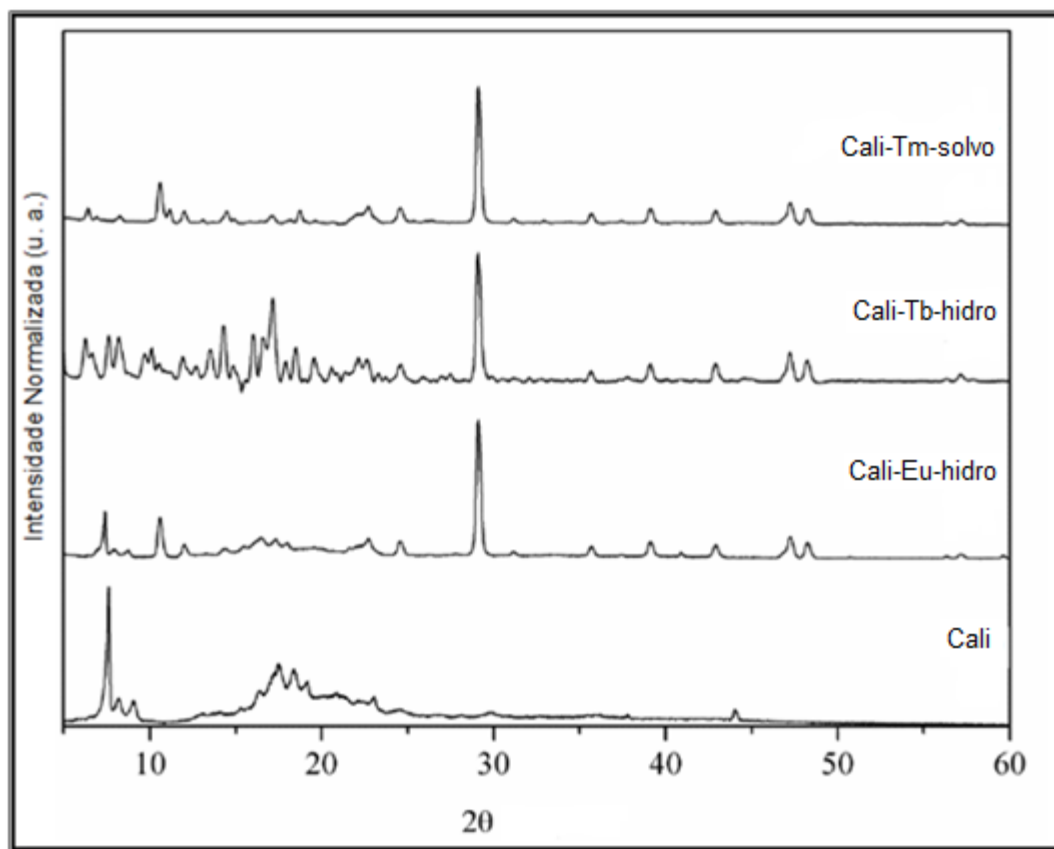
Os compostos **Cali-Eu-hidro**, **Cali-Tb-hidro** e **Cali-Tm-solvo** apresentam um padrão de decomposição térmica bem similar, com perda de moléculas de água de hidratação/coordenação e a parte orgânica iniciando a decomposição em torno de 300°C. Os dados apresentados são apenas comparativos, por causa da presença do ligante nas amostras dos compostos **Cali-Eu-hidro** e **Cali-Tb-hidro** e no **Cali-Tm-solvo** por não ter outras análises para comparação. (Figura 5.7).

Figura 5.7: Termogramas de **Cali** (preto) **Cali-Eu-hidro** (vermelho), **Cali-Tb-hidro** (verde) e **Cali-Tm-solvo** (azul).



Com relação às análises por difração de raios-x de pó, apesar dos diferentes métodos de síntese utilizados, os padrões de difração de raios-x de pó de **Cali-Eu-hidro**, **Cali-Tb-hidro** e **Cali-Tm-solvo** confirmam novos compostos com estruturas similares foram obtidos. Novos picos em 10.6, 22.7, 24.6, 29.1, 35.7, 39.1, 42.8, 47.2 e 48.2 que não estão presentes no padrão de difração do ligante, podem ser observados em todas as amostras, correspondendo a uma nova fase dos novos compostos sintetizados (Figura 5.8).

Figura 5.8: Difratomogramas de **Cali**, **Cali-Eu-hidro**, **Cali-Tb-hidro** e **Cali-Tm-solvo**.

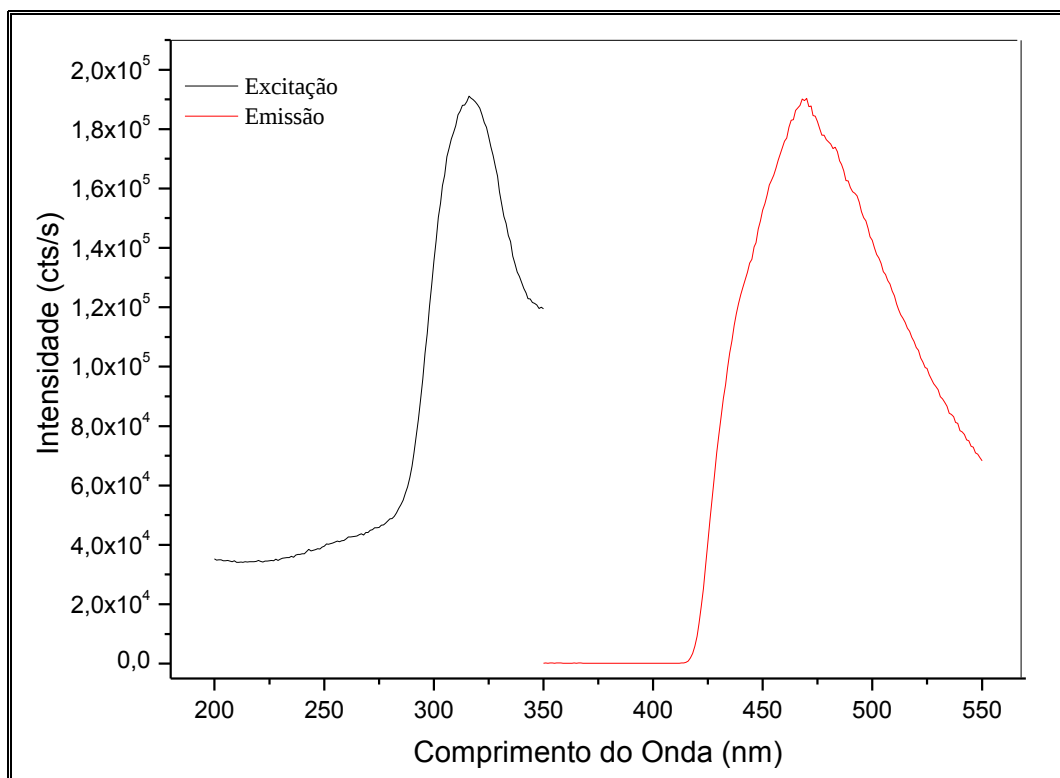


Entretanto, picos atribuídos ao material de partida são visíveis no padrão de **Cali-Eu-hidro** e **Cali-Tb-hidro**, confirmando os resultados vistos no infravermelho. Além disso, picos adicionais no padrão de **Cali-Tb-hidro** assinalados a outra estrutura formada durante o processo de síntese podem ser observados.

5.5.1 Propriedades Espectroscópicas

A Figura 5.9 mostra os espectros de excitação e emissão do ligante **Cali**, no qual podemos observar as bandas centradas em 316 nm e 470 nm, para absorção e emissão, respectivamente.

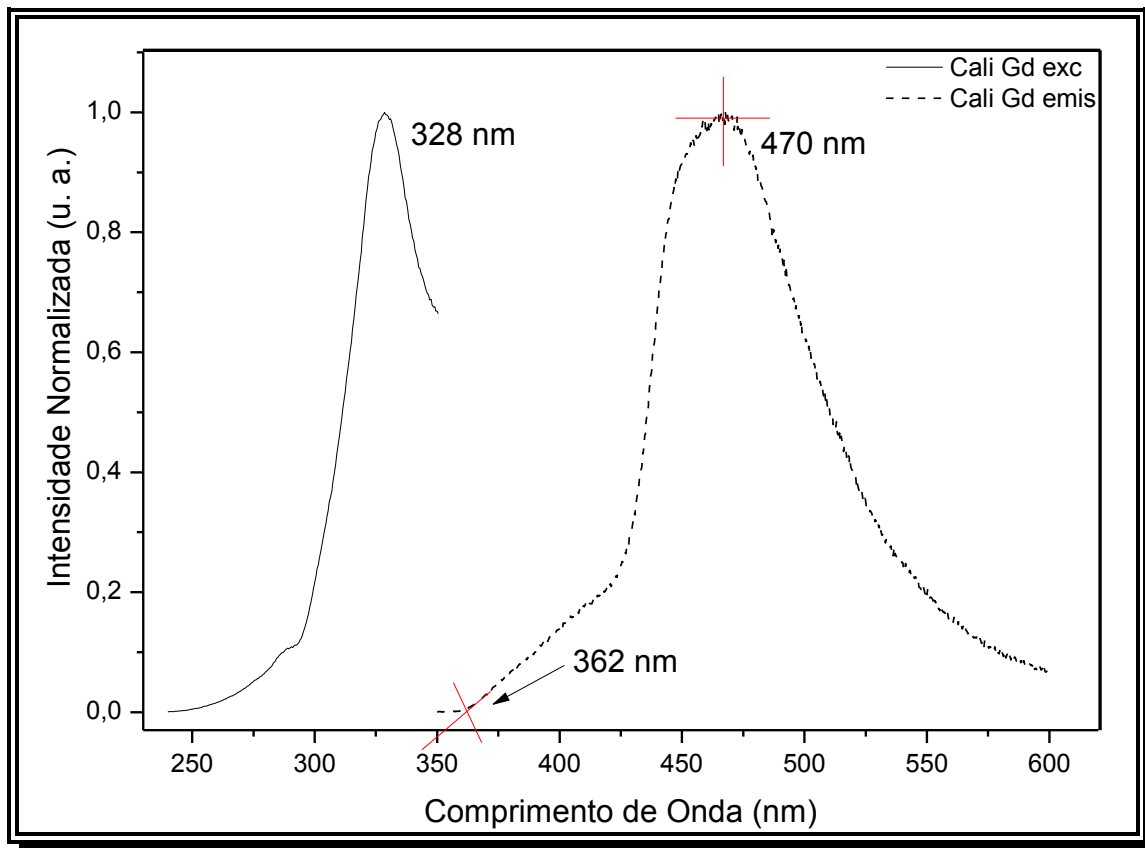
Figura 5.9: Espectros de excitação ($\lambda_{\text{max}} = 470 \text{ nm}$) e emissão ($\lambda_{\text{max}} = 316 \text{ nm}$) de **Cali** a temperatura ambiente.



A transição em 316 nm no espectro de excitação foi atribuída à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do ligante e a mesma aparece no espectro de excitação do **Cali-Tb-hidro** e deslocada em 328 nm em **Cali-Gd-solvo**.

O espectro de excitação e emissão do composto **Cali-Gd-solvo** é apresentado na Figura 5.10. Como o estado excitado de mais baixa energia ($32\,150 \text{ cm}^{-1}$) do Gd^{3+} encontra-se com energia maior do que o estado excitado mais baixo do ligante, não é esperado emissão em compostos com esse íon [31].

Figura 5.10: Espectros de excitação ($\lambda_{\text{max}} = 470 \text{ nm}$) e emissão ($\lambda_{\text{max}} = 328 \text{ nm}$) de **Cali-Gd-solvo** a temperatura ambiente.

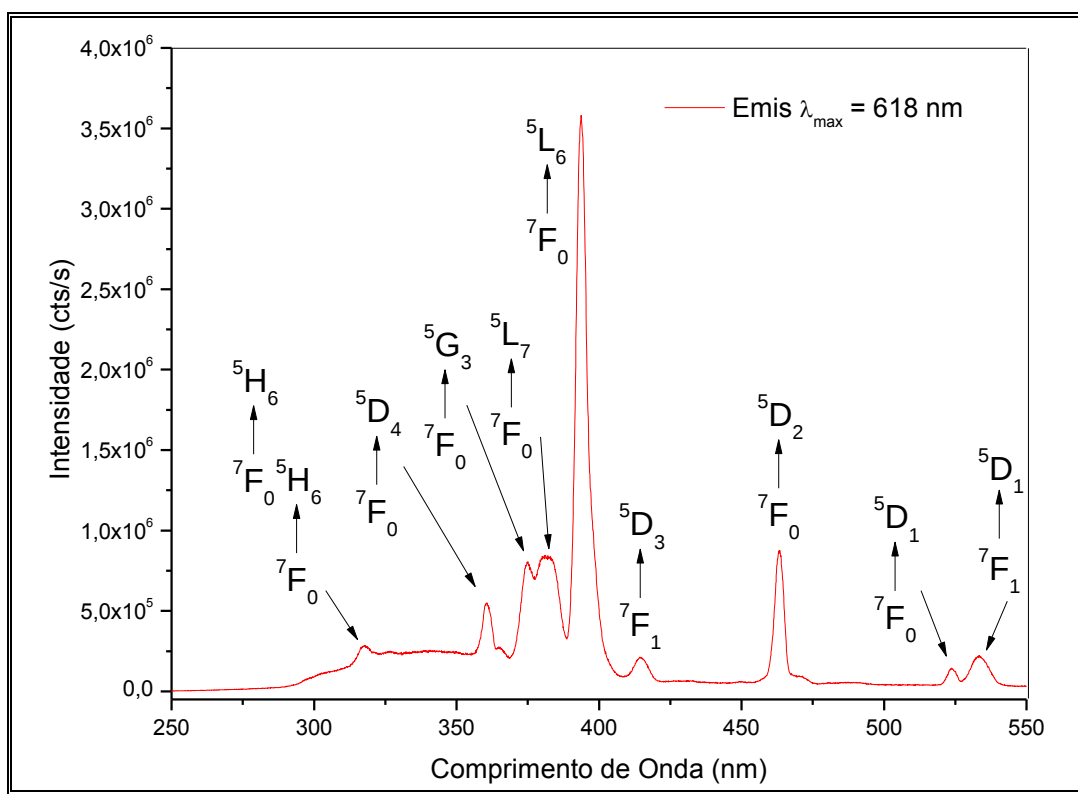


Desta forma, o estado tripleto do ligante foi atribuído no máximo de emissão da transição do Cali-Gd-solvo em 470 nm ($21\,276 \text{ cm}^{-1}$), atribuição feita com base em dados da literatura. Esse valor de energia do estado tripleto do ligante é concordante com vários derivados calixarenos semelhantes ao ligante p-terc-butil calix[4]areno tetracarboxílico utilizado nesse trabalho [20, 21]. Os tempos de decaimento do tempo de vida ficaram em 0,2 ms e 0,01 ms, monitorando a emissão em 470 e 362 nm, respectivamente, a temperatura ambiente. Quando a análise foi realizada a temperatura de 8,3 K, houve um deslocamento das bandas observadas a 298K, a excitação deslocou de 328 para 316 nm e a emissão de 470 para 443 nm (ombro em 440 nm, observada

com baixa intensidade a temperatura ambiente), no composto **Cali-Gd-solvo** e o decaimento do tempo de vida ficou em 0,16 ms.

O espectro de excitação de **Cali-Eu-hidro** foi adquirido a temperatura ambiente monitorando a emissão do íon Eu^{3+} em 618 nm na região 250-550 nm e é apresentado na Figura 5.11. O espectro de excitação mostra uma pequena e larga banda de absorção entre 290 e 360 nm, provavelmente uma banda de transferência de carga ligante-metal. As outras linhas observadas são atribuídas às transições $f-f$ do íon Eu e indicam que o processo de sensibilização do íon não é eficiente.

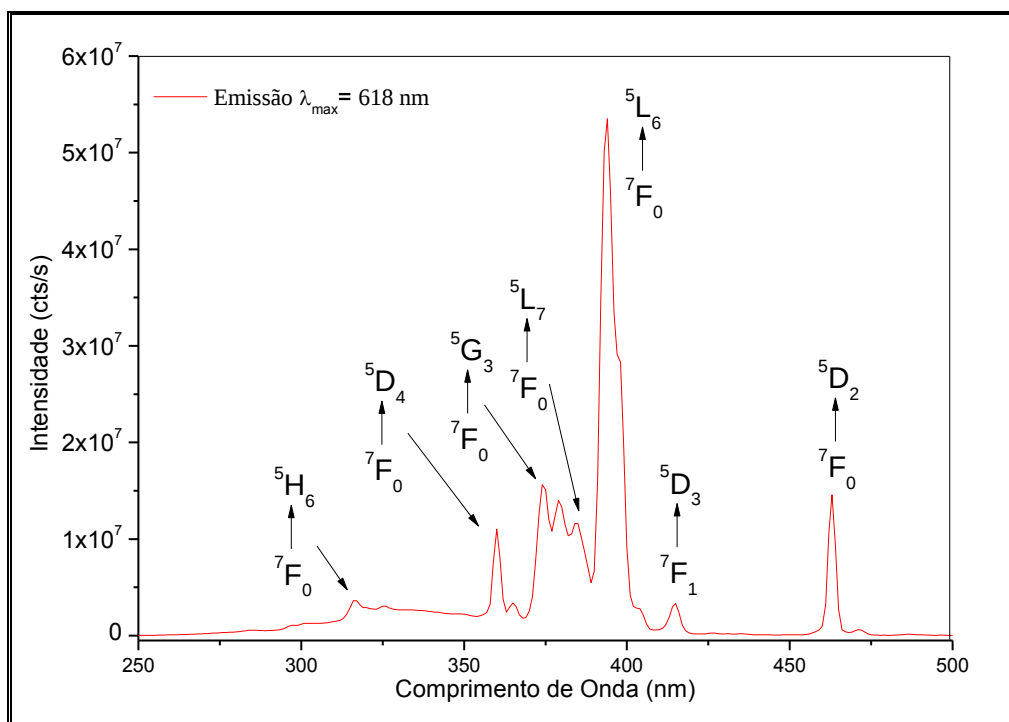
Figura 5.11: Espectro de Excitação de **Cali-Eu-hidro** com $\lambda_{\text{emis}} = 618$ nm, obtido da amostra no estado sólido a temperatura ambiente.



O espectro de excitação de **Cali-Eu-solvo** foi adquirido a temperatura ambiente monitorando a emissão do íon Eu^{3+} em 618 nm na região 250-500

nm e é apresentado na Figura 5.12. O espectro de excitação é semelhante ao de **Cali-Eu-hidro** e também mostra a mesma banda LMCT. As outras linhas observadas são atribuídas às transições *f-f* do íon Eu^{3+} e indicam que o processo de sensibilização do íon também não deve ser eficiente.

Figura 5.12: Espectro de Excitação de **Cali-Eu-solvo** com $\lambda_{\text{emis}} = 618 \text{ nm}$, obtido da amostra no estado sólido a temperatura ambiente.



Entretanto, quando a excitação foi realizada a temperatura de 77 K, monitorando a emissão em 618 nm, houve uma quase equiparação entre as intensidades da banda de LMCT e a transição $7F_0 \rightarrow 5L_6$ do íon Eu(III) . Quando a excitação foi repetida numa temperatura de 8,3 K, ocorreu uma total inversão nas intensidades entre a banda larga (LMCT) e a banda a 395 nm do íon európio, fazendo com que o processo de transferência de energia ligante-metal se tornasse eficiente. Esta banda apresentou um deslocamento do máximo de excitação de 316 nm no ligante para 333 nm com composto **Cali-Eu-hidro** a

8,3 K As Figuras 5.13 e 5.14 mostram os espectros de excitação do composto **Cali-Eu-hidro** nas diferentes temperaturas.

Figura 5.13: Espectro de Excitação de **Cali-Eu-hidro** com $\lambda_{\text{emis}} = 618 \text{ nm}$, obtido da amostra no estado sólido a temperatura de 77 K.

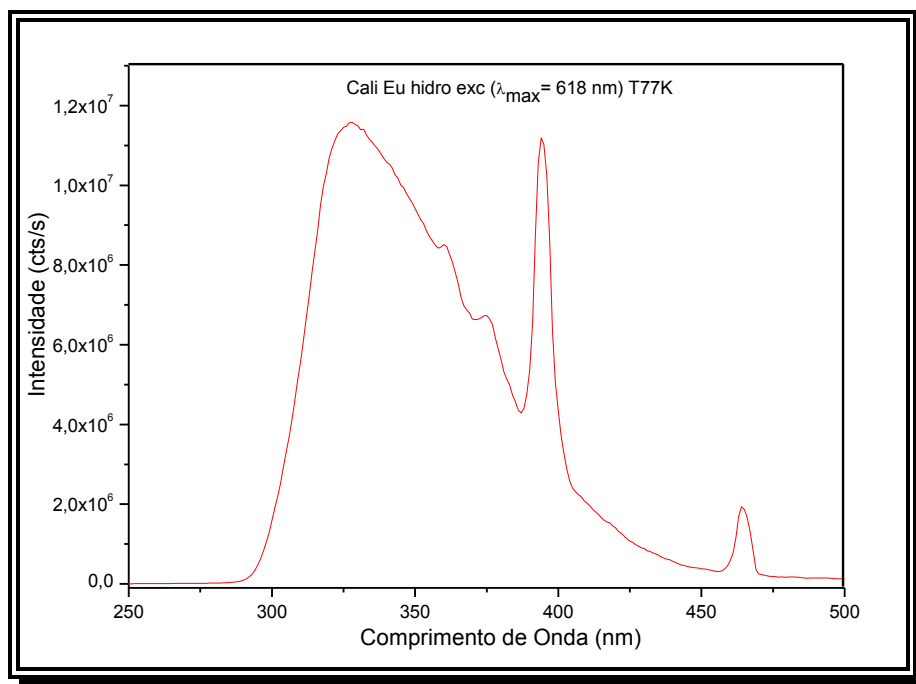
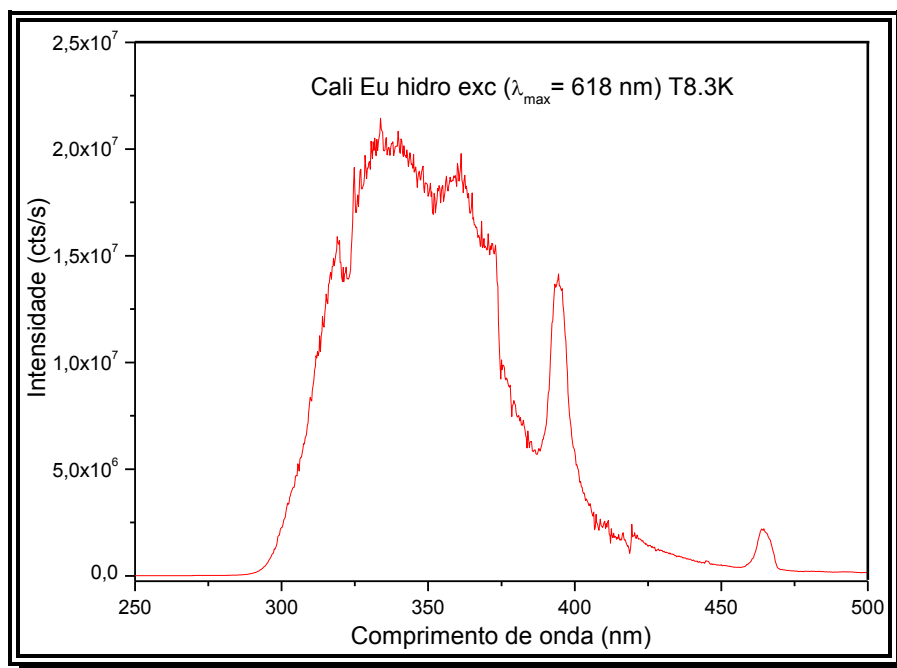


Figura 5.14: Espectro de Excitação de **Cali-Eu-hidro** com $\lambda_{\text{emis}} = 618 \text{ nm}$, obtido da amostra no estado sólido a temperatura de 8,3 K.

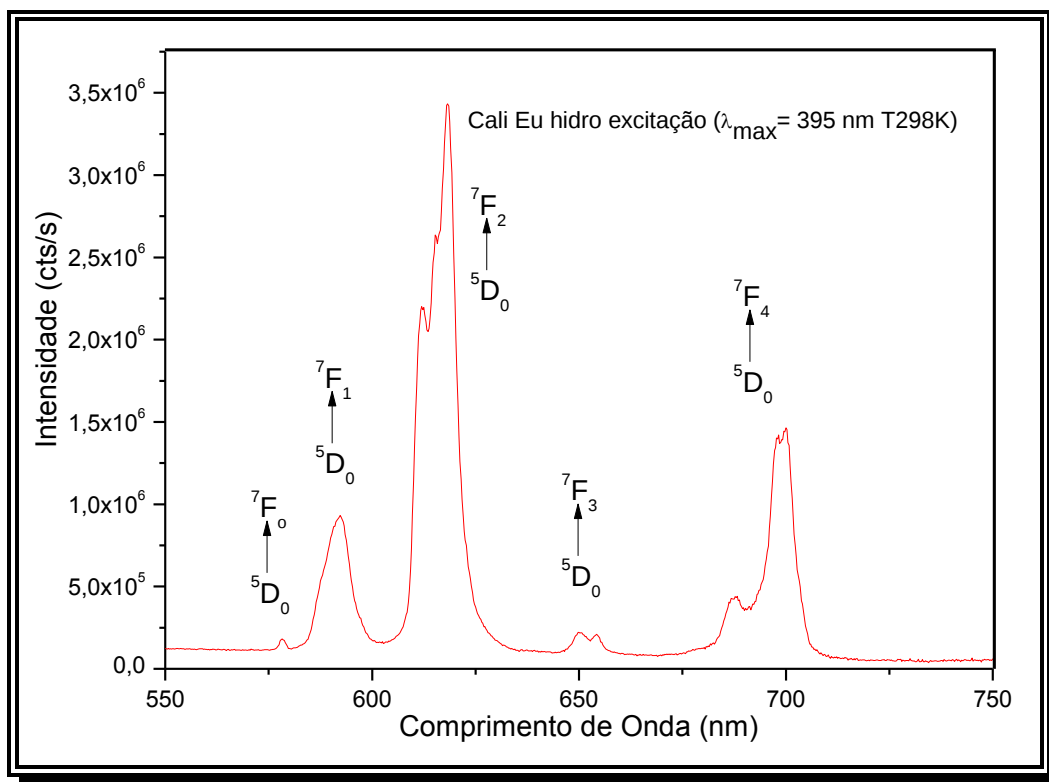


Uma explicação para a inversão nas intensidades das bandas observadas nos espectros de excitação à temperatura 8,3 K pode ser aferida a um melhor encapsulamento do íon Eu^{3+} na cavidade do calixareno. Uma grande distorção no decaimento do tempo de vida a 77 K foi observada, provavelmente devido a uma transição entre os dois estados.

A análise dos espectros de emissão de **Cali-Eu-hidro** e **Cali-Eu-solvo** mostram todas as bandas características do Eu^{3+} (Figuras 5.15 e 5.16), devido às transições do estado excitado $^5\text{D}_0$ para os estados $^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3$ e 4). A região analisada para essas transições correspondeu de 550 a 750 nm e o espectro de emissão foi obtido da amostra no estado sólido através de excitação em 395 nm, com uma fenda de 0,5 mm e à temperatura de 298 K, observando-se um máximo de emissão em 618 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$). Não foram observadas alterações significativas nos espectros de emissão de **Cali-Eu-hidro** a 77k e a 8,3 K, apenas uma melhor definição dos picos das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$.

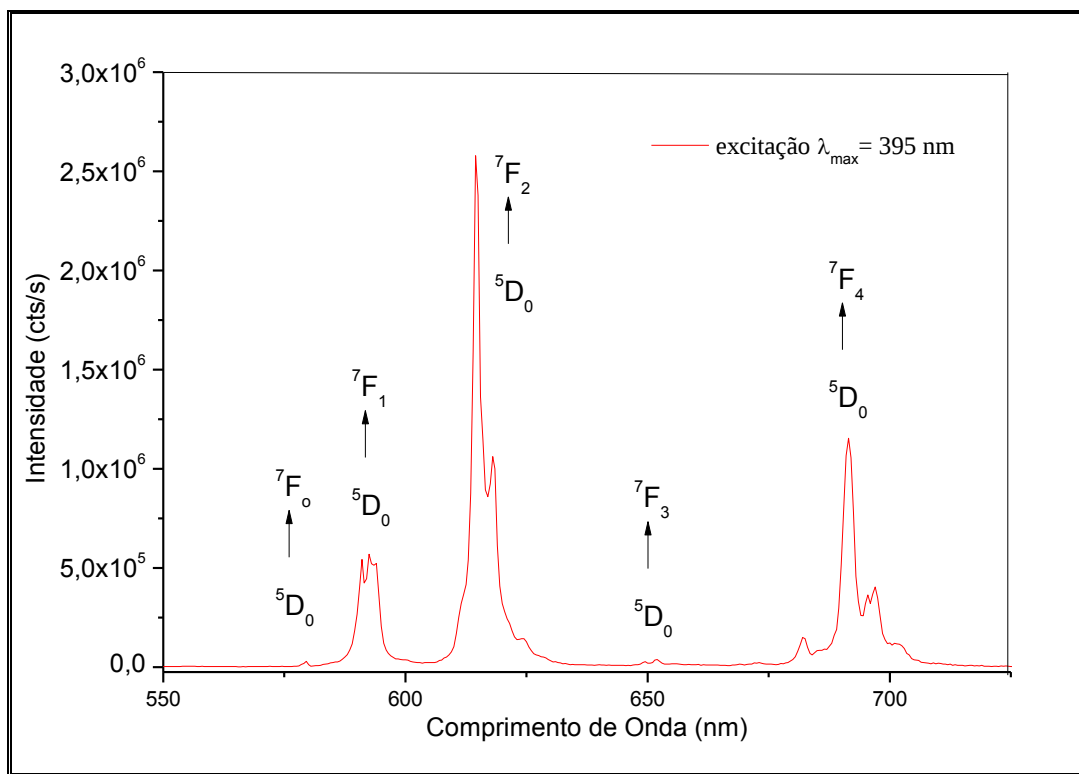
Nos espectros de emissão observamos a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, indicando que o íon Eu^{3+} está em um ambiente de baixa simetria. A presença do pico da transição não degenerada ($J = J' = 0$) que é permitida para simetrias dos grupos pontuais C_s , C_n ($n = 1 - 6$) e C_{nv} ($n = 2 - 6$) é originada da mistura de J_s produzida por cada componente do campo ligante, particularmente pela mistura de $|^7\text{F}_0\rangle$ e $|^7\text{F}_2\rangle$ e corrobora a sugestão de uma única e possível simetria C_{4v} ao redor do íon lantanídeo [32]. O alargamento da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ para **Cali-Eu-hidro** pode ser atribuído à falta de cristalinidade da amostra e as intensidades relativas das transições permitidas por dipolo elétrico revelam o quanto as interações entre o Eu^{3+} e o ligante são fortes.

Figura 5.15: Espectro de Emissão de **Cali-Eu-hidro** com $\lambda_{\text{exc}} = 395 \text{ nm}$, obtido da amostra no estado sólido a temperatura ambiente.



Comparando os espectros de emissão de **Cali-Eu-hidro** e **Cali-Eu-solvo** vemos que o composto oriundo da síntese solvotermal, apresenta o pico estreito da transição hipersensível ao ambiente da primeira esfera de coordenação do íon Eu^{3+} (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$). A diminuição da intensidade da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ é um indicativo do aumento da simetria nesse composto.

Figura 5.16: Espectro de Emissão de **Cali-Eu-solvo** com $\lambda_{\text{exc}} = 395 \text{ nm}$, obtido da amostra no estado sólido a temperatura ambiente.



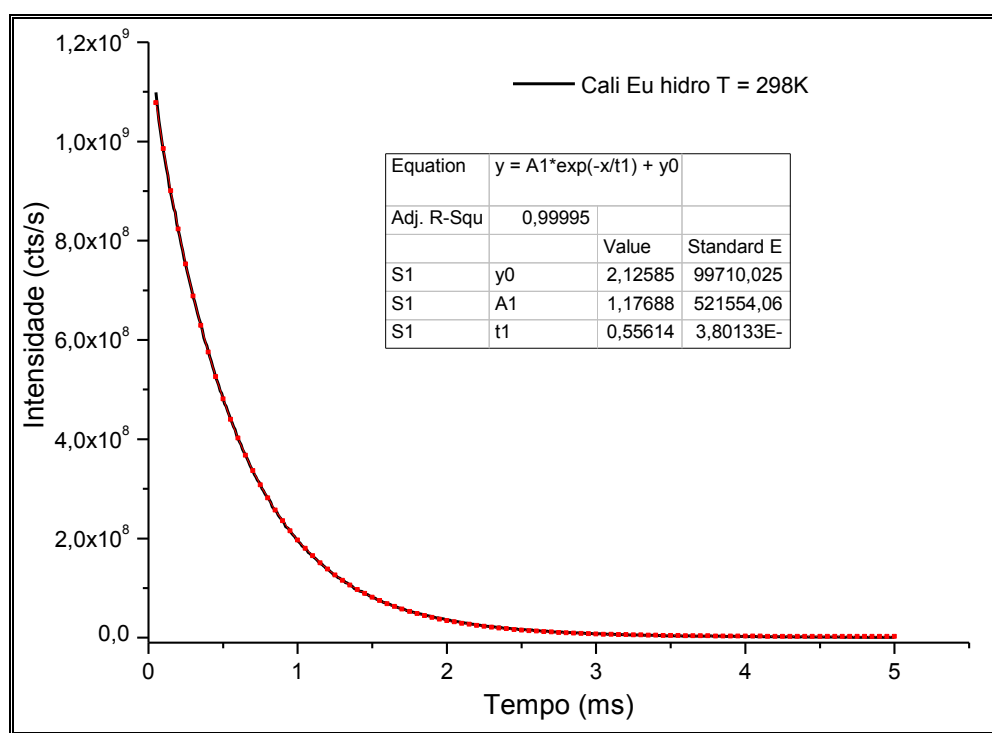
Na Tabela 5.2, são apresentadas as transições características do íon Eu^{3+} , bem como os respectivos comprimentos de onda para **Cali-Eu-hidro** e **Cali-Eu-solvo**.

Tabela 5.2: Transições e comprimentos de onda do composto da reação de **Cali-Eu-hidro** e **Cali-Eu-solvo**.

Transição	Cali-Eu-hidro - λ (nm)	Cali-Eu-solvo - λ (nm)
0-0	579,5	579,5
0-1	591,0	592,5
0-2	614,5	614,5
0-3	650,5	652,0
0-4	697,0	691,5

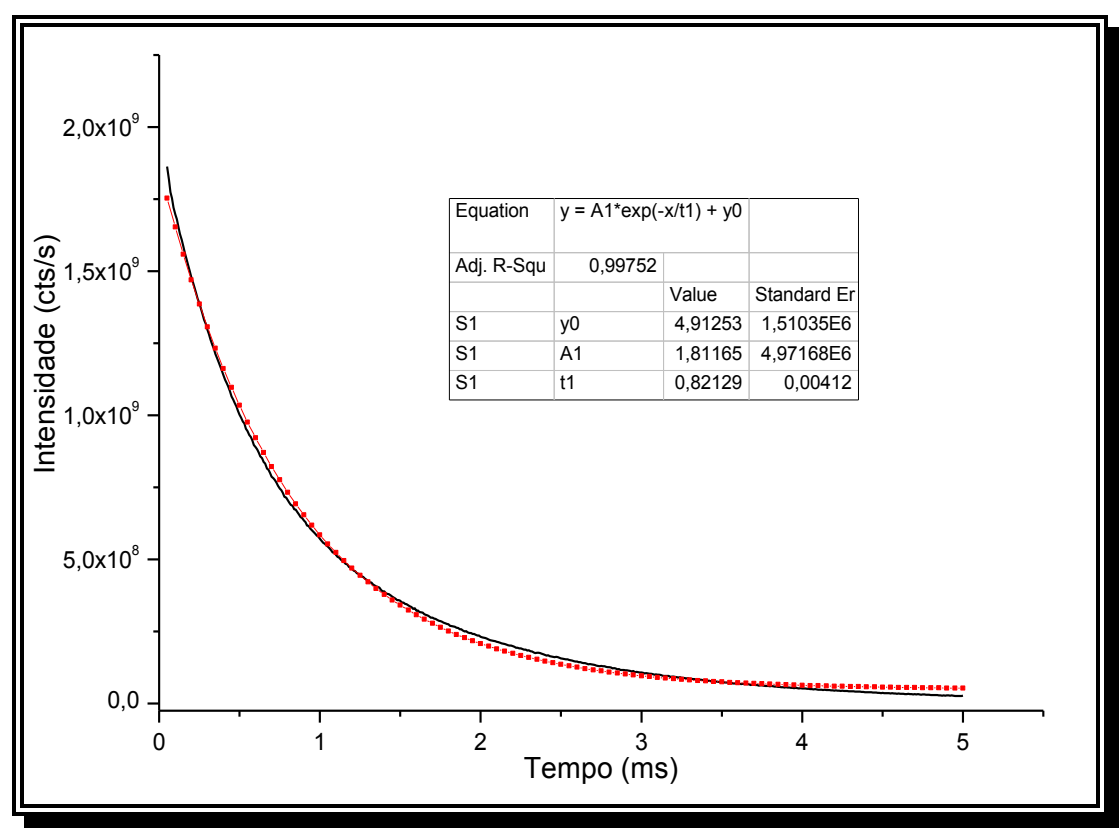
A curva de decaimento do tempo de vida de **Cali-Eu-hidro** pode ser descrita como exponencial simples, indicando que todos os íons Eu^{3+} ocupam o mesmo ambiente de coordenação [33] (Figura 5.17), com tempo de vida de 0,55 ms. Quando a medida do tempo de vida foi realizada a temperatura de 8,3 K, o valor ficou em 1,21 ms.

Figura 5.17: Curva de decaimento do tempo de vida de **Cali-Eu-hidro** a temperatura ambiente.



Para o composto **Cali-Eu-solvo**, temos uma diferença significativa no tempo de vida, no qual o valor obtido foi de 0,82 ms, fato justificado pela diminuição dos acoplamentos vibrônicos dos osciladores $-\text{OH}$ das moléculas de água no composto devido à síntese solvotermal. (Figura 5.18), o que favoreceu a uma grande diminuição na taxa de decaimento não radiativo e refletiu no tempo de vida e na eficiência quântica, calculados e apresentados a seguir.

Figura 5.18: Curva de decaimento do tempo de vida de **Cali-Eu-solvo** a temperatura ambiente.



5.5.2 Parâmetros de Intensidade (Ω_2 e Ω_4), Taxas Radiativas (A_{rad}) e não Radiativas (A_{nrad}), Tempo de Vida (τ) e Eficiência Quântica (η).

A Tabela 5.3 expressa os valores dos A_{0J} , Ω_2 , Ω_4 , τ , A_{rad} , A_{nrad} e η para **Cali-Eu-hidro** e **Cali-Eu-solvo**. Os compostos apresentam elevada diferença entre os valores das taxas radiativas e não radiativas, fato que reflete nos valores dos tempos de vida. Quando a síntese foi realizada pelo método solvotermal, mesmo o meio apresentando água como componente, a taxa não radiativa diminui e a eficiência quântica aumenta; o ânion formiato e o cátion amônio visualizados na análise por difração de raios-x de monocristal blindam

o íon Ln(III) e as moléculas de água surgem apenas na segunda esfera de coordenação do íon.

Tabela 5.3: Valores dos parâmetros de luminescência para **Cali-Eu-hidro** e **Cali-Eu-solvo**.

Calixareno - Ln	Cali-Eu-hidro	Cali-Eu-solvo
$A_{00} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	3,49	0,75
$A_{01} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	50,42	50,30
$A_{02} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	195,28	180,84
$A_{03} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	13,73	2,80
$A_{04} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	104,05	126,6
$\Omega_2 \text{ (10}^{-20} \text{ cm}^2\text{)}$	6,57	5,98
$\Omega_4 \text{ (10}^{-20} \text{ cm}^2\text{)}$	4,94	5,79
$\tau \text{ (ms)}$	0,55	0,82
$A_{\text{rad}} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	366,97	361,3
$A_{\text{nrad}} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	1451,21	858,2
$\eta \text{ (\%)}$	20,0	29,6

Com relação aos parâmetros de intensidade, uma diminuição no valor do Ω_2 do **Cali-Eu-hidro** para o **Cali-Eu-solvo** pode ser atribuído a um aumento na simetria ao redor do íon Eu(III), visto que não deve ter ocorrido modificação no grau de covalência das ligações Ln-O. Já para o Ω_4 ocorreu no valor **Cali-Eu-hidro** para o **Cali-Eu-solvo**, justificado pelo aumento nas interações via ligações de hidrogênio que ocorrem entre o cátion $(\text{CH}_3)_2\text{-NH}_2^+$, as moléculas de água, os grupos carboxilatos e o formiato dentro da cavidade do calixareno.

O espectro de excitação de **Cali-Tb-hidro**, com emissão em 545 nm (Figura 5.19), mostra uma excitação máxima em 316 nm, atribuída a uma

banda de absorção $\pi \rightarrow \pi^*$ do ligante. Neste caso, o aparecimento dessa banda com absorção máxima em 316 nm e linhas menos intensas das transições $f-f$ do Tb^{3+} , caracteriza um processo eficiente de transferência de energia ao íon térbio(III) [34].

O espectro de emissão de **Cali-Tb-hidro** (Figura 5.20) foi obtido da amostra no estado sólido a 300K na região compreendida entre 450 e 650 nm. Para obtenção das medidas foi utilizada uma fenda de 0,5 mm e a amostra foi excitada em 316 nm. O espectro de emissão de **Cali-Tb-hidro** mostra todas as bandas características do íon referentes às transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 6, 5, 4, 3$ e 2), sendo a de maior intensidade a $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ em 545 nm, permitida por dipolo magnético [35]. Como não se observa, no espectro de emissão, bandas de emissão do ligante, isso é um indicativo que calixarenos se comportam como excelentes “antenas”, transferindo energia ao íon Tb^{3+} .

Figura 5.19: Espectro de Excitação de **Cali-Tb-hidro** com $\lambda_{\text{emis}} = 545$ nm, obtido da amostra no estado sólido a temperatura ambiente.

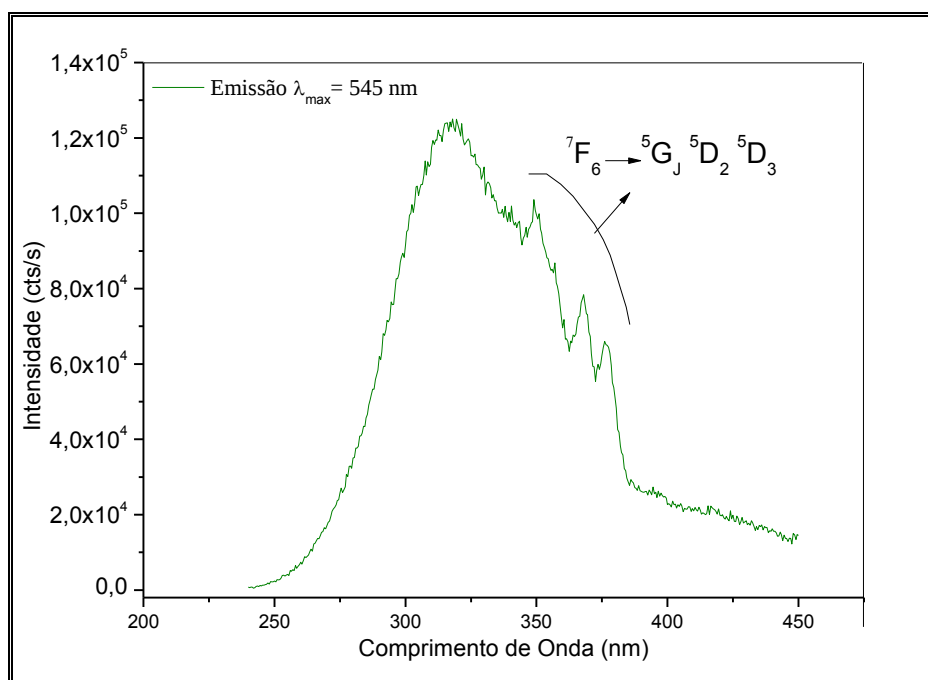
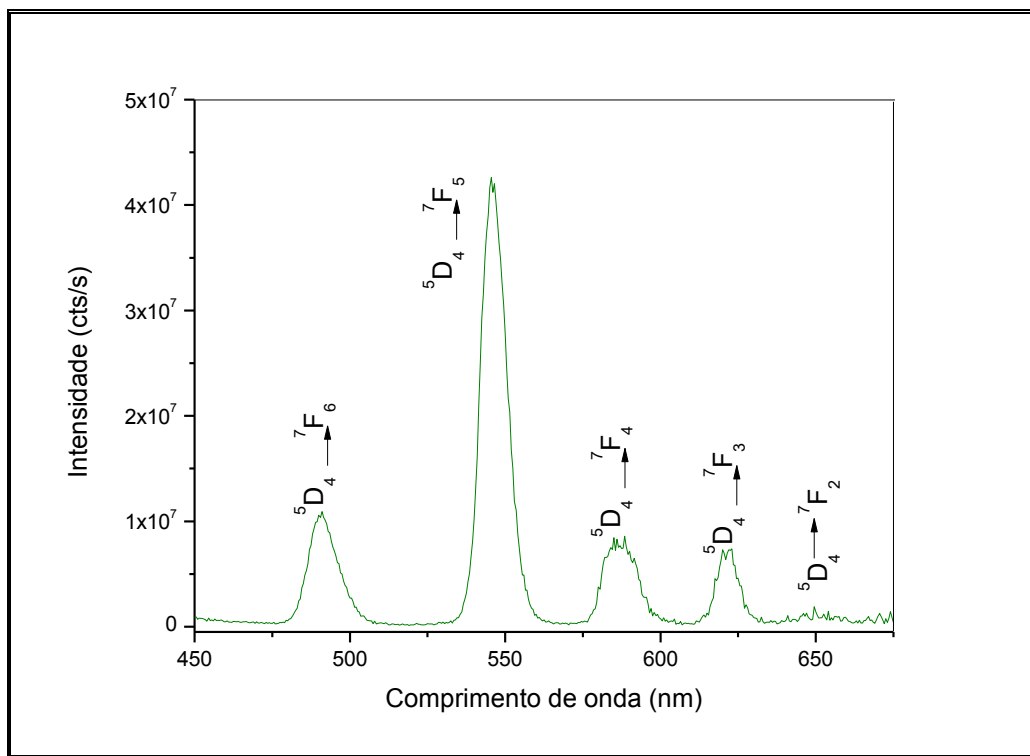
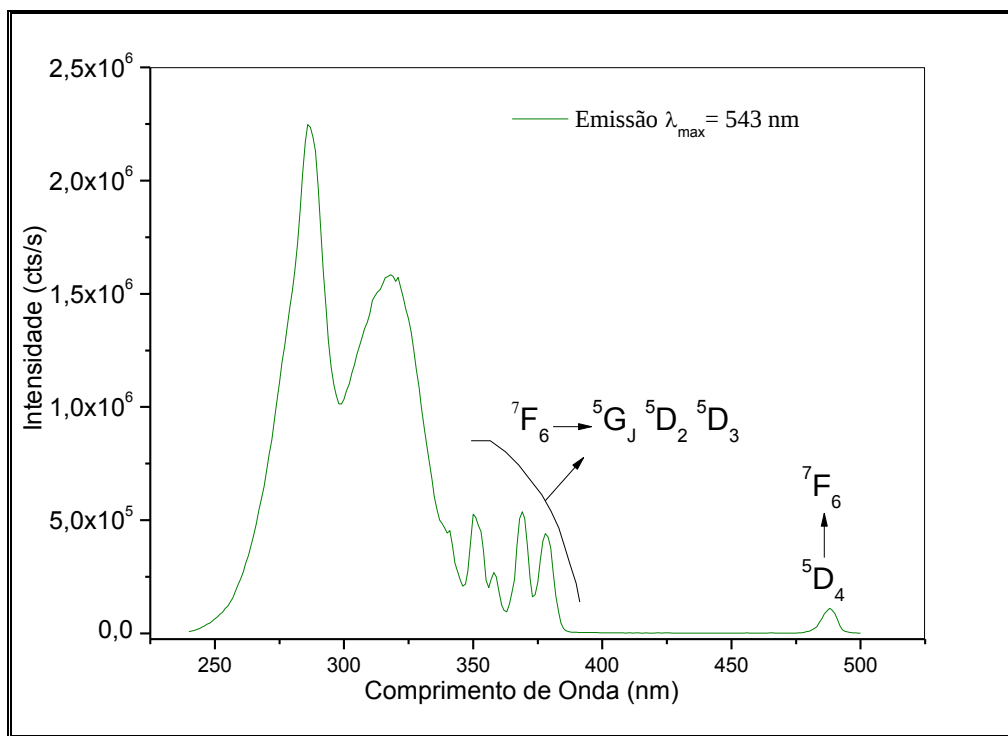


Figura 5.20: Espectro de Emissão de **Cali-Tb-hidro** com $\lambda_{\text{exc}} = 316$ nm, obtido da amostra no estado sólido a temperatura ambiente.



Para o composto **Cali-Tb-solvo**, o espectro de excitação (Figura 5.21), mostra além da banda de absorção em 316 nm, vista no composto **Cali-Tb-hidro**, outra banda em 286 nm e os picos característicos das transições *f-f* do íon Tb^{3+} com baixa intensidade, caracterizando também um processo eficiente de transferência de energia do ligante ao íon lantanídeo.

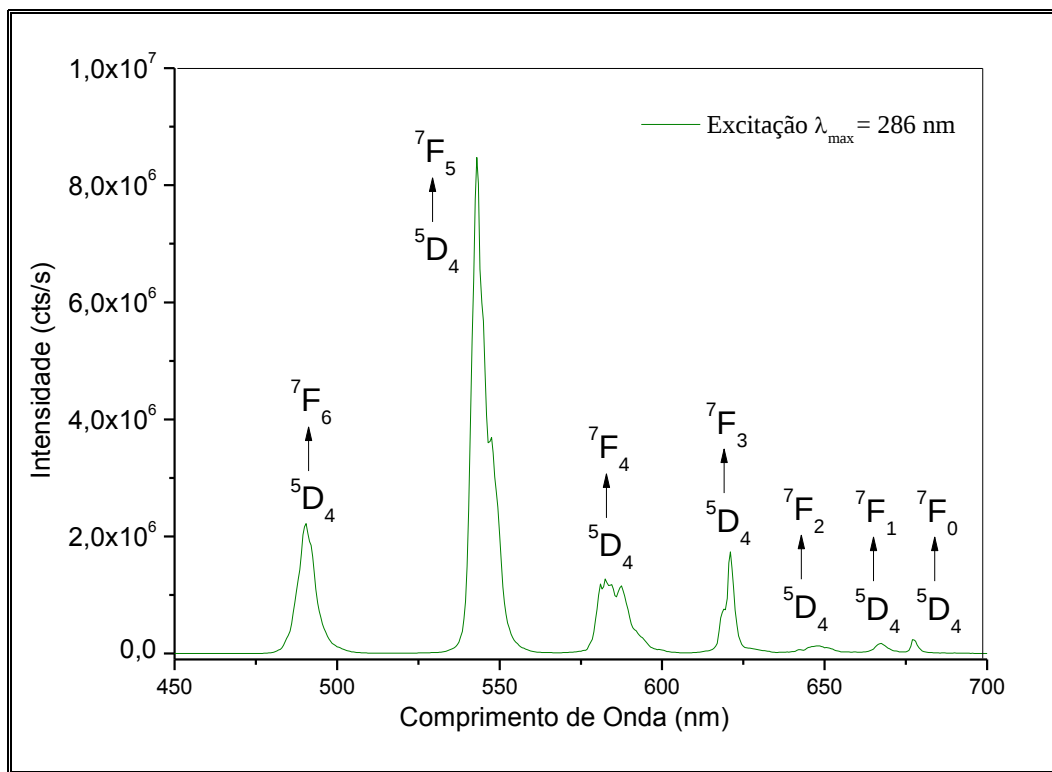
Figura 5.21: Espectro de Excitação de **Cali-Tb-solvo** com $\lambda_{\text{emis}} = 543 \text{ nm}$, obtido da amostra no estado sólido a temperatura ambiente.



A curva de decaimento exponencial do tempo de vida de (**Cali-Tb-hidro**) que mostra o tempo de vida encontra-se no Anexo 2.

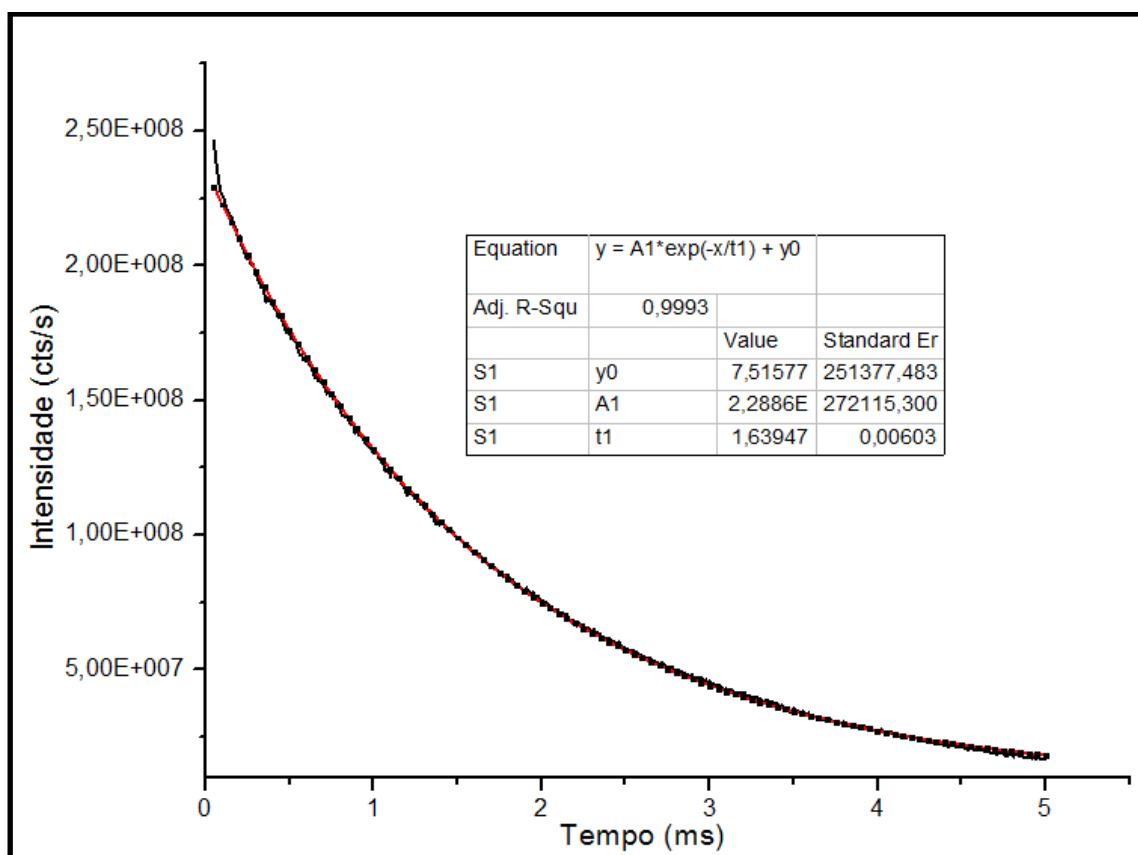
O espectro de emissão de **Cali-Tb-solvo** (Figura 5.22) foi obtido da amostra no estado sólido a 300K na região compreendida entre 450 e 700 nm. Para obtenção das medidas foi utilizada uma fenda de 0,5 mm e a amostra foi excitada em 286 nm. O espectro de emissão de **Cali-Tb-solvo** mostra todas as bandas características do íon referentes às transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 6, 5, 4, 3, 2, 1$ e 0), sendo a de maior intensidade a $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ em 545 nm, permitida por dipolo magnético [35]. Semelhante ao composto **Cali-Tb-hidro**, não se observa no espectro de emissão, bandas de emissão do ligante. Além disso, os picos tornam-se mais finos e bem definidos, possivelmente pela maior cristalinidade do composto.

Figura 5.22: Espectro de Emissão de **Cali-Tb-solvo** com $\lambda_{\text{exc}} = 316$ nm, obtido da amostra no estado sólido a temperatura ambiente.



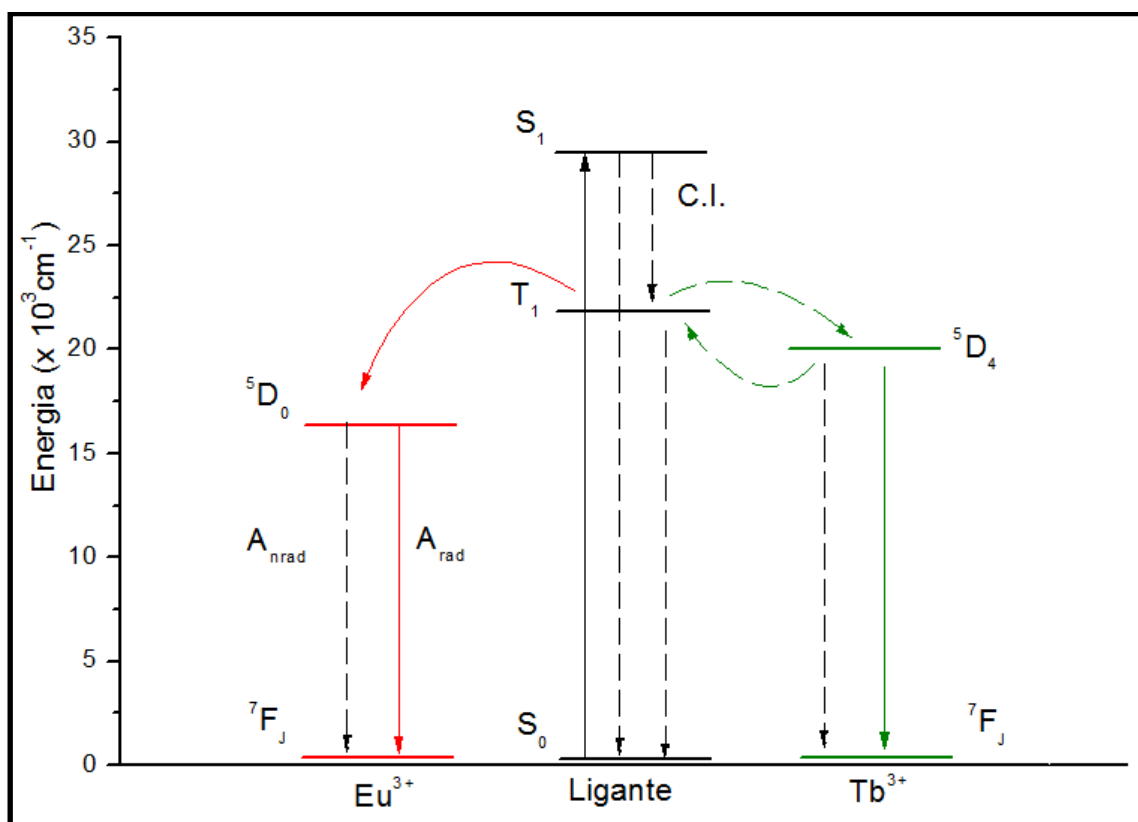
Uma observação importante é quanto ao tempo de vida que em **Cali-Tb-solvo**, na síntese solvotermal, que aumenta consideravelmente para 1,63 ms (a temperatura ambiente); novamente, semelhante ao que foi comentado para os compostos com Eu^{3+} , devido diminuição da quantidade de moléculas de água, possivelmente coordenadas ao Tb^{3+} em **Cali-Tb-hidro**. (Figura 5.23). Com o objetivo de estudar o ambiente de coordenação ao redor dos íons lantanídeos, especificamente a influência causada pelas vibrações das moléculas de água, a equação de Horrocks deve ser utilizada para calcular o número de moléculas de água coordenadas [36].

Figura 5.23: Curva de decaimento do tempo de vida de **Cali-Tb-solvo**.



Com relação ao mecanismo de transferência de energia do ligante para o íon Ln(III), sabemos que essa transferência pode ocorrer pelos estados excitados singleto e tripleto, mas devido ao curto tempo de vida do nível singleto ($\tau = 0,01$ ms, monitorando a emissão em 362 nm) e a relativa alta energia ($27\,624\text{ cm}^{-1}$) desse estado não ressonante com íons Ln(III) esse canal não deve ser eficiente. As diferenças entre o estado tripleto de mais baixa energia do **Cali** ($21\,276\text{ cm}^{-1}$) e os níveis emissores ressonantes de Eu^{3+} ($17\,265\text{ cm}^{-1}$) e Tb^{3+} ($20\,500\text{ cm}^{-1}$) são de $4\,011$ e 776 cm^{-1} , respectivamente, sugerem que o mecanismo de transferência de energia é mais favorável para o Tb^{3+} que para o Eu^{3+} . Na Figura 5.24, é proposto um diagrama de energia que ilustra a transferência de energia entre o ligante Cali e os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} .

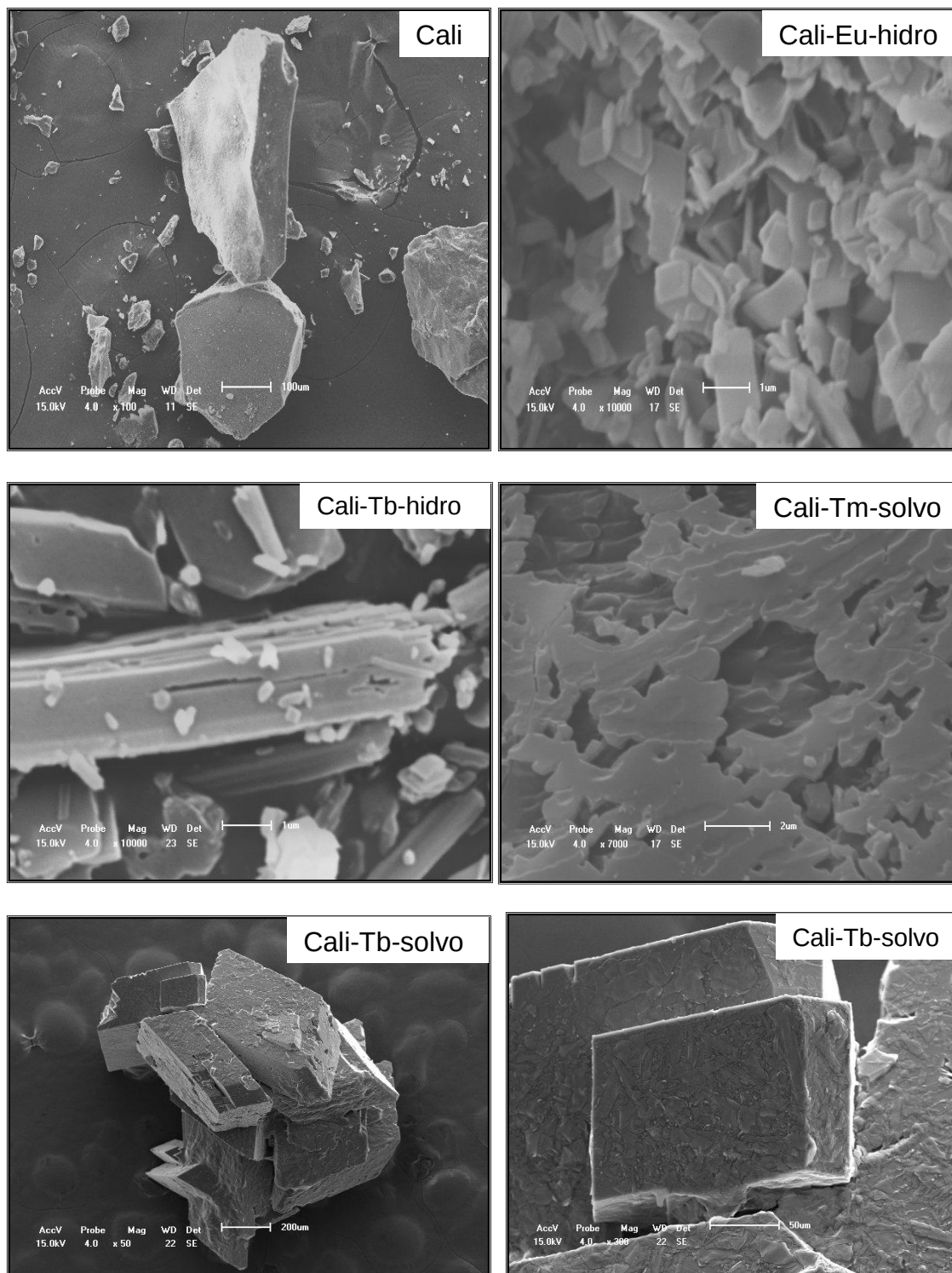
Figura 5.24: Diagrama de Energia proposto para os sistemas Cali-Ln(III).



As imagens da microscopia eletrônica de varredura (Figura 5.25) mostram que existe a formação de um produto diferente do material de partida, além da luminescência característica de cada íon lantanídeo para Eu^{3+} e Tb^{3+} que também corroboram este fato, comparando os materiais iniciais e finais, pode-se ver que houve a formação de cristais com morfologia em forma de placas para (**Cali-Eu-hidro** e **Cali-Tb-hidro**), enquanto **Cali-Eu-solvo** exibiu uma morfologia não identificada, diferenciando-os do ácido p-terc-butilcalix[4]arenotetracarboxílico que aparecem como aglomerados irregulares maiores que 100 μm . As imagens de **Cali-Tb-solvo** deixam evidente a baixa qualidade dos cristais para as análises por difração de raios-x de monocristal, o

material quando observado sob a microscopia eletrônica de varredura mostra um aglomerado de placas que formam os cristais.

Figura 5.25: Imagem de MEV de (Cali -100x), (Cali-Eu-hidro-10000x), (Cali-Tb-hidro-10000x), (Cali-Tm-solvo-7000x) e (Cali-Tb-solvo-50 e 300x respectivamente)



Os cálculos teóricos da análise elementar de carbono e hidrogênio para os compostos das sínteses hidrotermais não são conclusivos: os pós dos compostos **Cali-Eu-hidro** e **Cali-Tb-hidro** apresentam impurezas do ligante e os outros compostos das sínteses solvotermiais se formaram em pequena quantidade o que impossibilitou uma caracterização completa.

5.6 Conclusões e Perspectivas

Os resultados obtidos confirmam que houve a coordenação do ligante calixareno aos íons lantanídeos. O deslocamento das bandas de absorção dos estiramentos assimétricos dos grupos (C=O), nos espectros de infravermelho é analisado com frequência, como um dado indicativo de coordenação do oxigênio aos centros metálicos e essas análises em conjunto com as técnicas de raios-x de pó e a termogravimetria confirmam a obtenção de novos materiais.

De acordo com estudos de Sato *et al*, a migração eficiente de energia intramolecular a partir de ligantes orgânicos ao íon Ln^{3+} é o mais importante fator determinante das propriedades luminescentes de complexos de lantanídeos [37]. A transferência de energia intramolecular é estabelecida principalmente por dois processos [38]. Um deles é a partir do estado tripleto de mais baixa energia do ligante orgânico para o nível de energia ressonante via troca de energia ressonante proposta por Dexter [39]. Outro é por transição inversa de energia via mecanismo de desativação térmica [40]. Então, de acordo com as discussões propostas por esses autores, deve existir uma diferença de energia ideal entre a posição do estado tripleto do ligante e o nível

de energia excitado do íon Ln^{3+} . Assim, analisando os espectros de luminescência abaixo, a diferença do nível de energia entre o estado tripleto de mais baixa energia do calixareno e os níveis emissores ressonantes do Tb^{3+} ($20\,500\text{ cm}^{-1}$) e do Eu^{3+} ($17\,300\text{ cm}^{-1}$) deve sugerir que o mecanismo de transferência de energia específico é mais favorável ao Tb^{3+} do que para o íon Eu^{3+} . A análise dos espectros de emissão reforça essa predição.

No caso do Tb^{3+} , um fator que poderia ser responsável pela supressão da luminescência é a retrotransferência, no entanto, de acordo com Latva esse mecanismo só é eficiente quando a diferença de energia entre o nível tripleto do ligante e o principal nível emissor ($^5\text{D}_4$) do íon térbio(III), que está em torno de $20\,500\text{ cm}^{-1}$, for equivalente a 1850 cm^{-1} . Esse fato parece não ser determinante na supressão, visto o valor relativo do tempo de vida de emissão. No caso da eficiência quântica calculada para **Cali-Eu-hidro**, o valor de 20% expressa o quão bem o processo radiativo compete com o não radiativo, enquanto que em **Cali-Eu-solvo** ocorre um aumento para quase 30%.

Os espectros de emissão confirmam também que o ligante transfere energia de forma eficiente aos íons Tb^{3+} tanto pelo método hidro ou solvotermal, pois a emissão ocorre adequadamente quando o composto é excitado em 316 nm (banda de excitação do ligante), com um máximo de emissão 544 nm (no verde). Para os compostos obtidos com o íon Eu^{3+} , essa transferência de energia não é eficiente, mas obtém-se a emissão em 614 nm (no vermelho) quando a excitação é feita diretamente no íon (395 nm) ou em 316 nm quando a análise é realizada à temperatura de 77K ou 8,3 K.

Quando comparado a outros compostos descritos na literatura, os complexos derivados do ácido p-terc-butil calix[4]areno tetracarboxílico é promissor dentro da química dos íons Ln(III), visto que apresenta razoável eficiência quântica mesmo no método hidrotermal. Enquanto derivados com o ligante 3-(trietóxi-silil)-propil isocianato [41] tem eficiência quântica em torno de 3% para complexos de Eu(III), um derivado p-terc-butilcalix[5]areno típico [21] não apresenta emissão com Eu³⁺ e com o íon Tb³⁺ tem rendimento quântico de 5,1%.

Os elevados valores das taxas não radiativas e os baixos valores das taxas radiativas, junto com o tempo de vida indicam que existem acoplamentos dos osciladores –O-H das moléculas de água, que estão influenciando no processo de relaxação, fato que fornece uma explicação para a baixa eficiência quântica obtida para **Cali-Eu-hidro** e um aumento da eficiência para **Cali-Eu-solvo** obtido pela síntese solvotermal. Então, a atribuição da energia do estado tripleto do ligante em 21 276 cm⁻¹ é justificada por dados publicados na literatura para derivados calixarenos semelhantes ao utilizado nessa tese, os quais mostram que esses compostos se comportam como melhores “antenas” para o íon Tb³⁺ do que para Eu(III) [17, 21, 42, 43].

O baixo valor para os Ω_2 e Ω_4 para **Cali-Eu-hidro** podem ser atribuídos ao grau de polarização do ácido calixareno em comparação com β -dicetonas, por exemplo, que refletem nas intensidades dos picos. O Ω_4 é menos sensível à mudanças na esfera de coordenação que o Ω_2 , mas seus valores dão uma ideia da rigidez do ambiente químico ao redor do íon Eu³⁺. Então, um baixo valor para o Ω_4 no caso do composto **Cali-Eu-hidro** indica certo grau de rigidez estrutural.

Comparando os valores dos Ω_2 , a pequena diminuição que ocorre de **Cali-Eu-hidro** e **Cali-Eu-solvo** é atribuída a um leve aumento na simetria de **Cali-Eu-solvo**, visto que não deve ter havido modificação no grau de covalência das ligações Ln-O. No caso do Ω_4 , ocorre um aumento do composto **Cali-Eu-hidro** para **Cali-Eu-solvo**, fato comprovado pelo aumento nas interações via ligações de hidrogênio que ocorrem entre o cátion $(\text{CH}_3)_2\text{-NH}_2^+$, as moléculas de água, os grupos carboxilatos e o formiato dentro da cavidade do calixareno.

Os compostos obtidos com o íon térbio(III) **Cali-Tb-hidro** e **Cali-Tb-solvo** tem a eficiência quântica aumentada significativamente quando se vai do método hidrotermal para solvotermal, comportamento esperado devido à diminuição de moléculas de água no meio, com a consequente substituição das interações de H_2O pelo cátion dimetil-amônio e do ânion formiato formados pela decomposição da DMF.

Como perspectiva de sequência do trabalho, temos:

- a) Finalizar a determinação estrutural dos complexos **Cali-Eu-solvo** e **Cali-Tm-solvo**;
- b) Aperfeiçoar os processos de síntese que favoreçam a formação de MOFs e produção de cristais de qualidade adequada às análises de raios-x de monocristal;
- c) Estudar em maiores detalhes as propriedades luminescentes desses compostos a baixa temperatura;

- d) Sintetizar novos derivados calixarenos com apenas um ou dois grupos carboxilatos e a funcionalização da parte superior do cone onde se localizam os grupos t-butila, que possibilite a formação de redes de coordenação.

5.7 Conclusão Geral da Tese

No campo das pesquisas científicas envolvendo a síntese de polímeros de coordenação, aqui também denominados de Metal-Organic Frameworks (MOFs), o desafio é a obtenção de ligantes orgânicos que possam favorecer a síntese de materiais porosos com áreas superficiais, tamanhos e volumes dos poros cada vez maiores, consequentemente aperfeiçoando a utilização desses compostos em sistemas de adsorção, carreadores de fármacos, catálise, dentre tantos outros.

Portanto, é imprescindível o trabalho de colaboração entre pesquisadores nas áreas de Química Inorgânica e Orgânica na conexão de partes orgânicas para a síntese de ligantes com cadeias cada vez mais longas.

Por outro lado, é uma área vasta de investigação, a utilização de ácidos dicarboxílicos de cadeias pequenas e abertas, proporcionando flexibilidade e também uma pequena distância entre os íons metálicos de cerca de 4Å como nas MOFs com ânions succinatos e lantanídeos. Os derivados ácidos do C₆₀ são compostos que além de serem susceptíveis de formação de redes poliméricas, podem proporcionar poros adicionais na cavidade do fulereno e também podem apresentar propriedades farmacológicas. Outra classe de compostos como promissores agentes para a formação de MOFs, são os calixarenos, que semelhantes aos derivados do C₆₀ podem ser bons candidatos

a formação de grandes poros e disponibilizar o espaço do cone formado pelos anéis aromáticos para a inclusão de moléculas hospedeiras.

Sendo assim, essa tese foi delineada, no início do trabalho, tendo como objetivo fundamental a obtenção de redes de coordenação 3D. A síntese com ácido succínico e os íons lantanídeos teve seu objetivo alcançado com a obtenção de quatro compostos inéditos e a aplicação eficiente em sistemas de adsorção de aldicarb em meios biológicos com as MOFs de Eu^{3+} e Tb^{3+} . Com relação ao C_{60} , apesar de não ter sido possível a determinação da estrutura dos compostos obtidos, todo trabalho foi benéfico no sentido do aperfeiçoamento da química específica dos compostos do fulereno, ainda assim, tivemos comprovação da obtenção de derivados de Nd^{3+} e Yb^{3+} com os ácidos do C_{60} . Finalmente, o ácido p-terc-butil-calix[4]areno tetracarboxílico foi eficiente no processo de sensibilização do íon Tb^{3+} , transferindo energia ao lantanídeo de forma eficiente.

5.8 Referências

- [1] C.D. Gutsche, *Accounts of Chemical Research* 16 (1983) 161-170.
- [2] M.N. Lazzarotto, F. F.; Nome, F., *Química Nova* 18 (1995) 444.
- [3] L.J. Bauer, C.D. Gutsche, *Journal of the American Chemical Society* 107 (1985) 6063-6069.
- [4] C.D. Gutsche, I. Alam, *Tetrahedron* 44 (1988) 4689-4694.
- [5] C.D. Gutsche, J.A. Levine, *Journal of the American Chemical Society* 104 (1982) 2652-2653.
- [6] C.D. Gutsche, K.C. Nam, *Journal of the American Chemical Society* 110 (1988) 6153-6162.
- [7] G.D. Andreetti, R. Ungaro, A. Pochini, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* (1979) 1005-1007.
- [8] S. Shinkai, Y. Shirahama, T. Tsubaki, O. Manabe, *Journal of the American Chemical Society* 111 (1989) 5477-5478.
- [9] A.F. Danil de Namor, R.M. Cleverley, M.L. Zapata-Ormachea, *Chemical Reviews* 98 (1998) 2495-2526.
- [10] L. J. Barbour, G. William Orr, J. L. Atwood, *Chemical Communications* (1997) 1439-1440.
- [11] A.I. Konovalov, I.S. Antipin, *Mendeleev Communications* 18 229-237.

- [12] I.I. Stoikov, O.A. Omran, S.E. Solovieva, S.K. Latypov, K.M. Enikeev, A.T. Gubaidullin, I.S. Antipin, A.I. Konovalov, *Tetrahedron* 59 (2003) 1469-1476.
- [13] R.-G. Lin, L.-S. Long, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, *Crystal Growth & Design* 8 (2008) 791-794.
- [14] K.Y. Ohto, M.; Inoue, K.; Yamamoto, T.; Goto, M.; Nakashio, F.; Shinkai, S.; Nagasaki, T., *Analytical Sciences* 11 (1995) 893.
- [15] W. Sliva, *Croatica Chemica Acta* 75 (2002) 131.
- [16] A. F. Danil de Namor, R. G. Hutcherson, F. J. Sueros Velarde, A. Alvarez-Larena, J. L. Brioso, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1* (1998) 2933-2938.
- [17] F.J. Steemers, W. Verboom, D.N. Reinhoudt, E.B. van der Tol, J.W. Verhoeven, *Journal of the American Chemical Society* 117 (1995) 9408-9414.
- [18] D.M. Rudkevich, W. Verboom, E. van der Tol, C.J. van Staveren, F.M. Kaspersen, J.W. Verhoeven, D.N. Reinhoudt, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* (1995) 131-134.
- [19] B.M. Furphy, J.M. Harrowfield, D.L. Kepert, B.W. Skelton, A.H. White, F.R. Wilner, *Inorganic Chemistry* 26 (1987) 4231-4236.
- [20] N. Sabbatini, M. Guardigli, A. Mecati, V. Balzani, R. Ungaro, E. Ghidini, A. Casnati, A. Pochini, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* (1990) 878-879.
- [21] L. J. Charbonniere, C. Balsiger, K. J. Schenk, J.-C. G. Bunzli, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* 0 (1998) 505-510.

- [22] J.C.G. Bunzli, P. Froidevaux, J.M. Harrowfield, *Inorganic Chemistry* 32 (1993) 3306-3311.
- [23] J.-C.G. Bünzli, F. Ihringer, *Inorganica Chimica Acta* 246 (1996) 195-205.
- [24] A.F. Danil de Namor, K. Baron, S. Chahine, O. Jafou, *The Journal of Physical Chemistry A* 108 (2004) 1082-1089.
- [25] G.A. Hebbink, S.I. Klink, P.G.B. Oude Alink, F.C.J.M. van Veggel, *Inorganica Chimica Acta* 317 (2001) 114-120.
- [26] V.-M. Mikkala, M. Helenius, I. Hemmilä, J. Kankare, H. Takalo, *Helvetica Chimica Acta* 76 (1993) 1361-1378.
- [27] F. Perret, A.N. Lazar, A.W. Coleman, *Chemical Communications* (2006) 2425-2438.
- [28] F. Arnaud-Neu, G. Barrett, S. Cremin, M. Deasy, G. Ferguson, S.J. Harris, A.J. Lough, L. Guerra, M.A. McKerverey, Schwinghyphen, M.J. Weill, P. Schwinte, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* (1992) 1119-1125.
- [29] L.-L. Liu, Z.-G. Ren, L.-W. Zhu, H.-F. Wang, W.-Y. Yan, J.-P. Lang, *Crystal Growth & Design* 11 (2011) 3479-3488.
- [30] X.-M. Lin, H.-C. Fang, Z.-Y. Zhou, L. Chen, J.-W. Zhao, S.-Z. Zhu, Y.-P. Cai, *CrystEngComm* 11 (2009) 847-854.
- [31] S. Tanase, M.C. Mittelmeijer-Hazeleger, G. Rothenberg, C. Mathoniere, V. Jubera, J.M.M. Smits, R. de Gelder, *Journal of Materials Chemistry* 21 (2011) 15544-15551.

- [32] K. Binnemans, K. Van Herck, C. Görller-Walrand, *Chemical Physics Letters* 266 (1997) 297-302.
- [33] S.I. Klink, L. Grave, D.N. Reinhoudt, F.C.J.M. van Veggel, M.H.V. Werts, F.A.J. Geurts, J.W. Hofstraat, *The Journal of Physical Chemistry A* 104 (2000) 5457-5468.
- [34] G.F. de Sá, O.L. Malta, C. de Mello Donegá, A.M. Simas, R.L. Longo, P.A. Santa-Cruz, E.F. da Silva Jr, *Coordination Chemistry Reviews* 196 (2000) 165-195.
- [35] D. Parker, J.A.G. Williams, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* (1996) 3613-3628.
- [36] W.D. Horrocks, D.R. Sudnick, *Accounts of Chemical Research* 14 (1981) 384-392.
- [37] S. Sato, M. Wada, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 43 (1970) 1955-1962.
- [38] H.-j. Zhang, B. Yan, S.-b. Wang, J.-z. Ni, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 109 (1997) 223-228.
- [39] D.L. Dexter, *The Journal of Chemical Physics* 21 (1953) 836-850.
- [40] T.D. Brown, T.M. Shepherd, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* 0 (1973) 336-341.
- [41] B. Yan, Q.-M. Wang, D.-J. Ma, *Inorganic Chemistry* 48 (2009) 36-44.
- [42] B. Yan, Q.-M. Wang, D.-J. Ma, *Inorganic Chemistry* 48 (2008) 36-44.

[43] N. Sabbatini, M. Guardigli, A. Mecati, V. Balzani, R. Ungaro, E. Ghidini, A. Casnati, A. Pochini, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* 0 (1990) 878-879.

CAPÍTULO 6

INSTRUMENTAL

E ANEXOS

6.1. Instrumental

6.1.1 Análise Elementar: As análises elementares de C, H e N dos materiais obtidos foram realizadas num equipamento CHNS-O Analyser Flash (112 Séries EA Thermo Finningan).

6.1.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho: Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos em pastilhas de KBr com resolução de 4 cm^{-1} , na região de 4000 a 400 cm^{-1} num espectrômetro Bruker, modelo IF66.

6.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura: Para a obtenção das imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura foi utilizado um equipamento Shimadzu SS-550 com filamento de tungstênio acoplado com EDS, trabalhando a 15 kV. As imagens foram coletadas em suporte de alumínio revestido com fita de carbono.

6.1.4 Espectroscopia de Luminescência: Os espectros de excitação e emissão foram obtidos no laboratório de espectroscopia de terras-raras do Departamento de Química Fundamental da UFPE. Para os compostos com Nd^{3+} e Yb^{3+} , as medidas foram realizadas na Universidade de Aveiro – Portugal.

Para as medidas dos espectros de excitação e emissão foram usados os seguintes equipamentos:

a) um ISS K2 Multifrequency Phase Fluorometer, usando uma fenda de 0,5 mm, equipado com uma lâmpada de xenônio de 150W

b) um espectrômetro Jobin Yvon Ramanor U 1000 modelo H-10, com uma lâmpada de xenônio (150 W) para fazer a excitação, equipado com monocromador duplo. A emissão foi detectada por uma fotomultiplicadora RCA C-31034-02 refrigerada por um sistema Peltier. O registro e o processamento dos sinais foram feitos por meio de uma interface Spectralink ligada a um computador.

c) um espectrofluorímetro Horiba-Jobin Yvon Fluorolog-3 com dupla excitação usando uma lâmpada de xenônio de 450W. Os espectros foram obtidos com uma fenda de 5 nm na excitação e 2 nm, com um tempo de 100ms de aquisição. Foi acoplado ao fluorímetro um criostato modelo HC-4E1 Simitomo que usa gás hélio como sistema criogênico, refrigerado a água.

d) um espectrofluorímetro Horiba-Jobin Yvon Fluorolog-3 com dupla excitação usando uma lâmpada de xenônio de 450W e monocromador de emissão 320 TRIAX, acoplado com a uma fotomultiplicadora Hamamatsu H9170, usando um front face para aquisição. Os espectros foram corrigidos usando um detector fotodiodo como referência.

Os espectros foram obtidos com as amostras no estado sólido e realizados à temperatura ambiente.

6.1.5 Difração de Raios-X de monocristal: Os monocristais foram manualmente montados sobre um Hampton Research CryoLoops usando o óleo perfluoropolieter FOMBLIN Y (Aldrich), com auxílio de um estereomicroscópio Stemi 2000 equipado com lentes Carl Zeiss. Os dados

foram coletados num equipamento Bruker X8 Kappa com detector de área (CCD) APEX II (Mo K_{α} monocromado, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), controlado com o pacote de software APEX-2 e equipado com criostato Oxford Cryosystems Series 70. As imagens foram processadas usando o SAINT+ e os dados foram corrigidos para absorção pelo método semi-empírico implementado no SADABS. As estruturas foram resolvidas usando o algoritmo de Patterson implementado no SHELXS-97, que possibilitou identificar os centros metálicos. Todos os outros átomos, exceto os átomos de hidrogênio, foram localizados via mapas.

6.1.6 Difração de raios-x de pó: os difratogramas de raios-x de pó foram coletados num difratômetro Bruker D8 Advance com radiação K_{α} Cu ($1,54 \text{ \AA}$) operando a 40 KV e 40 mA num faixa de 2θ de $5 - 60^{\circ}$.

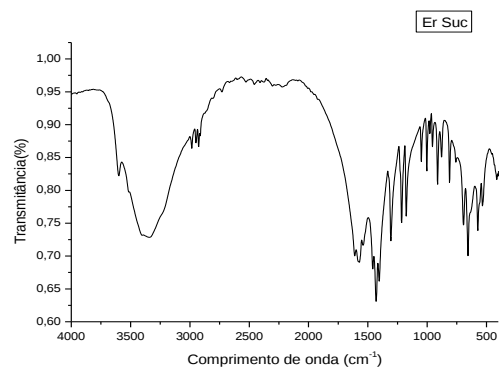
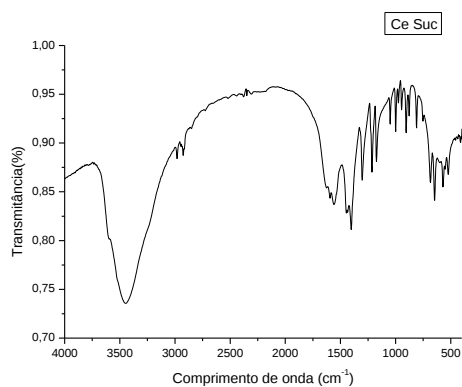
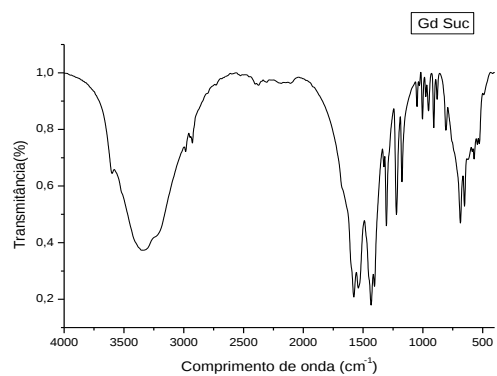
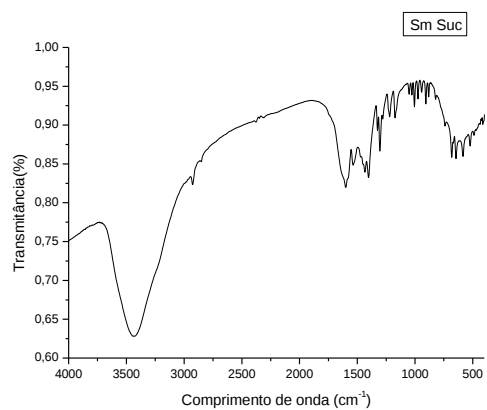
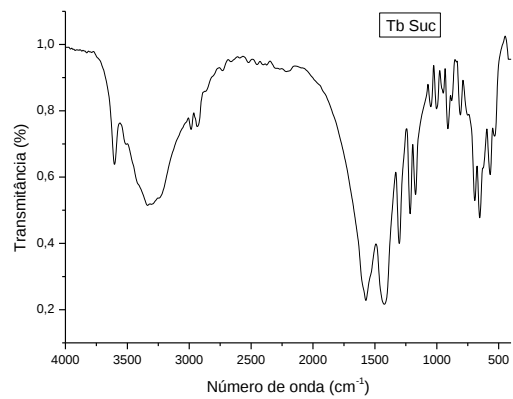
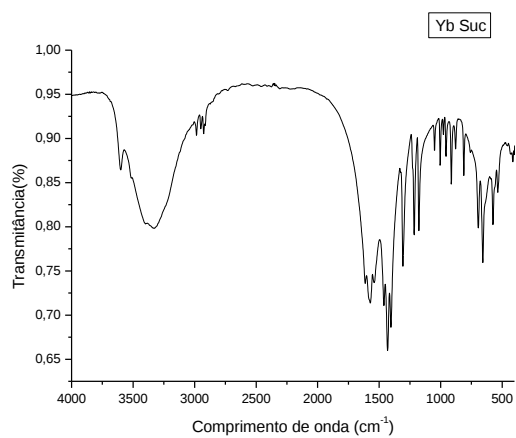
6.1.7 Espectrometria de MALDI-TOF: para as análises de MALDI-TOF foi utilizado um Espectrômetro de Massa MALDI-TOF/TOF Autoflex III, equipado com Laser: Nd:YAG de 355 nm, 100 Hz e voltagem de aceleração de 19 kV. O instrumento é equipado com uma placa MALDI: MTP 384 Ground Steel. A aquisição foi feita em modo refletido positivo numa faixa de detecção de 500 a 4480 Da. A amostra foi diluída em clorofórmio e análise realizada por injeção direta.

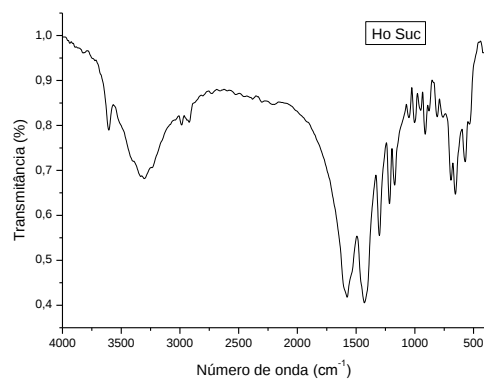
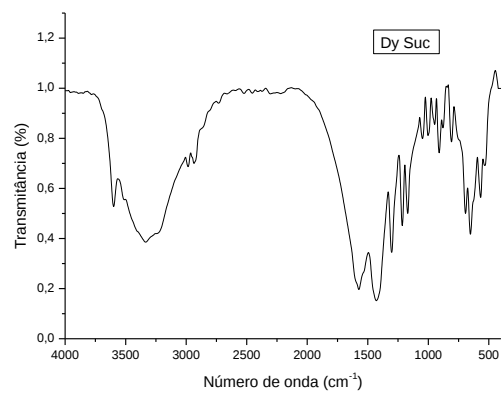
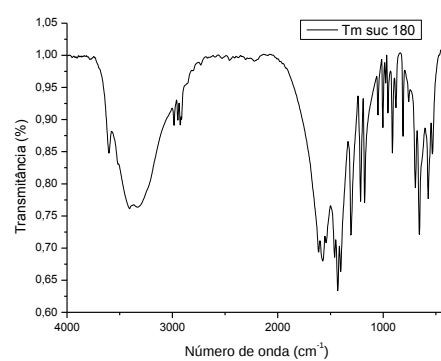
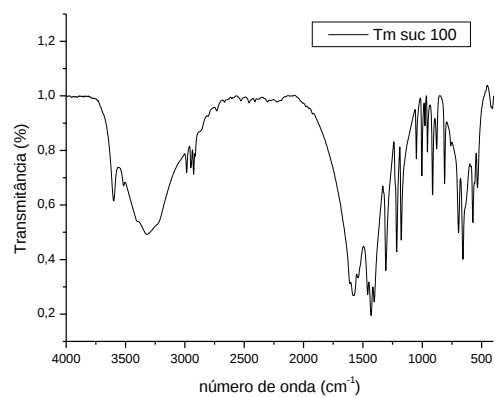
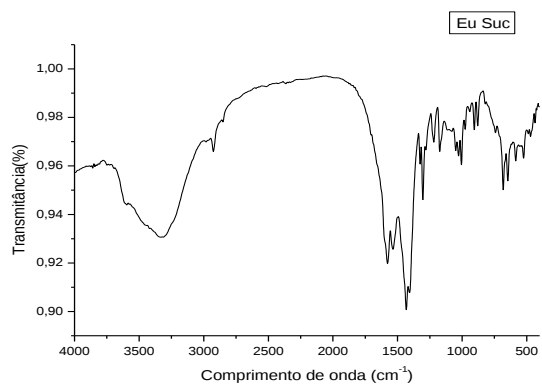
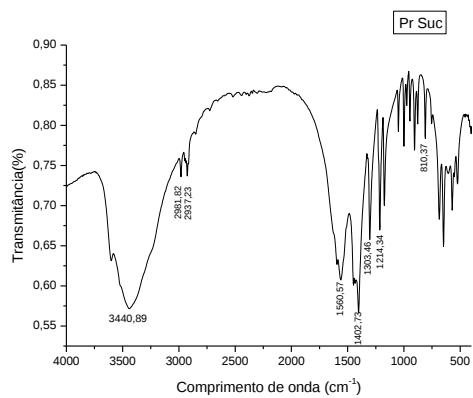
6.1.8 Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e ^{13}C : os espectros de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio e Carbono-13 foram obtidos num equipamento Varian Unity Plus 300 MHz, sendo utilizado CDCl_3 como solvente. Também foi utilizado um espectrômetro Varian UNMRS 400 MHz.

6.2 Cromatografia em Coluna.

Uma coluna de vidro, adaptada com torneira de teflon foi utilizada para as separações cromatográficas. Sílica gel 60 foi utilizada como fase estacionária e o sistema eluente foi utilizado de acordo com um gradiente de polaridade. A coluna foi acompanhada por cromatografia em camada delgada (CCD), utilizando-se placas de alumina neutra da marca Merck. Iodo ressublimado e luz ultravioleta foram utilizados como agentes reveladores.

ANEXO 1





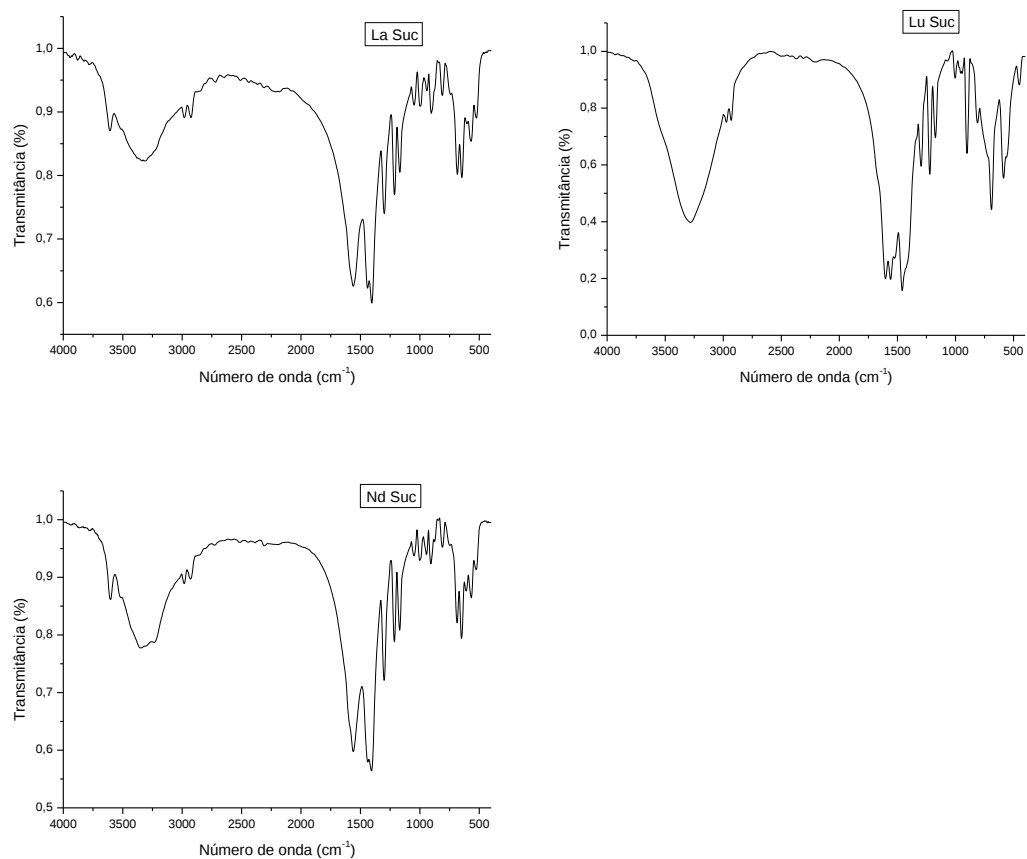
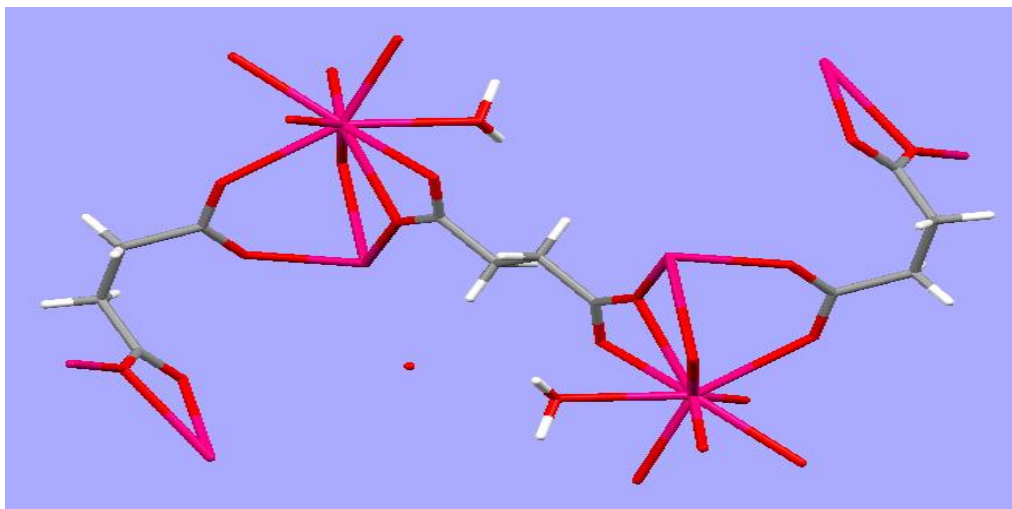
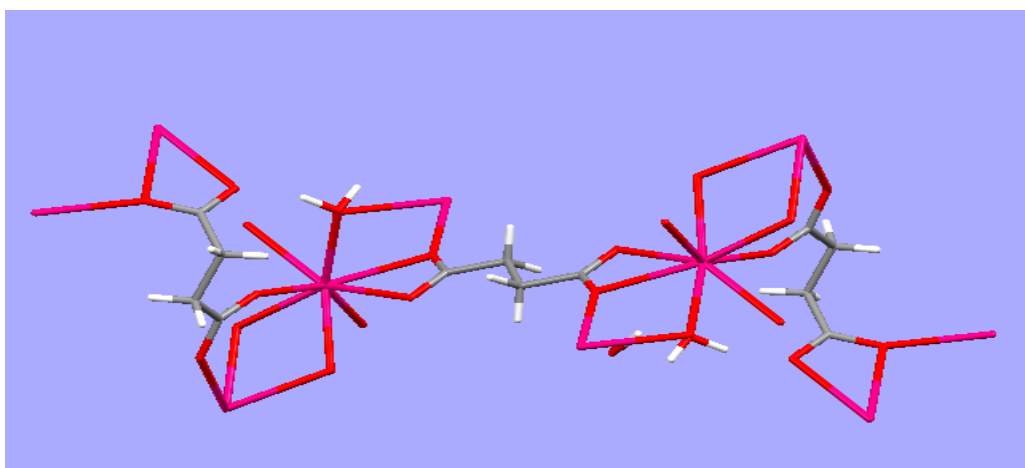


Figura A1.1: Espectros na Região do Infravermelho das MOFs Ln³⁺/Suc [Ln = La³⁺, Ce³⁺, Nd³⁺, Eu³⁺, Tb³⁺, Gd³⁺, Ho³⁺, Dy³⁺, Er³⁺, Sm³⁺, Yb³⁺, Pr³⁺, Tm³⁺ e Lu³⁺. Monoclínico - Experimental.

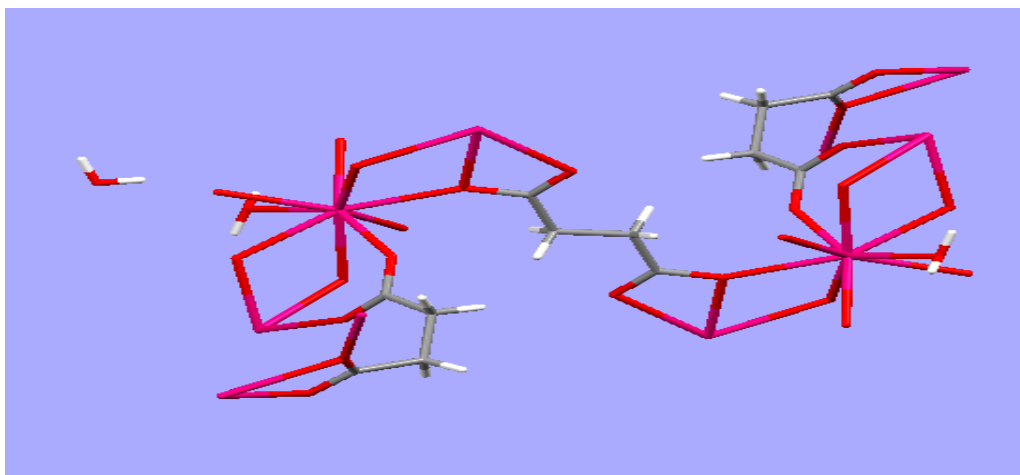
Estruturas MOFs Ln^{3+} com Ácido Succínico – Sistemas Monoclínicos.



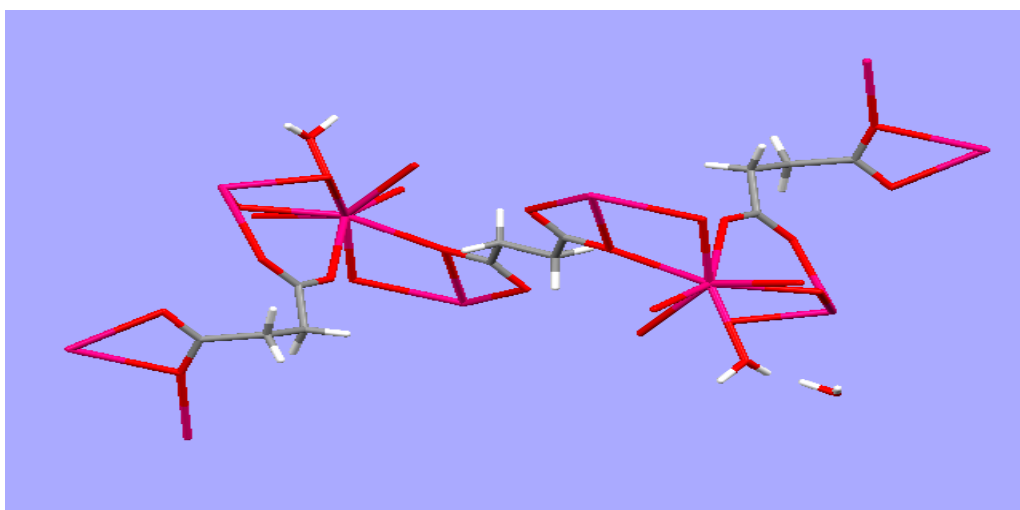
La – Ref. 46



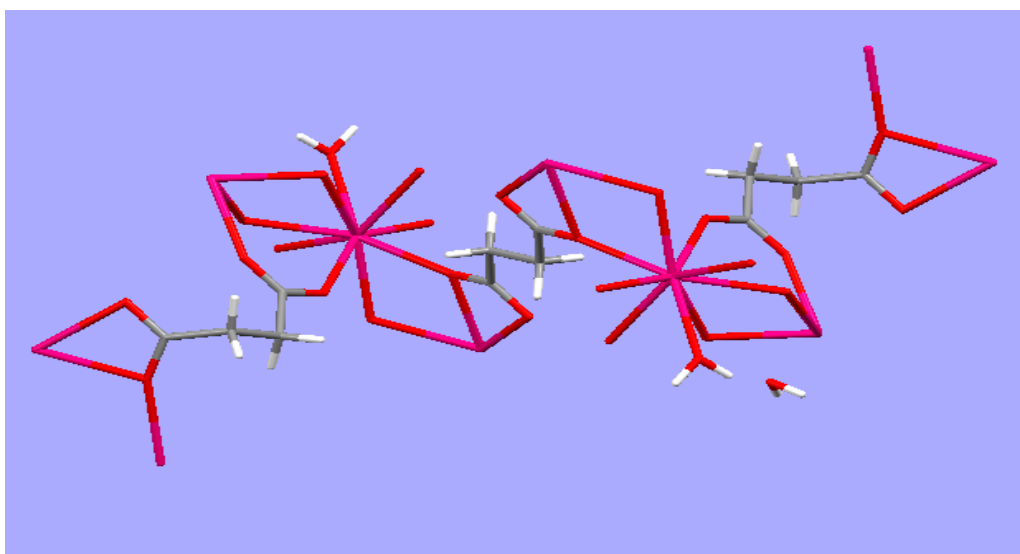
Ce – Resultado Publicado.



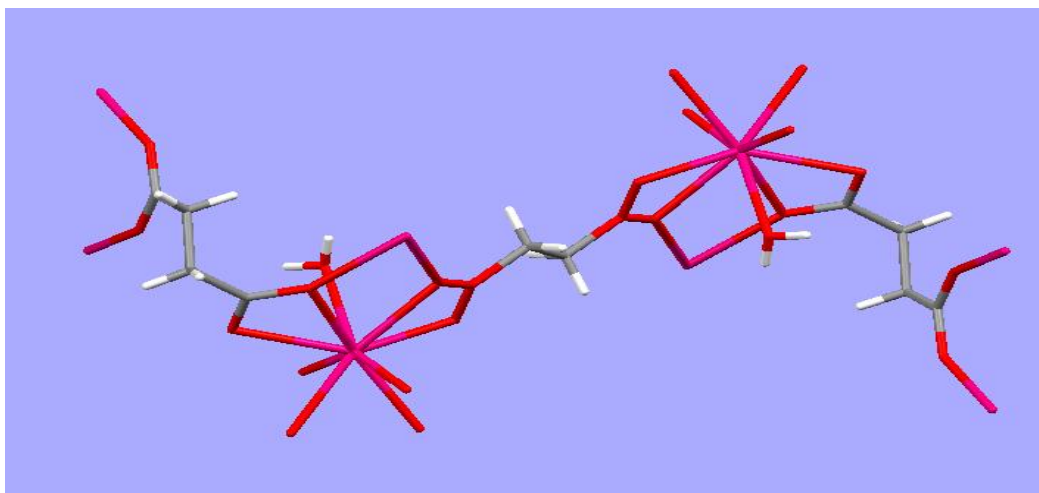
Pr – Ref. 52



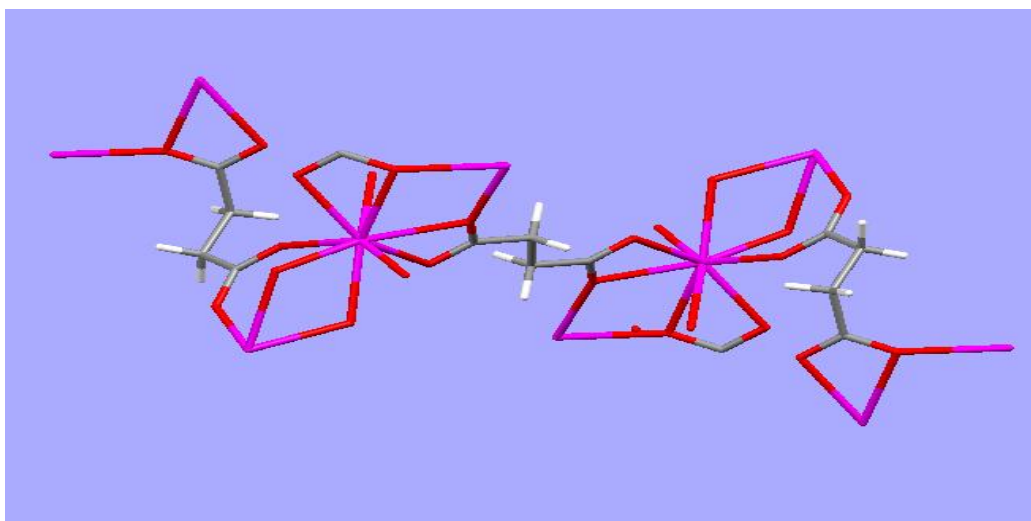
Nd – Ref. 49



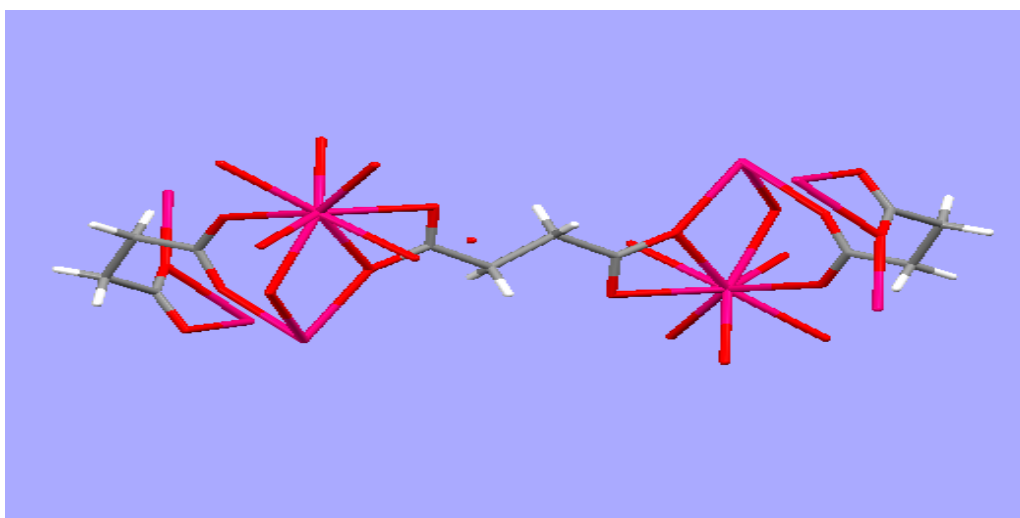
Sm – Ref. 49



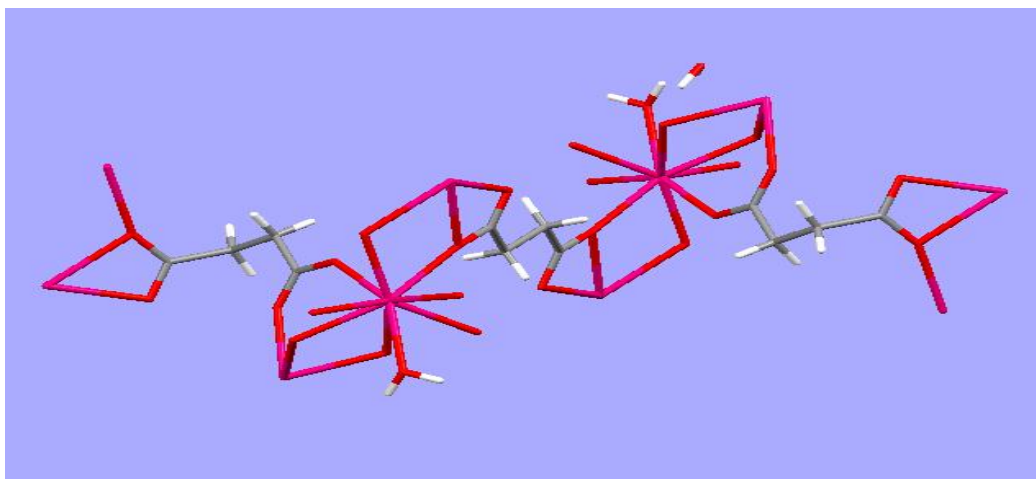
Eu- Ref. 49



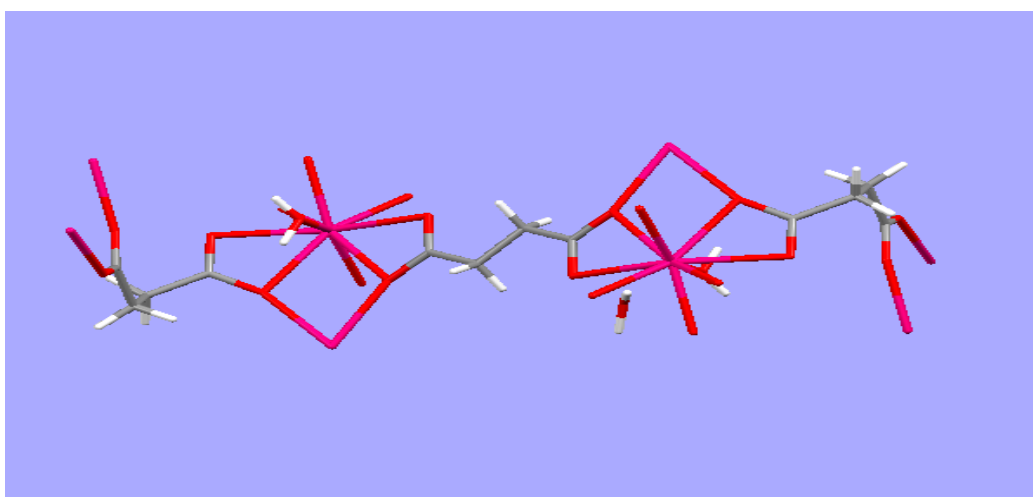
Gd – Ref. 51



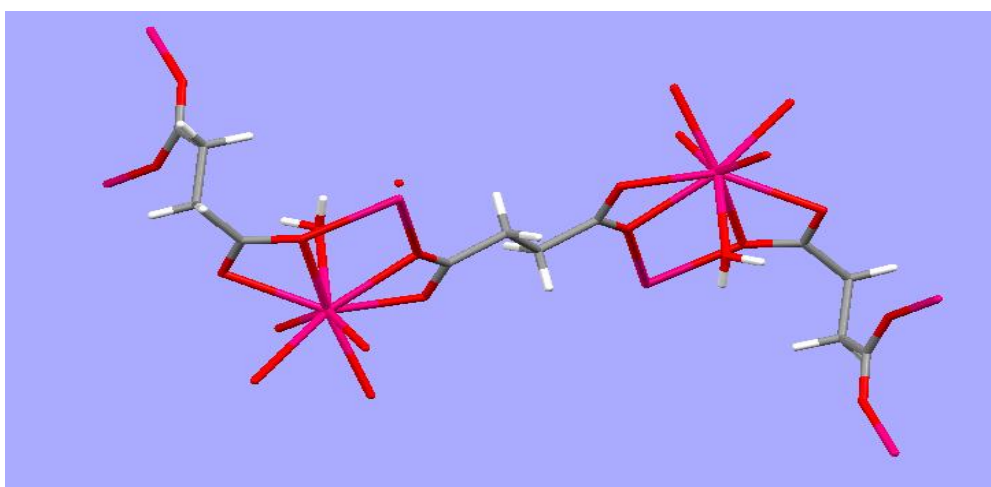
Tb – Ref. 48



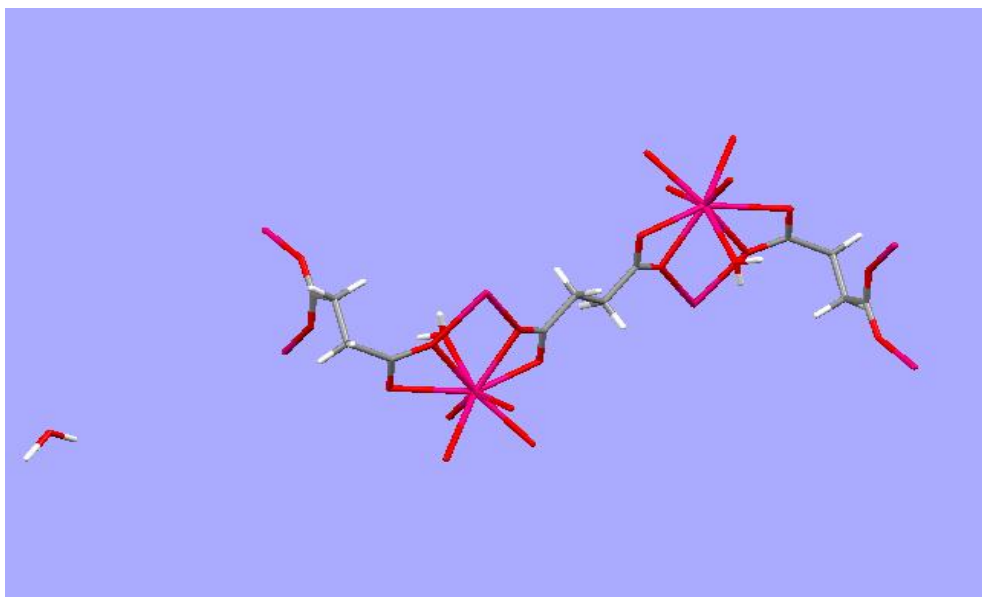
Dy – Ref. 49



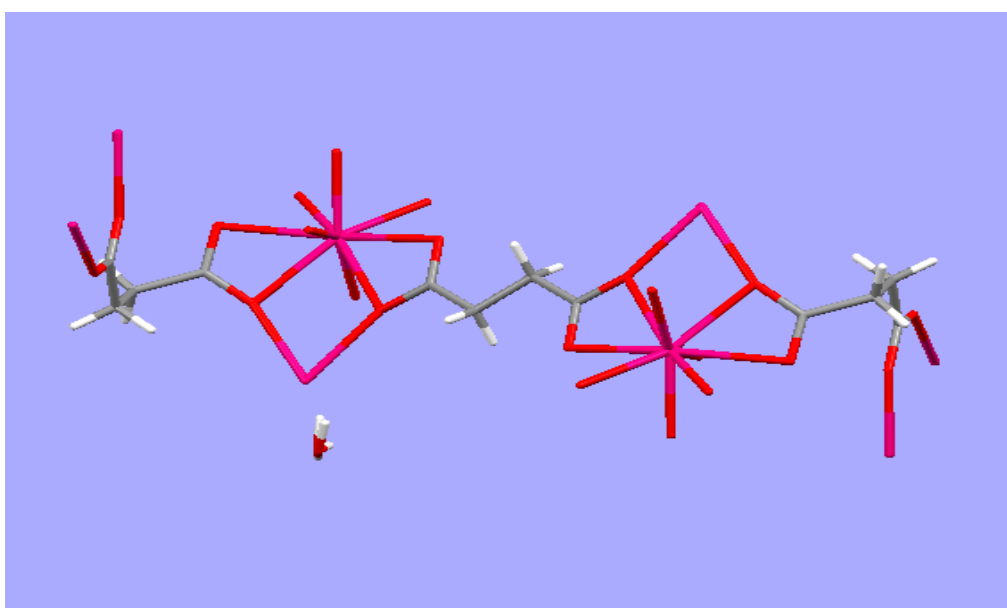
Ho – Ref. 53



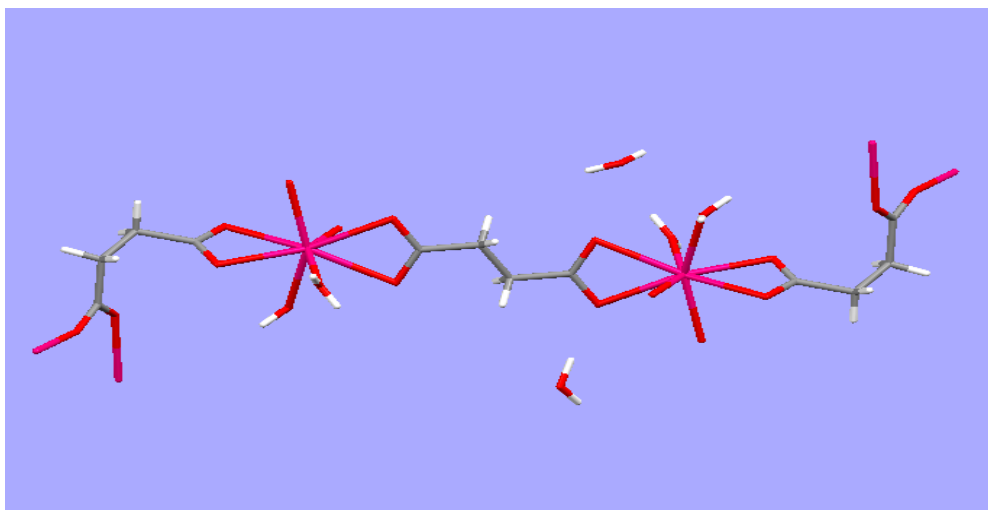
Er – Ref. 47



Tm (180) – Ref. 55



Yb – Monoclínico – Resultado Publicado.

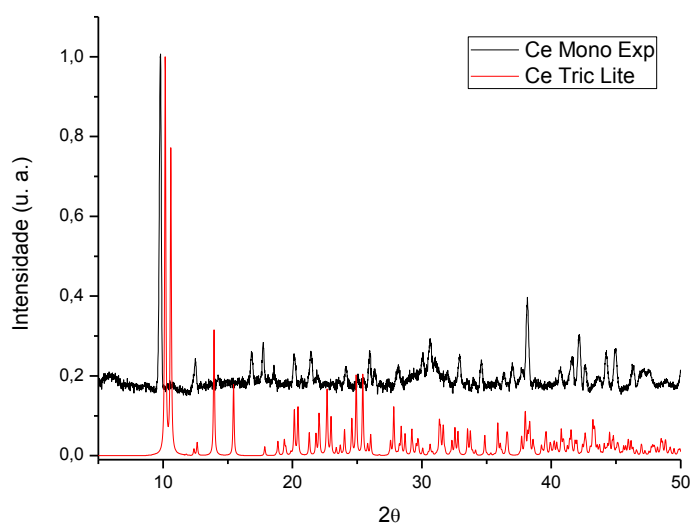


Lu – A ser analisado.

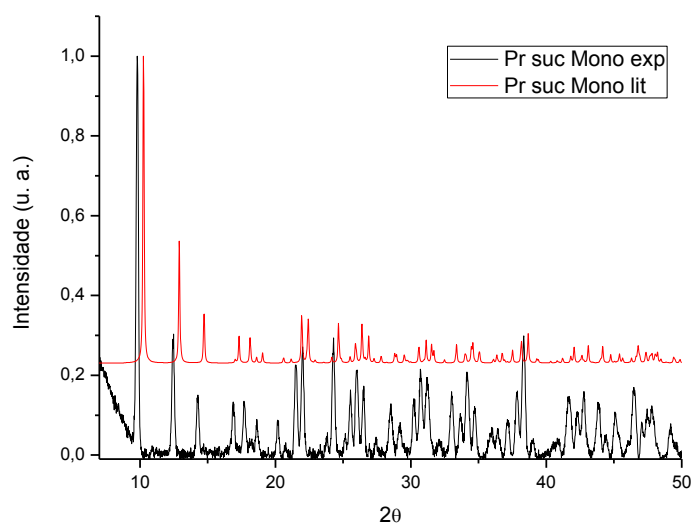
Figura A1.2: Unidades Assimétricas das MOFs Ln³⁺/Suc [Ln = La³⁺, Ce³⁺, Nd³⁺, Eu³⁺, Tb³⁺, Gd³⁺, Ho³⁺, Dy³⁺, Er³⁺, Sm³⁺, Yb³⁺, Pr³⁺, Tm³⁺ e Lu³⁺]. Monoclínico.

Difratogramas MOFs Ln/Succínico

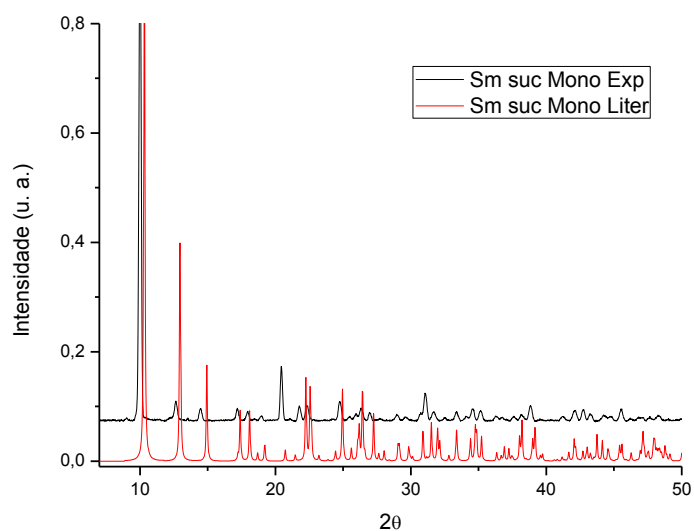
Literatura – Experimental



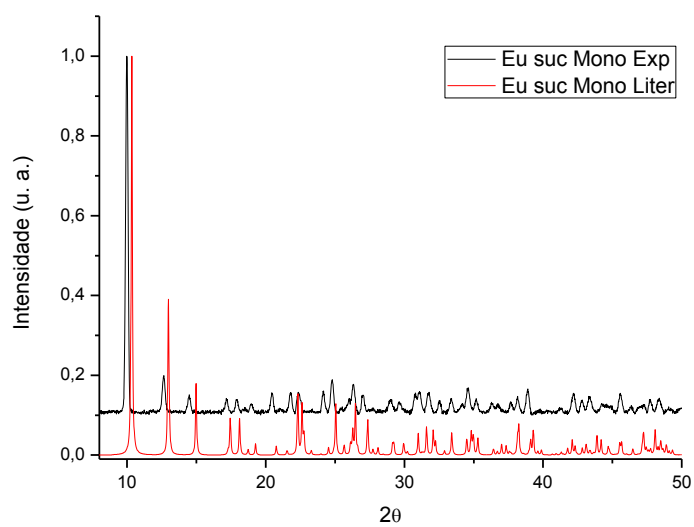
MOF Cério/succínico – Literatura: triclinico – Experimental: monoclinico



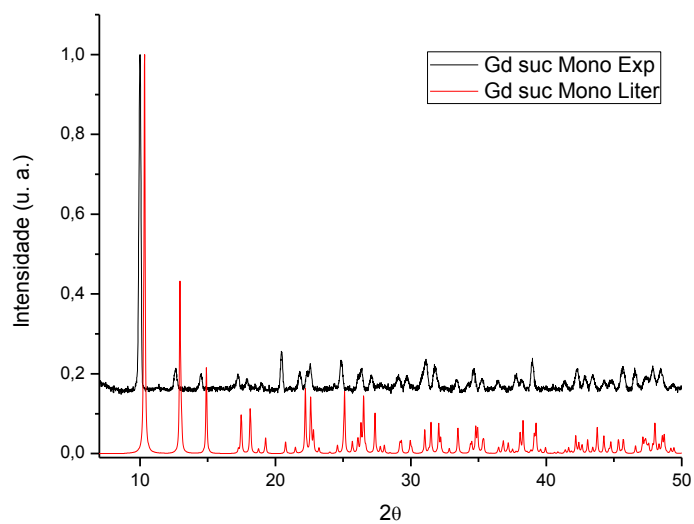
MOF Praseodímio/succínico- Literatura: monoclinico – Experimental: monoclinico



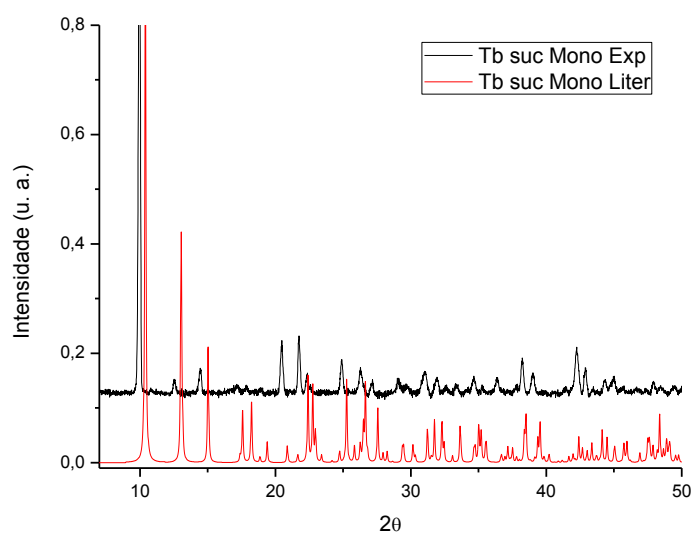
MOF Samário/succínico- Literatura: monoclinico – Experimental: monoclinico



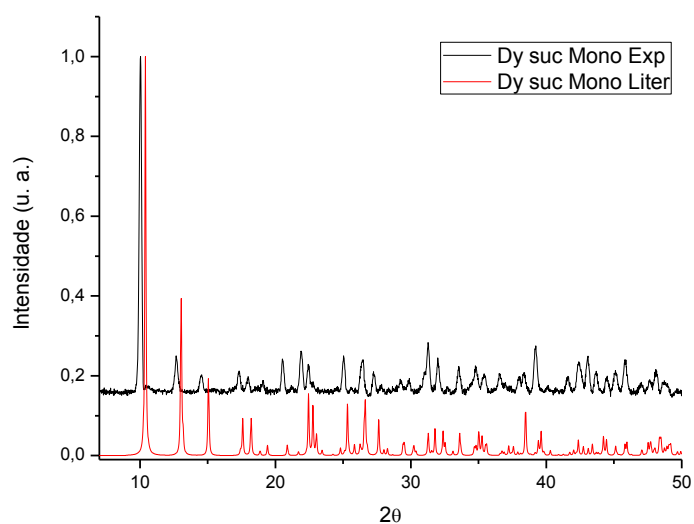
MOF Európio/succínico- Literatura: monoclinico – Experimental: monoclinico



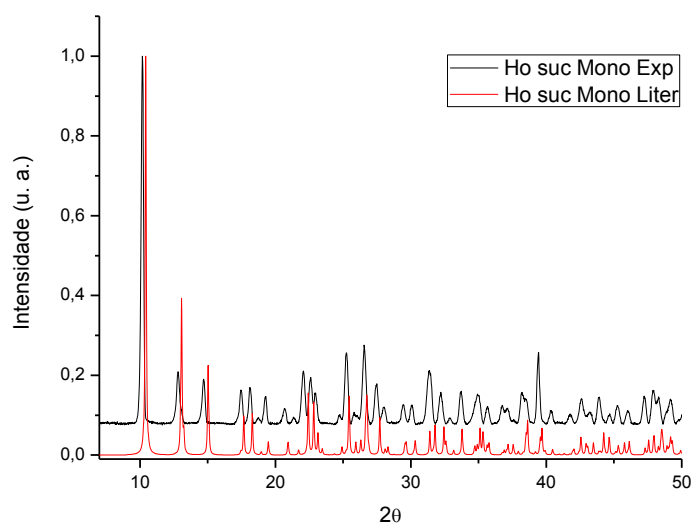
MOF Gadolínio/succínico- Literatura: monoclinico – Experimental: monoclinico



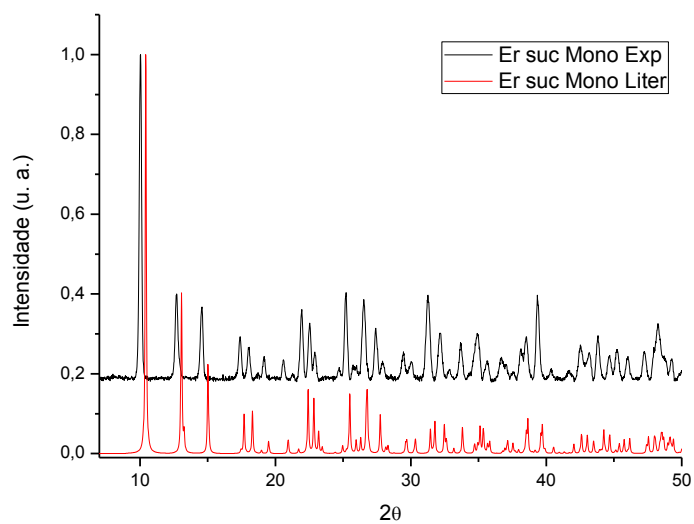
MOF Térbio/succínico- Literatura: monoclinico – Experimental: monoclinico



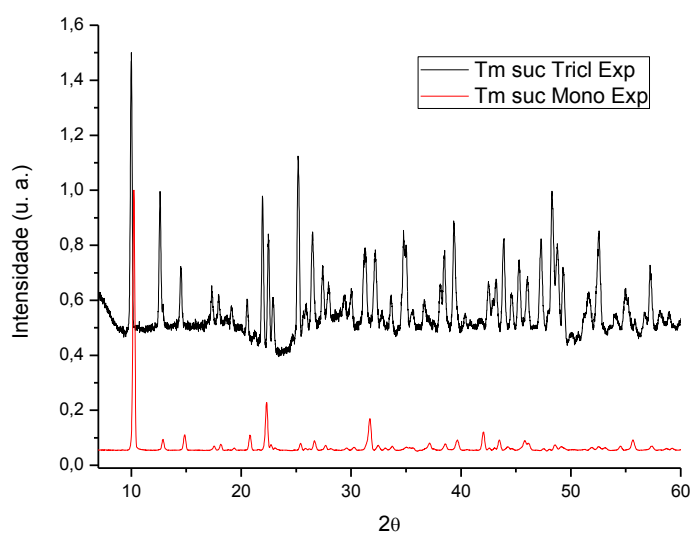
MOF Disprósio/succínico- Literatura: monoclinico – Experimental: monoclinico.



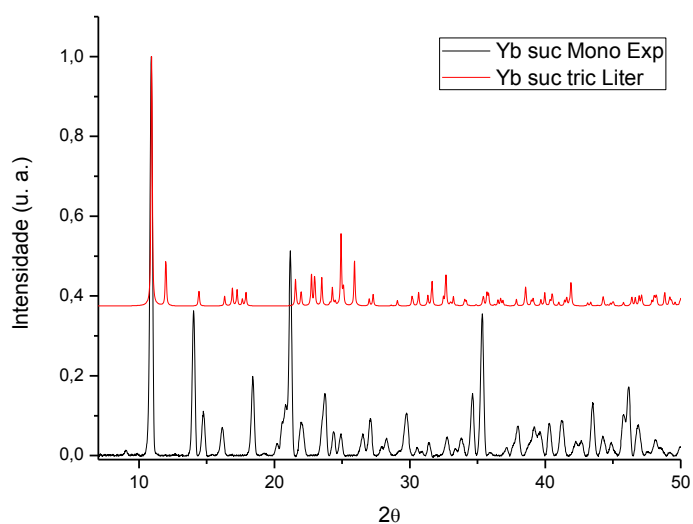
MOF Hólmio/succínico- Literatura: monoclinico – Experimental: monoclinico.



MOF Érbio/succínico- Literatura: monoclinico – Experimental: monoclinico.



MOF Túlio/succínico- Experimental: Triclínico – Experimental: monoclínico.



MOF Itérbio/succínico- Literatura: Triclínico – Experimental: monoclínico.

Figura A1.3: Difrátogramas Plotados das MOFs $\text{Ln}^{3+}/\text{Suc}$, experimental/literatura.

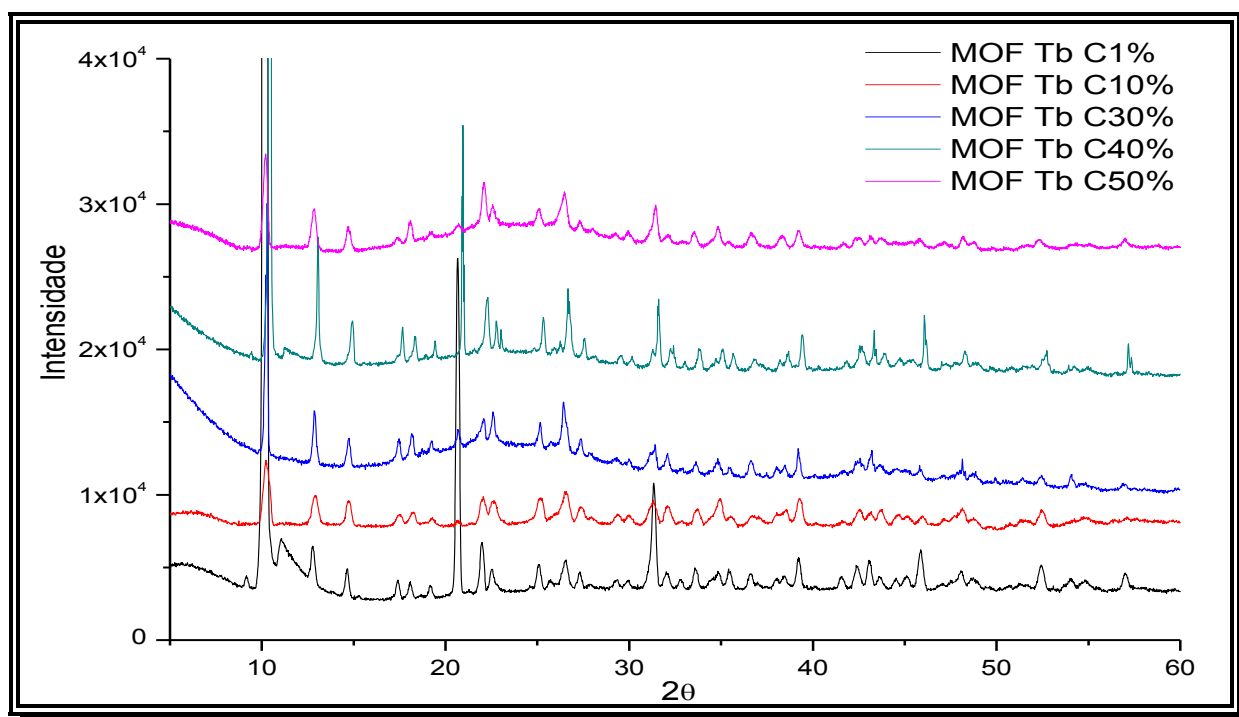


Figura A1.4: Difratomogramas Plotados dos Compósitos com 1, 10, 30, 40 e 50% de carvão ativado.

ANEXO 2

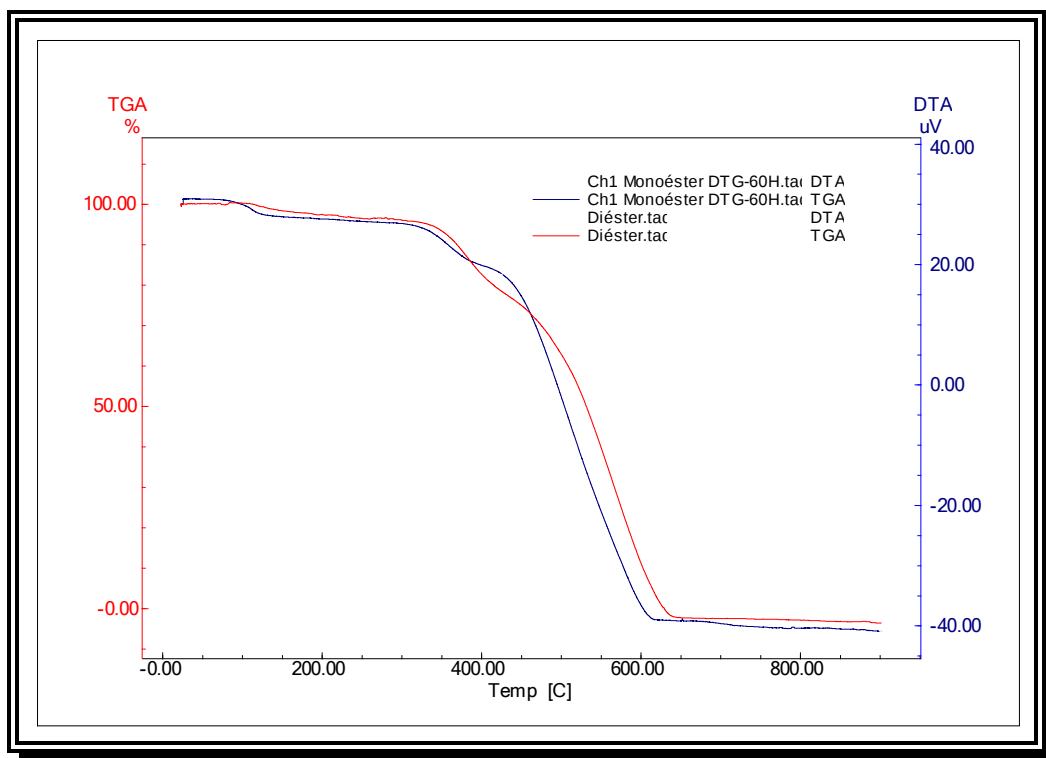


Figura A2.1: Termogramas do Monoéster e do Diéster derivados do C_{60} .

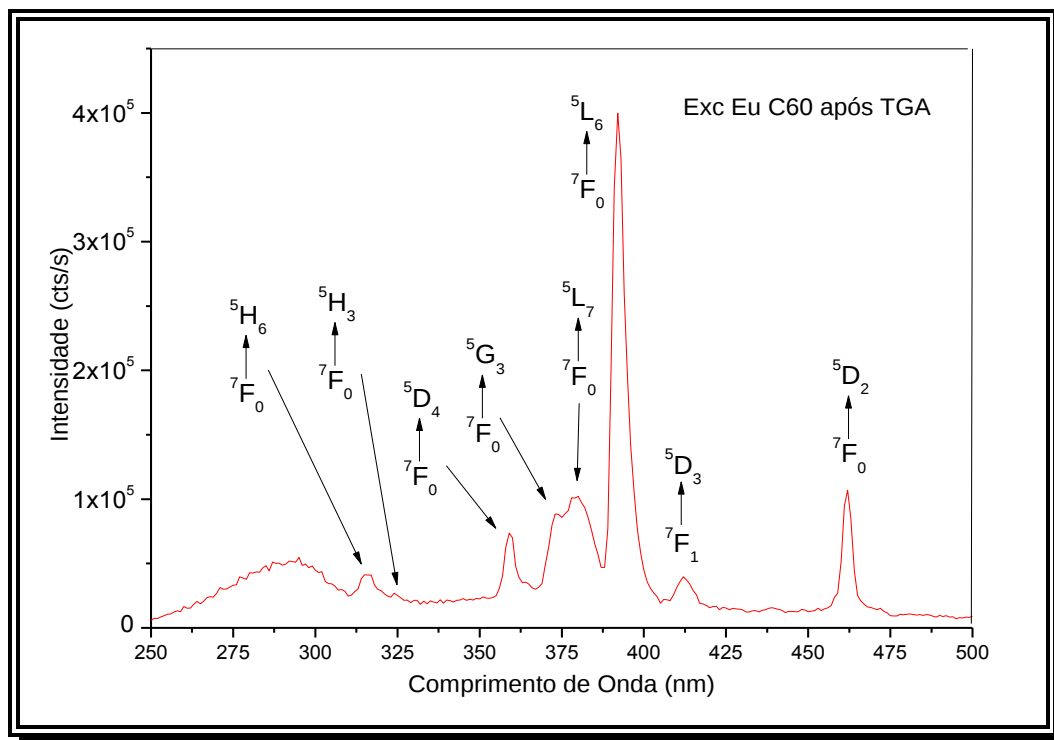


Figura A 2.2: Espectro de Excitação do Resíduo da Termogravimetria com $\lambda_{\text{emis}} = 616 \text{ nm}$, obtido da amostra no estado sólido a temperatura ambiente.

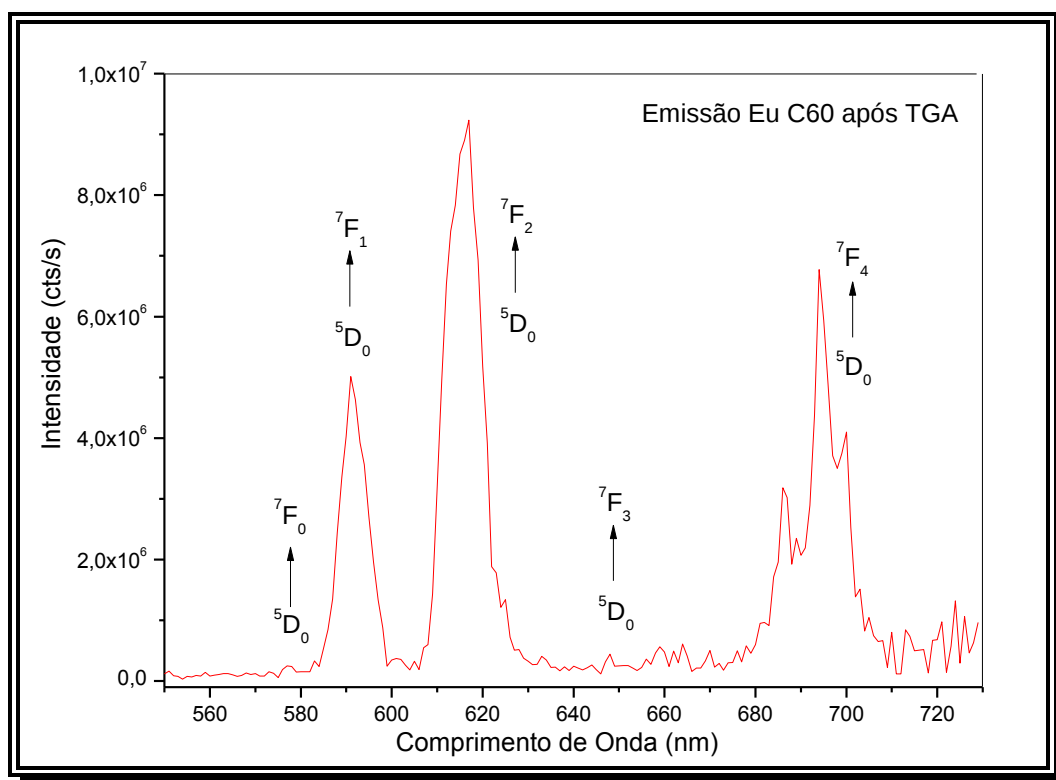


Figura A 2.3: Espectro de Emissão do Resíduo da Termogravimetria com $\lambda_{exc} = 395$ nm, obtido da amostra no estado sólido a temperatura ambiente.

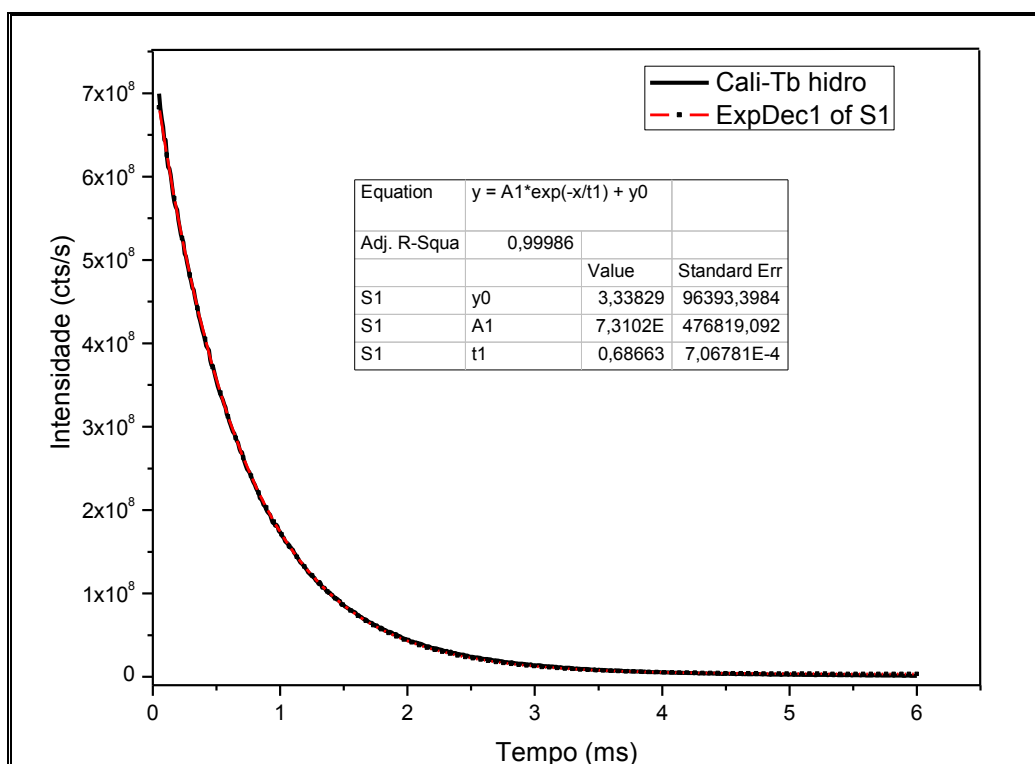


Figura A2.4: Decaimento exponencial do tempo de vida de (4.2).

Ensaaios Biológicos - Experimental

Os animais foram alojados por 40 dias com dieta específica, mas livre de suplemento de antibióticos, água *ad libitum* e luz em ciclos de 12x12 horas na relação claro/escuro. Os animais foram anestesiados com uma combinação de cloridrato de xilazina 2% (10 mg/kg) e cloridrato de ketamina 10% (60 mg/kg) com injeção intramuscular¹.

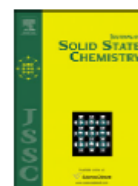
Depois da confirmação do estado de anestesia, foi feita uma incisão na região ventral na altura da linha Alba em que foi exposta a porção ileal do trato gastroentérico do animal. Em seguida uma porção do tecido ileal foi removida e feita uma canulação ileal com um tubo de vidro e com um banho contínuo com uma solução Ringer a 10 °C em pH 7,4. A alça retirada foi submetida a uma lavagem com uma solução isotônica e a membrana serosa foi retirada. Em seguida o tecido ileal foi removido e dividido em diversos compartimentos de 4 cm de comprimento cada, formando as bolsas; foram cheias com 3 mL com solução salina a 0,9% e submergidos em contêineres individuais contendo 10 mL de Ringer glicosado (5%), em pH 7,4 a 37 °C. Ao final, formaram-se oito grupos de bolsas, tendo sete deles recebido igualmente 0,1 mL dos substratos adsorventes diluídos numa solução salina a 0,9% e pH 7,4 (carvão ativado, MOF com Tb e os compósitos a 1, 10, 30, 40 e 50%), a uma concentração de 0,1 mg/mL. No oitavo grupo, usado como controle, as bolsas receberam 0,1 mL de solução salina a 0,9%. Após esses passos, todas as bolsas de todos os grupos receberam 0,1 mL de aldicarb numa concentração de 0,2 mg/mL e 0,1 mL de sulfato de atropina na concentração de 1 mg/mL. Todas as bolsas durante os bioensaios foram submetidas a procedimentos de aeração convencionais. Testes similares foram conduzidos

variando o potencial hidrogeniônico do interior das bolsas do tecido ileal, por meio de soluções de 0,1 M de NaOH e 0,1 M de HCl. Logo após os procedimentos, os animais anestesiados foram sacrificados.

A cada intervalo de tempo (0, 10, 30, 60 e 120 minutos) o conteúdo externo de cada preparação das bolsas do tecido ileal era retirado (500 µL) e a leitura feita espectrofotometricamente^{2, 3}. Ao final dos experimentos, os dados foram adequadamente tabulados e os resultados dos bioensaios foram expressos pela média e desvio padrão.

Referências – Ensaios Biológicos

1. Hall, L. W.; Clarke, K. W.; Trim, C. M., *Veterinary Anesthesia*. Saunders: London, 2001, 739-761.
2. Jimenez, G. C. Estudos da atividade do sobrenadante macrófagos estimulados com microcistina-LR na secreção intestinal na mucosa ileal de coelhos in vitro. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2003.
3. Duval-Araujo, I.; Leite, A. S.; Diniz, G. V.; Silva, A. A.; Okawa, R. Y.; Queiroz, D. M. d. M.; Petroianu, A., Bacterial colonization of the ileum in rats with obstructive jaundice. *Brazilian Journal of Microbiology* **2007**, 38, 406-408.



Effect of temperature on formation of two new lanthanide metal-organic frameworks: Synthesis, characterization and theoretical studies of Tm(III)-succinate

Carlos Alberto F. de Oliveira^a, Fausthon Fred da Silva^a, Ivani Malvestiti^a, Valéria Rodrigues dos S. Malta^b, José Diogo L. Dutra^c, Nivan B. da Costa Jr.^c, Ricardo O. Freire^c, Severino A. Júnior^{a,*}

^a Department of Fundamental Chemistry, UFPE, 50590-470 Recife, PE, Brazil

^b Institute of Chemistry and Biotechnology, UFAL, 57062-970 Maceió, AL, Brazil

^c Department of Chemistry, UFS, 49100-000 São Cristóvão, SE, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 9 May 2012

Received in revised form

7 August 2012

Accepted 12 August 2012

Available online 29 August 2012

Keywords:

Metal-organic frameworks

Succinates

Hydrothermal synthesis

Thulium

Sparkle

ABSTRACT

Two new metal-organic frameworks (MOFs) have been synthesized under different hydrothermal conditions and characterized by single-crystal X-ray diffraction, infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, scanning electron microscopy and elemental analysis. Compound 1, crystallized in space group *P*1̄ with the formula $[\text{Tm}_2(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (H_2L =succinic acid), has triclinic cell parameters of $a=7.61780(10)$, $b=10.58050(10)$, $c=12.71030(10)$, $\alpha=95.3130(10)$, $\beta=107.4370(10)$, $\gamma=111.0960(10)$ and a cell volume of $888.446(16) \text{ \AA}^3$. Compound 2, crystallized in space group *I*2/a with the same formula, is monoclinic, with cell parameters of $a=13.77020(10)$, $b=7.63170(10)$, $c=17.2410(2)$, $\beta=101.303(10)$ and a cell volume of $1776.72(3) \text{ \AA}^3$. The results of this work indicate that a flexible succinate ligand that provides several modes of coordination can lead to different conformations, depending on the temperature used in the reaction. In the theoretical part of this study, semiempirical quantum chemistry methods using AM1, PM3 and PM6 models are employed to predict the structure of MOFs, calculate the geometric and crystallographic parameters, and make comparisons with experimental data.

© 2012 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

Metal-organic frameworks (MOFs) are a promising class of porous materials with strategic applications in fields such as catalysis [1,2], gas adsorption [3], luminescent materials [4], non-linear optics [5,6] and others. These applications depend on the material's structure. Therefore, control of the synthesis parameters and ligand structures is considered important in the formation of new structures [7]. It is well known that the conditions of synthesis are crucial to obtain certain compounds. The most important factors susceptible to change in the rational design of metal-organic frameworks are the pH value, solvent type, and reaction time and temperature [8]. Varying the reaction temperature and time enables one to determine the existence of a thermodynamic or kinetic control of the formation of a specific phase. In this context, flexible ligands have been recognized for the different conformations they can assume in the formation of compounds [9].

In recent years, several researchers have used the hydrothermal route to prepare a variety of lanthanide ion compounds based on succinate ligands, such as $\text{Ln}=\text{Er}$ [10], Ce and Sm [11], Gd [4], Eu and Tb [12], Ho [7], Pr [13], Yb [1], and others [14]. Succinate ligands are particularly important because of their flexibility and various modes of coordination that usually favor the formation of 3D coordination networks. To the best of our knowledge, metal-organic frameworks with thulium ion and succinate ligands have so far not been investigated.

Narda et al. [7] reported that the reaction of lanthanide ions with succinate anions forms compounds that can be separated into groups according to the presence or absence of molecules of water of hydration and that, under hydrothermal conditions, the reaction of holmium ion with succinate ligand forms compounds that crystallize into monoclinic or triclinic systems.

In theoretical chemistry, the ability to predict geometries of thulium complexes is fundamental in the design of luminescent complexes, for which theoretical models such as Sparkle [15], as well as other lanthanides [16], have been used successfully.

In this paper, we describe the synthesis, crystal structures, theoretical studies and characterization of two different hybrid 3D frameworks based on thulium(III) ion and succinate ligand

* Corresponding author.

E-mail address: salvesjr@ufpe.br (S.A. Júnior).

prepared under hydrothermal conditions. Structural analyses indicated that type-1 compounds crystallize in the triclinic (space group $P\bar{1}$) and type-2 compounds in the monoclinic system (space group $I2/a$).

2. Materials and methods

2.1. Materials

High purity thulium chloride hexahydrate was purchased from Aldrich Chemical Co. Inc. and was used as received. All the other chemicals were of AR grade.

2.2. Synthesis

Initially, succinic acid (0.059 g, 0.5 mmol) was mixed with 10 mL of water in a Teflon-lined stainless steel reactor and the pH was adjusted to 5 with a sodium hydroxide solution, followed by the addition of $\text{TmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.1917 g, 0.5 mmol). The reactor was sealed and the mixture was heated to 100 °C and held at that temperature for four days. The reaction system was then allowed to cool gradually to room temperature, whereupon a small number of colorless block-shaped crystals of compound **1** were isolated. Yield, 0.0543 g (44.07%, based on ligand). Anal calcd (%) for **1**. C 19.45, H 2.43; found experimentally: C 19.69, H 2.44. Compound **2** was synthesized at 180 °C by the same procedure as that adopted for compound (**1**), and colorless needle-like crystals were isolated. Yield, 0.0800 g (64.94% based on ligand). Anal calcd (%) for **2**. C 19.45, H 2.43; found experimentally: C 19.66, H 2.37.

2.3. Structural refinement

Single crystals of compounds **1** and **2** were selected for X-ray diffraction analysis. Intensity data were collected at room temperature ($T=298$ K) using an Enraf Nonius Kappa CCD diffractometer equipped with a detector, using $\text{MoK}\alpha$ monochromatic radiation ($\lambda=0.71073$ Å). The crystal structures were identified by direct methods and were refined anisotropically with full matrix least squares on F^2 , using the SHELX-97 program. H atoms

attached to C atoms were located stereochemically and refined with fixed bond lengths and angles, each riding on a carrier atom, with an isotropic displacement parameter equivalent to 1.2 times (for all H atoms) the value of the equivalent isotropic displacement parameter of atoms to which they were bound. Absorption was found to have a significant effect on both compounds, so absorption corrections were applied [17]. The final model shows a discrepancy of 0.0202 [$R_{\text{all}}=0.0214$] for compound **1** and of $\text{GOF}=1.177$ and 0.0185 [$R_{\text{all}}=0.0196$] and $\text{GOF}=1.124$ for compound **2**.

The programs used here were COLLECT [18] for data collection, HKL SCALEPACK [19] for cell refinement, and HKL DENZO and SCALEPACK [19] for data reduction. The structure was solved using SHELXS-97 [20] and refined with SHELXL-97 [21]. The molecular graphics program ORTEP-3 [22] was also used, and the material was prepared for publication using WinGX [23].

Table 1 summarizes the crystallographic data and experimental details for structural analysis. The crystal data in CIF format were deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre—CCDC (853,531 and 853,532).

2.4. Infrared spectroscopy

Infrared spectra ($4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) were recorded in a Bruker IFS 66 FT-IR spectrophotometer. Each compound was dispersed in KBr and pressed into a disc.

2.5. Thermogravimetric analysis

The thermal analyses were performed at 800 °C in a Shimadzu DTG-60H thermal analyzer under a nitrogen flow of 50 mL/min, applying a heating rate of 10 °C/min.

2.6. Scanning electron microscopy

The samples were fixed on a support of aluminum using a carbon tape. The images of scanning electron microscopy were obtained using a Shimadzu SS-550 with tungsten filament working at 15 kV, work distance 17 and probe 4.0.

Table 1
Crystal data and summary of structural refinements of compounds **1** and **2**.

	1	2
Empirical formula	$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_{15}\text{Tm}_2$	$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_{15}\text{Tm}_2$
Formula weight	739.98	739.98
Crystal system	Triclinic	Monoclinic
Space group	$P\bar{1}$	$I2/a$
Unit cell dimensions (Å, °)		
<i>a</i>	7.61780(10)	13.77020(10)
<i>b</i>	10.58050(10)	7.63170(10)
<i>c</i>	12.71030(10)	17.2410(2)
α	95.3130(10)	90
β	107.4370(10)	101.3030(10)
γ	111.0960(10)	90
Volume (Å ³)	888.446(16)	1776.72(3)
<i>Z</i>	2	4
D_{calc} (mg/m ³)	2.759	2.763
μ (mm ^{−1})	10.003	10.004
$R(000)$	692	1388
Index ranges	$-10 \leq h \leq 10$, $-13 \leq k \leq 13$, $-16 \leq l \leq 16$	$-18 \leq h \leq 18$, $-10 \leq k \leq 9$, $-22 \leq l \leq 22$
Reflections collected	7740	7823
Independent reflections	4184 [$R(\text{int})=0.0213$]	2114 [$R(\text{int})=0.0260$]
Data/restraints/parameters	4184/0/271	2114/0/132
Goodness-of-fit on F^2	1.121	1.125
<i>R</i> and <i>R_w</i>	0.0198 and 0.0489	0.0184 and 0.0469
Largest diff. peak and hole (e.Å ^{−3})	1.199 and -1.480	0.776 and -1.240

3. Theoretical section

As mentioned earlier, the application of materials can be determined based on the structural arrangement of the MOF. In this context, semiempirical quantum chemical methods can be very useful to rationalize the synthesis of a new material for a specific application. We evaluated the accuracy of the quantum chemical methods employed in three recent studies in reproducing the coordination polyhedron of lanthanide complexes through calculations of the isolated single lanthanide complex ion. However, those studies involved single lanthanide complexes calculated in a vacuum [24–26].

In the present study, we used the semiempirical AM1 [27], PM3 [28] and PM6 [29] Sparkle models to calculate the MOF structures. Geometric and crystallographic parameters were used to evaluate the accuracy of these solid state calculations of MOFs when compared with the crystallographic structures.

The semiempirical calculations were performed using the Mopac 2009 package [30]. We used a treatment of periodic boundary conditions coupled to semiempirical methods to optimize the MOFs geometries [31]. To minimize border effects and obtain a full representation of the systems, the crystallographic unit cells were replicated once on each of the Cartesian axes. The Mopac keywords used here were SPARKLE – the sparkle model was used to treat the Tm(III) ions in the structures; MERS=(2,2,1) – number of fundamental unit cells used; XYZ – Cartesian coordinate system used; GNORM=1 – exit when the gradient norm dropped below 1.0.

4. Results and discussion

The literature describes numerous methods for forming lanthanide-succinates. The temperature, solvent, and pH of the solution are fundamental parameters in this process. Controlling these experimental variables enables one to obtain monoclinic or triclinic structures or different space groups in the monoclinic system. However, the monoclinic system is more common and the space groups obtained were *C2/c* and *I2/a*. The initial pH and the reaction time appear to play an important role in this differentiation. We therefore used a slightly acid initial pH of 5–6 and obtained monoclinic crystals at 180 °C, similar to other structures with lanthanide ions¹⁴.

A few compounds for triclinic systems are described in the literature. All the other triclinic succinates have been synthesized at temperatures of 160 °C to 200 °C and the channels in their compounds contain no hydration water molecules. In this work, compound **1** was synthesized at a lower temperature (100 °C) and its structure contains hydration water molecules. This is the first time that triclinic and monoclinic succinates have been obtained with Tm³⁺ and also the first research to reporting two lanthanide succinates with the same formula but with different crystallographic systems. Succinate anions present interesting behaviors due to their conformational flexibility and coordination diversity. In the **1** and **2** structures, this anion adopts two different conformations (gauche and anti). The gauche conformation has the carboxyl groups with oxo-carboxylate bridge and bidentate bridging coordination mode (Fig. 1a) and the anti succinate has both carboxyl with oxo-carboxylate bridge coordination mode (Fig. 1b).

4.1. Crystal structures

Compound **1** is formed by colorless block-shaped crystals (Fig. 2a) and crystallizes in the triclinic space group *P1* with *Z*=2. Its structure differs from that of triclinic Eu(III) [12], Gd(III)

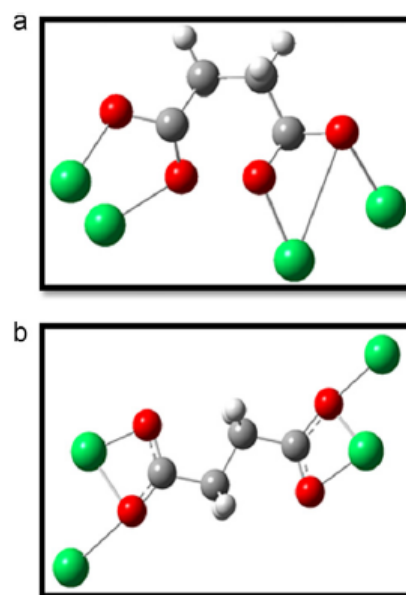


Fig. 1. Representation of the different conformation and coordination modes of succinate anion in the compounds **1** and **2**, gauche and anti, respectively.

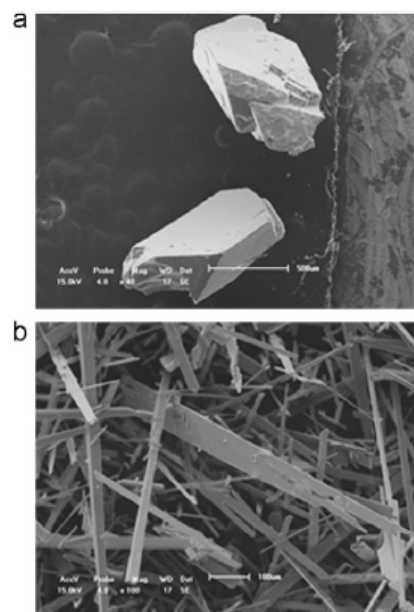


Fig. 2. Images of SEM of (a) compound **1** and (b) **2**.

[4], Ho(III) [7] and Yb(III) [1] succinate. Compound **2** forms colorless needle-like crystals (Fig. 2b) and crystallizes in the monoclinic space group *I2/a* with *Z*=4 and is isostructural to many Ln^{III} succinates reported in the literature [10,12].

The X-ray diffraction analysis of compound **1** shows in the asymmetric unit two crystallographically independent Tm³⁺ ions. Each one is connected by eight oxygen atoms from succinate and one from coordinated water molecule with a tricapped trigonal prism geometry as we can see in Fig. 3.

There are three crystallographically independent succinate anions with three types of conformations defined by torsion angles: anti-conformation chelating-bridging, oxo-carboxylate bridges, modes with torsion angles of C(4A)–C(5A)–C(5B)–C(4B) 180° (perpendicular to the asymmetric unit); gauche conformation bidentate bridging and chelating-bridging with a torsion angle of C(1)–C(8)–C(9)–C(10) 72.8° and intermediate conformation with a torsion angle of C(2)–C(3)–C(6)–C(7) 73.0° (Fig. 4), already described for

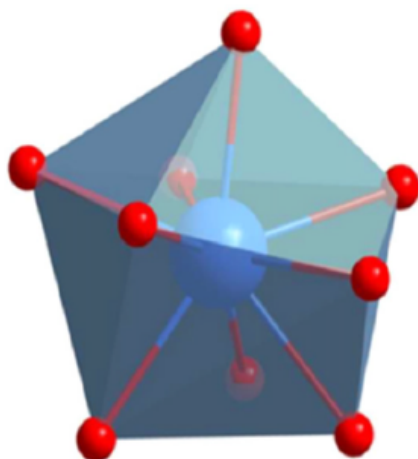


Fig. 3. Coordination polyhedra for Tm^{3+} in compound 1.

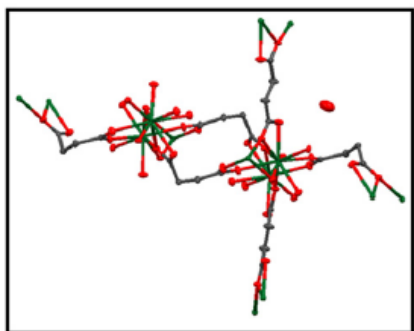


Fig. 4. Asymmetric Unit of 1.

other Ln-succinates [14]. Table S1 (Supporting Information) presents the bond lengths [Å] and torsion angles [$^\circ$] determined by X-ray diffraction. These distances and angles are consistent with the literature [7]. In 1, the molecule of water of hydration is within the unit cell and makes conventional hydrogen bond with oxygen.

In 1, the crystallographically independent Tm^{3+} ions are adjacent and at a distance of $3.997 \text{ \AA}$ interconnected by two oxo-bridge of two ions succinate (anti and gauche) forming a sequence 1D ion $\text{Tm}_2(\text{CO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2^{4+}$ in *ac* plane extending along the direction of the *a*-axis (Fig. 5). These chains are connected by succinate ions gauche conformation, bridging two adjacent Tm^{3+} of the same sequence to two other 1D chain (Fig. 5). The greatest distance between two thulium of distinct chains bounded by same anion is $8.127 \text{ \AA}$. These planes are interconnected by anti-succinates to form the final structure as show the Fig. 6.

The lanthanide ions in compound 2 are nine-coordinated with tricapped trigonal prism geometry. The bonds are composed of eight oxygen atoms from succinate dianions and one oxygen atom from a water molecule, similar to compound 1. The analysis of coordination bond lengths described in Table S2 (see supplementary data) indicates that the range of Tm–O bond distances varies according to the metal's ionic radius and is consistent with lanthanide contraction, as well as the cell volume ($1776.72 \text{ \AA}^3$) found next to other lanthanides [14]. Instead the compound 1, this compound contains two crystallographically independent dicarboxylates that are involved in the network architecture: one along the $[001]$ and the other in the $[100]$ direction. There are two types of ligand conformations: anti-conformation with a torsion angle of 180° and gauche conformation with a torsion angle of 73.1° . The Fig. 7 show the conformations of ligand as gauche and anti-conformation, evidencing the oxo-carboxylate bridge in the less common fashion.

Two adjacent Tm ions are connected by an oxo-bridge of anti-succinates anion. The distance between them is $3.983 \text{ \AA}$. Each succinate ion with this conformation connects four Tm^{3+} ions forming a 1D sequence along the *c*-axis as we can see in Fig. 8. For thulium ions (two of each sequence) are connected by two gauche succinates providing growth of the network in the *ac*-plane. The maximum distance between Tm^{3+} ions no adjacent in the same 1D sequence is $9.708 \text{ \AA}$ and connected by gauche anions is $7.873 \text{ \AA}$.

Different from 1, in compound 2 the connectivity along the *b*-direction is form by the oxo-bridge of the anti-succinates ligands resulting in the final structure shown in Fig. 9.

Therefore, we observe that the temperature influences on the crystalline growths of both compounds. The fundamental differences that can be cited are: (a) the presence of three different types of succinate crystallographically independent presents in 1 in relation to

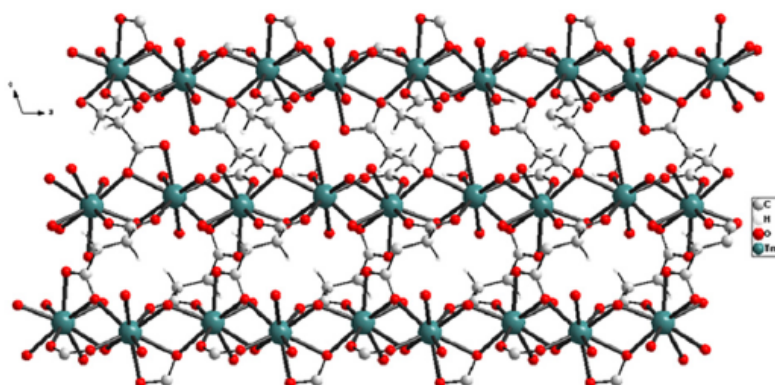


Fig. 5. View of interconnected 1D chains in the compound 1.

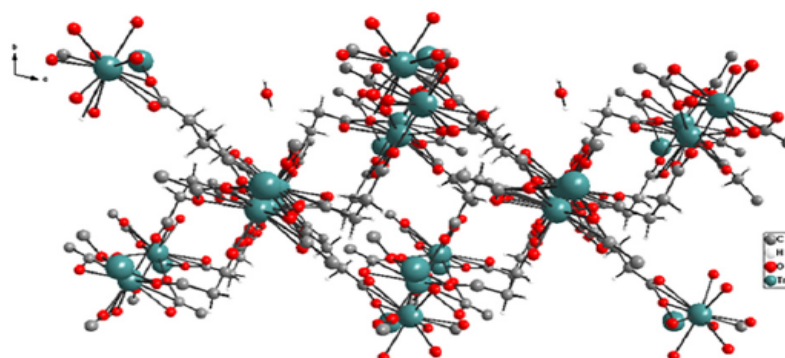


Fig. 6. Crystal packing of the compound 1.

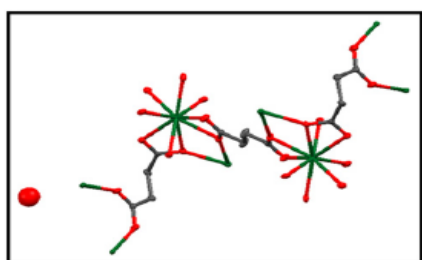


Fig. 7. Asymmetric Unit of 2.

the compound 2 which presents only two; (b) the triclinic compound, observed in *ac*-plan that the connections between the lanthanide ions are inorganic (oxo-bridge oxo along the *a*-axis) and organic (through the linker along the *c*-axis), different from the monoclinic compound, where the connections between the cations in this plane only occur through the organic ligand.

Another important aspect of differentiation is the presence of water in the structure factor already written in the literature [7]. In this case, both compounds identical quantities of water molecules of hydration, however, in compound 1, the water molecule is contained in the unit cell. In compound 2, these molecules are in special position on *b*-axis.

These compounds are further strengthened by a hydrogen bond interaction involving the coordinated water, the hydration water and the carboxylate oxygens, as well as, weak secondary interactions of the type C–H...O. In both compounds the hydration water molecules act as hydrogen acceptor (accepts the H atom from C) and donor (donates H atoms to the succinate anions) to surrounding molecules.

For the compound 1, occur intramolecular hydrogen bonds between a hydration water molecule and the oxygen from the carboxylate group O12 [O1W–H2W...O12] e O14 [O1W–H2W...O14]. The coordination water also interacts with oxygen O8 from carboxylate [O6–H6A...O8]. Also observed hydrogen bonds between the hydration and coordination water molecule [O1W–H1W...O6(vi)] and no classical hydrogen bonds.

In 2, occur only intermolecular hydrogen bonds involving the hydration water with coordination water molecule [O2W–H1O2...O1W(xiii)] and carboxylate oxygen [O1W–H1O1...O5(ix) and O1W–H2O1...O6(x)]. The list of hydrogen bond interactions are given in Table S3.

4.2. Theoretical study

Table S4 (Supporting information) compares the crystallographic and calculated cell parameters for 1. The results obtained for this MOF suggest that the accuracy of the semiempirical Sparkle/AM1 and Sparkle/PM3 models is similar. Sparkle/AM1 has a mean unsigned error (UME) of 0.7% for parameters *a*, *b* and *c*; 1.1% for parameters α , β and γ and 1.3% for volume. The corresponding values obtained with the Sparkle/PM3 model were 0.6% for parameters *a*, *b* and *c*; 0.9% for parameters α , β and γ and 0.05% for volume. The results obtained with the Sparkle/PM6 model were inaccurate, showing MUEs of up to 15%.

A more detailed comparison of the crystallographic and Sparkle/PM3 structures can give one an idea of the predictive power of these quantum chemical models. For these detailed analyses we chose the Sparkle/PM3 structure because it produced the lowest errors.

The crystallographic Tm1–Tm2 distance is 3.976 Å, and therefore the cations do not interact with each other. The Sparkle/PM3 model showed a value of 4.025 Å. The distances of the Tm–O_{succinate} fall within the range of 2.322–2.390 Å and those of Tm–O_{water} in the range of 2.379–2.430 Å. These values are similar to those obtained for the crystal structure of Compound 1 (in which Tm–O_{succinate} distances are in the range of 2.248–2.470 Å and Tm–O_{water} distances 2.400–2.423 Å). The average bond length between Tm³⁺ and succinate oxygen atoms obtained by the Sparkle/PM3 model (2.351 Å) is in good agreement with the X-ray crystal data (2.387 Å) of Compound 1. If the water oxygen atoms were considered, the respective values would be: 2.416 Å (Sparkle/PM3) and 2.411 Å (X-ray crystal data).

The same systematic study using the three versions of the Sparkle model was performed for compound 2. Once again, the results obtained with the Sparkle/PM6 model showed insufficient accuracy, as indicated in Table S5 (Supporting Information). For this compound we found MUEs of up to 16%. The Sparkle/AM1 has a mean unsigned error of 1.5% for parameters *a*, *b* and *c*; 0.3% for parameters α , β and γ and 1.8% for volume. The corresponding values obtained with the Sparkle/PM3 model were: 1.3% for parameters *a*, *b* and *c*; 3.8% for parameters α , β and γ and 1.8% for volume. In this case, Sparkle/AM1 and Sparkle/PM3 also present similar accuracy. However, the Sparkle/PM3 structure possesses an error of 11% in the prediction of the β parameter. For this reason, we chose the Sparkle/AM1 structure for a more detailed comparison.

The two Tm³⁺ sites in compound 2 are separated by a distance of 3.983 Å (experimental data). The Sparkle/AM1 distance is

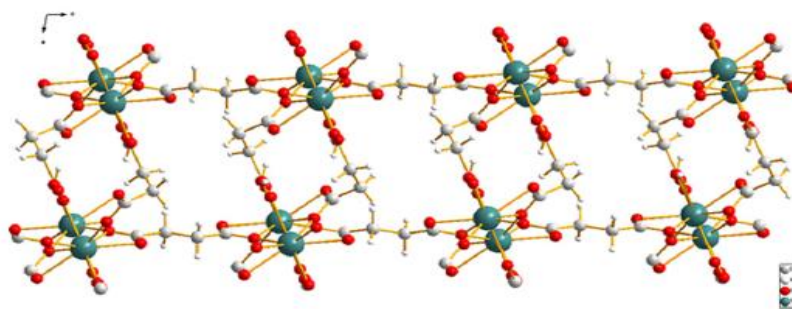


Fig. 8. View of 1D sequences connected by gauche succinates in 2.

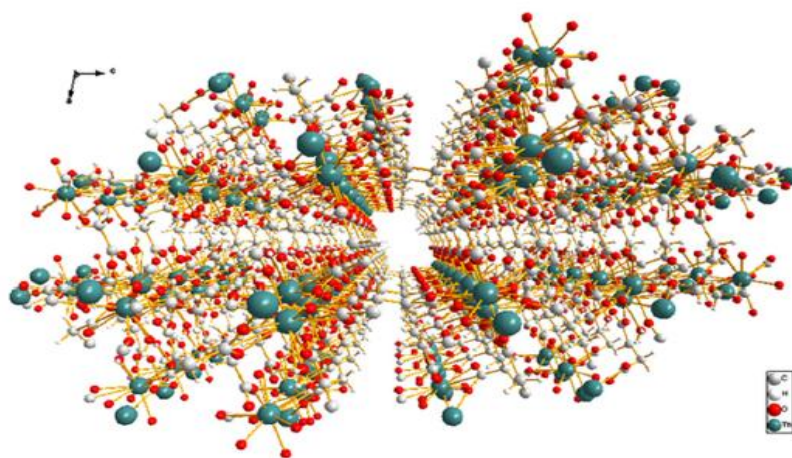


Fig. 9. Crystal packing of compound 2.

4.037 Å. The Tm–O_{succinate} distances are in the range of 2.253–2.481 Å in the X-ray structure and 2.309–2.381 Å in Sparkle/AM1 structure. Once again, the theoretical results are in good agreement with the experimental ones. If we analyze the coordinate water molecules, the experimental and Sparkle/AM1 Tm–O_{water} distances are 2.410 and 2.370 Å, respectively.

4.3. Infrared spectroscopy

The IR spectra of compounds **1** and **2** show three regions are important for analysis: the vibrations of water molecules, carboxylate groups and the methylene group. (IR Spectra Fig. S1—Supporting Information)

The overlap of the two spectra indicates that the two compounds have very similar bands. According to the structural data, the compounds have molecules of hydration and also coordinates, which is consistent with the various bands at 3600, 3404 and 3318 cm^{−1} corresponding to OH stretching. The components centered between 2984 and 2926 cm^{−1} are related to the CH₂ groups of the ligand. The bands at around 1600 cm^{−1} for compounds **1** and **2** correspond to the bending modes of water molecules.

Stretches of the carboxylate unfold into several peaks, which can be explained by the different coordination modes of carboxylate groups with thulium ions found in the crystals of both compounds. Two bands at 1580 and 1539 cm^{−1} for **1** and at 1573

and 1541 cm^{−1} for **2** correspond to ν_{as}(OCO), with the bands at 1459, 1431 and 1404 cm^{−1} for **1** and at 1458, 1430 and 1401 cm^{−1} for **2**, which are associated with the corresponding symmetric mode. Splitting of the OCO stretching modes is not observed in the IR spectra of metal succinates, in which a unique binding mode has been reported for carboxylate groups [32,33].

4.4. Thermogravimetric analysis

Compound **1** shows three decomposition events; the first, between 130 and 178 °C, corresponds to the mass loss of hydration water (7.1%). The second part of the decomposition shows two events corresponding to the organic linker. Between 400 and 445 °C there is a mass loss of 7.6%, followed by a more pronounced mass loss of 33.6% starting from 445 °C. The thermal decomposition of the second compound involves more steps than the first one. The mass loss between 111 and 160 °C corresponds to hydration water (6.6%). Unlike compound **1**, the second product presents a sequence of four events in the decomposition of its network, with a minor loss (8%) at 407–450 °C, followed by a mass loss of 17% within a small temperature interval (450–500 °C). Finally, there is a linear mass loss at 500–586 °C, ending with 3.3% up to 800 °C. (Thermograms of compound **1** and **2** – Fig. S2 – Supporting information).

5. Conclusions

Two metal-organic frameworks were synthesized by the hydrothermal method and characterized structurally by X-ray diffraction, revealing a three-dimensional network of Tm(III) ions and carboxylate dianions. Compound **1** crystallized in a triclinic system and compound **2** in a monoclinic system. Both compounds show the same empirical formula.

In this work, semiempirical quantum chemical methods were used to predict the ground state geometries of two different metal-organic frameworks based on the Tm(III) ion and succinate ligand. The Sparkle AM1, PM3 and PM6 models were used and the comparison of the theoretical and experimental cell parameters suggests that the Sparkle/AM1 and Sparkle/PM3 models are suitable for predicting X-ray structures with high accuracy. This was confirmed by the detailed comparison of the Tm–Tm, Tm–O_{succinate} and Tm–O_{water} distances in the X-ray and theoretical structures.

Supporting information

Theoretical and crystallographic data and images generated by semiempirical quantum chemical methods are provided as Supporting Information.

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge the financial support of the Brazilian research funding agency CNPq and the INCT-INAMI (Institute of Nanotechnology for Integrated Materials). We are also indebted to Prof. Marcelo Oliveira Rodrigues (University of Brasília) and Dayvson Palmeira (IQ-USP) for his contribution in this article.

Appendix A. Supporting information

Supplementary data associated with this article can be found in the online version at <http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2012.08.036>.

References

- [1] M.C. Bernini, F. Gándara, M. Iglesias, N. Snejko, E. Gutiérrez-Puebla, E.V. Brusau, G.E. Narda, M.Á. Monge, *Chem. Eur. J.* 15 (2009) 4896–4905.
- [2] K.C. Szeto, K.O. Kongshaug, S. Jakobsen, M. Tilset, K.P. Lillerud, *Dalton Trans.* (2008) 2054–2060.
- [3] R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, Y. Kubota, R.V. Belosludov, T.C. Kobayashi, H. Sakamoto, T. Chiba, M. Takata, Y. Kawazoe, Y. Mita, *Nature* 436 (2005) 238–241.
- [4] Y.-F. Zhou, F.-L. Jiang, D.-Q. Yuan, B.-L. Wu, M.-C. Hong, *J. Mol. Struct.* 743 (2005) 21–27.
- [5] C. Janiak, *Dalton Trans.* (2003) 2781–2804.
- [6] U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt, J. Pastre, *J. Mater. Chem.* 16 (2006) 626–636.
- [7] M.C. Bernini, E.V. Brusau, G.E. Narda, G.E. Echeverría, C.G. Pozzi, G. Punte, C.W. Lehmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2007) 684–693.
- [8] P.M. Forster, N. Stock, A.K. Cheetham, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 7608–7611.
- [9] M.A.C. Bernini, V.A. de la Peña, O'Shea, M. Iglesias, N. Snejko, E. Gutiérrez-Puebla, E.V. Brusau, G.E. Narda, F. Illas, M.Á. Monge, *Inorg. Chem.* 49 (2010) 5063–5071.
- [10] F. Li, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* 63 (2007) m840–m841.
- [11] A. Seguatni, M. Fakhfakh, M.J. Vauley, N. Jouini, *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 3402–3410.
- [12] G.-H. Cui, J.-R. Li, R.-H. Zhang, X.-H. Bu, *J. Mol. Struct.* 740 (2005) 187–191.
- [13] F. Serpagni, G. Férey, *Microporous Mesoporous Mater.* 32 (1999) 311–318.
- [14] S.C. Manna, E. Zangrando, A. Bencini, C. Benelli, N.R. Chaudhuri, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 9114–9122.
- [15] R.O. Freire, G.B. Rocha, A.M. Simas, *Chem. Phys. Lett.* 411 (2005) 61–65.
- [16] R.O. Freire, G.B. Rocha, A.M. Simas, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 3299–3310.
- [17] R. Blessing, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* 51 (1995) 33–38.
- [18] Enraf-Nonius, COLLECT, Nonius BV, Delft, 1997–2000.
- [19] Z.A.M.W. Otwinowski, H.K.L. Denzo and Scalepack. In *Methods in Enzymology*, Academic Press, New York, 1997.
- [20] G.M. Sheldrick, SHELXS-97—Program for Crystal Structure Resolution, Univ. of Göttingen, Göttingen, Germany, 1997.
- [21] G.M. Sheldrick, SHELXL-97—Program for Crystal Structures Analysis, Univ. of Göttingen, Göttingen, Germany, 1997.
- [22] L.J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* 30 (1997) 565–565.
- [23] L.J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* 32 (1999) 837–838.
- [24] R.O. Freire, G.B. Rocha, R.Q. Albuquerque, A.M. Simas, *J. Lumin.* 111 (2005) 81–87.
- [25] R.O. Freire, G.B. Rocha, A.M. Simas, *J. Mol. Model.* 12 (2006) 373–389.
- [26] D.A. Rodrigues, N.B. da Costa, R.O. Freire, *J. Chem. Inf. Model.* 51 (2011) 45–51.
- [27] R.O. Freire, G.B. Rocha, A.M. Simas, *Chem. Phys. Lett.* 411 (2005) 61–65.
- [28] R.O. Freire, G.B. Rocha, A.M. Simas, *Chem. Phys. Lett.* 425 (2006) 138–141.
- [29] R.O. Freire, A.M. Simas, *J. Chem. Theory Comput.* 6 (2010) 2019–2023.
- [30] J.J.P. Stewart, MOPAC2009, 10.060W; Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, USA, 2009.
- [31] J.J.P. Stewart, *J. Mol. Model.* 14 (2008) 499–535.
- [32] E.V.P. Brusau, J.C. Echeverría, G. Pozzi, G. Punte, G.E. Narda, *J. Coord. Chem.* 54 (2001) 469–480.
- [33] Y. Kim, D.-Y. Jung, *Inorg. Chem.* 39 (2000) 1470–1475.

Cite this: DOI: 10.1039/c0xx00000x

www.rsc.org/chemcomm

COMMUNICATION

MOF@Activated Carbon: A New Material for Adsorption of Aldicarb in Biological Systems

Carlos Alberto Fernandes de Oliveira^a, Fausthon Fred da Silva^a, George Chaves Jimenez^b, José Ferreira da S. Neto^b, Daniela Maria de Souza Bastos^b, Ivone Antônia de Souza^c, Severino Alves Júnior^{a*}

Received (in XXX, XXX) Xth XXXXXXXXX 20XX, Accepted Xth XXXXXXXXX 20XX

DOI: 10.1039/b000000x

A new composite was synthesized by the hydrothermal method using a 3D coordination network $[\text{Ln}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Ln = Eu and Tb) and activated carbon. The coordination network is formed within the pores of the charcoal, allowing for the use of this material in gas adsorption tests, and water treatment and detoxifying filters.

Metal-Organic Frameworks (MOF) are a promising class of porous materials with applications in strategic fields such as catalysis^{1,2}, gas adsorption³, luminescence materials⁴, non-linear optics^{5,6} and others^{7,8}. In recent years, numerous studies have been conducted using the hydrothermal route to prepare several succinate ligand-based lanthanide ion compounds, such as Ln = Tm⁹, Er¹⁰, Gd⁴, Eu and Tb¹¹, Yb¹, and others¹². The succinate ligand is particularly important due to the flexibility and various coordination modes that usually favor the formation of 3D coordination networks.

On the other hand, activated carbon is a porous material that can adsorb gases, liquids or impurities selectively inside its pores. This material therefore has excellent properties of clarification, deodorization and purification of liquids or gases¹³. Due to its considerable porosity, activated charcoal can adsorb various substances nonspecifically and is therefore widely used with good results in medical procedures for the detoxification processes of biological or chemical species. Preliminary studies have shown that commercial activated carbon can be used to treat patients affected by toxic agents such as ametryn, aldicarb, dinoseb and diuron¹⁴, with a proven removal efficiency of these substances of up to 85%. Several studies involving patients suffering from overdoses demonstrated the excellent performance of activated charcoal in decreasing the systemic adsorption of toxic agents^{15,16}.

In this paper, we report the *in situ* synthesis and characterization of composites constituted of activated carbon and Ln-succinate (Ln = Eu and Tb) – [MOF@Carbon]. This is a new material which, to the best of our knowledge, has not yet been reported. MOF incorporated in the pores of activated carbon has shown interesting properties in the adsorption of aldicarb in Wistar rats. The confinement of MOF inside charcoal pores was confirmed by scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), thermogravimetric analysis (TGA), photoluminescence spectroscopy (PLS) and X-ray diffraction (XRD).

The starting materials for the synthesis of the composites were succinic acid, $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Ln = Eu and Tb) and activated carbon for the *in situ* reaction, using the hydrothermal methodology described by Oliveira et al. for the synthesis of MOFs⁹. The reactions were carried out at 120°C and composites were obtained using different MOF to carbon weight ratios (1%, 10%, 30%, 40% and 50%) for both lanthanide ions (see supplementary information). The compounds are hereinafter referred to as CPn(Eu) or CPn(Tb) (where “n” indicates the weight ratio).

The SEM micrographs show the pores of activated carbon, the composite after the incorporation of MOF, and MOF with Tb (Figure 1). The first micrograph shows activated carbon pores filled with MOF, under: (a) 700, (b) 1200, (c) 2000, and (g) 5000x magnification. The fourth micrograph shows the activated carbon.

The incorporation of MOF in activated carbon pores was confirmed by the EDS analysis (Figures S1, S2, S3 and S4[†]). The analysis of MOFs with Eu and Tb indicated that the MOFs were composed of carbon, oxygen, lanthanide, and metallized gold, with the outside showing augmented signal intensity corresponding to the C of activated charcoal, and the inner part of the pore revealed the presence of lanthanides (Eu and Tb), C and O of MOFs, as well as Au (metallization).

The EDS analyses also revealed the presence silicon in the charcoal and in the pores of the composites.

Activated carbon can be obtained from many plant sources, such as rice husks, bamboo, etc., and the presence of silica is cited in several articles.

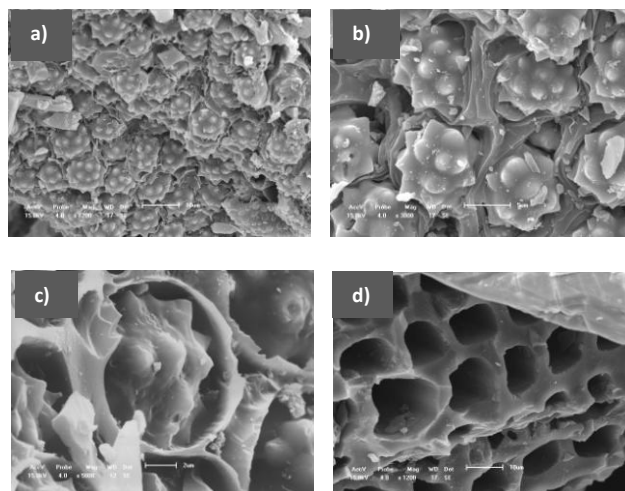


Figure 1. SEM micrographs of the composite under different magnifications and of the activated charcoal

The EDS analyses also revealed the presence silicon in the charcoal and in the pores of the composites. Activated carbon can be obtained from many plant sources, such as rice husks, bamboo, etc., and the presence of silica is cited in several articles. The silicon dioxide may react with the NaOH used in the synthesis of MOFs, forming silicates, concentrating these compounds within the pores along with the MOF, a fact proven by EDS analysis. It should be noted that the presence of sodium silicate in the composite should not interfere with or contribute to the effects of adsorption. The EDS images also show that the pores have a larger amount of carbon on the outside and a larger amount of oxygen inside them. (Figure S5[†]).

The XRD patterns (Figure 3) of the products indicate that the addition of 1% wt of activated carbon does not produce significant changes in the pattern of MOF with terbium. However, as this percentage is increased to 10% and 50%, charcoal peaks (2 θ) at 20.57, 21.68 and 26.47 appear in the composite, as well as new signals, which probably indicate the formation of silicates.

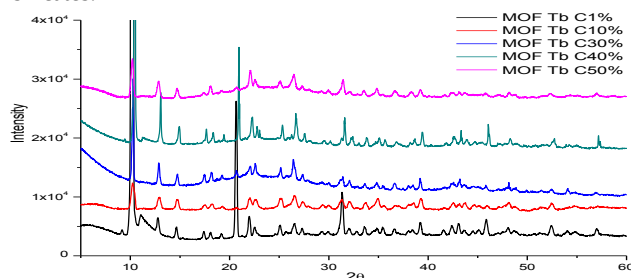


Figure 2. Diffractogram of AC, MOF Tb, CP1, CP10 and CP50

The photoluminescence spectroscopy analysis indicated that the composites with both europium and terbium present the same MOF emission peaks, confirming that the structure of the polymer network remained unchanged (Figures S7 and S8[†]).

Biological tests of the composite were performed on rats to evaluate the adsorption of aldicarb. For practical purposes, we found that the best results are significant in cases of poisoning, because the composite begins to adsorb aldicarb from the stomach structures, significantly reducing the risk of it entering the ileum, which has a high capacity to transport aldicarb to the innermost tissues. Similar results were not achieved with the activated carbon and the MOF with Tb, which presented higher adsorption in alkaline medium. Table 1 describes the results of the average values and standard deviations of the aldicarb concentrations in 120 min for all the above cited substrates. An analysis of variance of split-plot experiments of the treatments revealed statistically significant differences for composites CP30, CP40 and CP50 when compared with the control and other groups for a value of $p < 0.01$ ($F_{cal} = 21, 38, F_{tab} = 4.03$). This finding indicates the importance of the concentration of activated carbon in the composite in the adsorption process, starting at a percentage of 30% of this material in the sample.

Table 2 presents the mean percentages of aldicarb adsorption observed *in vitro* in 10 minutes of observation in the presence of activated carbon, MOF Tb and their composites at different levels of pH.

With regard to the time factor, significant differences were observed at 10 min when compared to time zero, but for other times the difference was not significant for a p value of < 0.01 ($F_{cal} = 496.76$; $F_{tab} = 3.66$).

Table 3 lists the values of the rate of diffusion media for treatment up to 10 min, considering an average surface membrane length of the cylindrical compartments of the ileum of $28.72 \pm 6.17 \text{ cm}^2$ ($n = 120$). The diffusion rate observed in the first 10 min was significant for preparations containing composites CP30, CP40 and CP50, for $p < 0.01$. The diffusion rate was also found to be proportional to the concentration of Aldicarb available inside the compartments of ileal tissue. This table also shows that the composites containing CP30, CP40 and CP50 showed a significantly different adsorption rate than the other preparations for a value of $p < 0.01$, suggesting that the biological tissue seems to adjust to the amount of substrate available for transportation into the body, according to its characteristic shape. This underscores the importance of previously neutralizing aldicarb in this space or in another compartment, because the higher the concentration of aldicarb available the faster the system tends to transport it to the ileum.

Although the values listed in Table 3 suggest a possible positive correlation between the concentration of carbon in the composites and the percentage of aldicarb adsorption in the tissues of ileal compartments, the statistical analysis indicated that significant differences occurred only with composites CP30, CP40 and CP50 for a value of $p < 0.01$. In these same composites, acidic pH showed higher adsorption for $p < 0.01$, suggesting that the increased amount of activated charcoal induced changes in the physicochemical characteristics associated with MOFs and charcoal, such as increased surface area, pore size and volume.

In fact, this finding is particularly important because, in the biological system of vertebrates, the pH of the stomach cavity is normally acid while the pH in the portion of the gastrointestinal tract containing ileal tissue is normally alkaline.

Therefore, from the practical standpoint, this is clearly an important result in cases of poisoning, because the composite begins by removing aldicarb from the stomach structures, significantly reducing the risk of this carbamate insecticide passing into the ileum, which has a high capacity to transport it to the innermost tissues. Interestingly, this finding was not observed for either the AC or the MOF Tb, which showed a higher percentage of adsorption in alkaline medium.

It should be noted that some authors have reported variations in the adsorption capacity as a function of the characteristics of the hydrogen ion oscillations in the country, mainly in MOFs designed with nuclei having a metal-coordinated lattice, requiring critical levels of potential energy of activation for adsorption or catalysis phenomena to occur¹⁷⁻¹⁹.

It should also be noted that the diffusion of aldicarb through the membranes of the ileal compartment does not occur simply by a thermodynamic process, but also by involving modulatory mechanisms that underlie the gradients of the paracellular space, which in turn can be influenced by various factors, including the concentration of aldicarb in the ileal compartment²⁰.

The concentration of these ions in this type of carrier depends on the triggering of a series of electrogenic mechanisms involving both the active transport of plasma membrane and the mechanism induced by different endogenous mediators associated with the paracellular process^{21, 22}. Thus, the selective capture of toxic substances is an important parameter to be observed in clinical trials, since it allows deleterious effects to be minimized by helping the patient gain favorable physiological conditions, thus improving his quality of life. Activated carbon is used routinely for the detoxification of patients contaminated with aldicarb. However, in cases of poisoning, a substance that is able to adsorb aldicarb more efficiently can mean the difference between life and death.

It should also be kept in mind that substances produced by the ileal compartment, such as mucopolysaccharides, can interact with aldicarb to minimize its impact on the metabolism. It is therefore safe to state unequivocally that all the aldicarb retained in ileal compartments is necessarily combined with substrates.

We conclude, therefore, that studies involving the design of composites that combine carbon with MOF Tb have shown excellent possibilities for obtaining molecular structures with marked adsorption capacity of specific substrates such as aldicarb and hydrogen ions in conditions that favor their performance in cases of poisoning.

Figure 4a shows a portion of the ileal tube containing pleated structures forming the region of the mucosa and submucosa, as well as the muscle layer with epithelial fibers and intact villi. This portion of the ileal tube is from a rat used as healthy control in bioassays. The serous layer is not visible because it was removed, as described in the bioassay procedure.

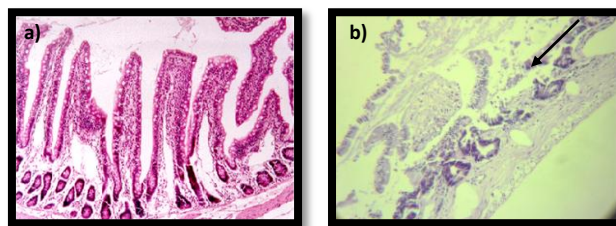


Figure 4. (a) Intestinal mucosa part of a healthy mouse (240x); (b) Intestinal mucosa attacked by aldicarb (400x magnification).

Figure 4b shows major structural changes in the region of the mucosa of ileal tissue under the action only of aldicarb, which acts on villi and their attachments (highlighted), despite the contribution of the cholinergic nervous system, although the tissue was subjected to the action of atropine.

Figure 5a depicts ileal tissue prepared with aldicarb and MOF with terbium, showing partly damaged villi (black arrow), while muscle fibers were preserved (red arrow). Despite this damage, the state of preservation is better than in preparations containing only aldicarb.

Figure 5b shows ileal tissue prepared with aldicarb and activated charcoal, also showing the presence of some preserved villi (red arrow), albeit with some damage (black arrow), probably due to the action of aldicarb.

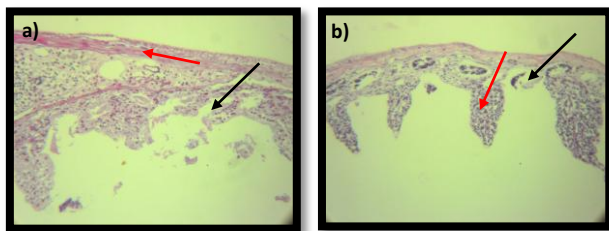


Figure 5. (a) Intestinal mucosa under the action of aldicarb and MOF with Tb (400x). (b) Intestinal mucosa subjected to the action of aldicarb and activated charcoal (400x magnification).

Figures S9a[†] and S9b[†] show the presence of some villi and the evolution of their preservation (black arrows), despite some discrete damage (red arrows) in response to the action of aldicarb and composites with 1 and 10% activated charcoal.

Finally, treatments with aldicarb using composites containing 40% (Figure S10[†]) and 50% (in Figure 6) of activated charcoal, respectively, showed evidence of structural preservation. Under higher magnification, glandular secretory structures were visible in the region of the submucosa, as well as signals of biological activity in some regions, indicating that tissue metabolism was maintained even in the final phase of the bioassays. Treatments with the composite containing 50% of charcoal showed total tissue integrity, indicating that its protective action effectively minimized aldicarb-related injuries.

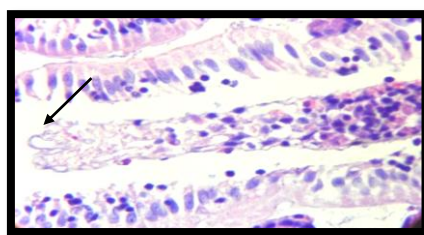


Figure 6. Response of ileal mucosa to aldicarb treated with the composite containing 50% activated charcoal (800x magnification).

It should be noted that, in general, the injuries caused by aldicarb result from the true and false inhibitory effect of acetylcholinesterase enzyme systems, which augment the cholinergic responses of these tissues. Since the cell junctions are coordinated by dynamic systems of molecular structures that may be associated with energy through mechanisms dependent on neurological stimulation, excessive stimulation of the cholinergic system can cause substantial structural dislocations in these tissues, as stated previously. Thus, these composite materials play an important role in adsorbing and removing aldicarb from intoxicated organisms.

In summary, we have successfully demonstrated the synthesis of new composite materials with MOFs inside activated carbon pores. These materials proved to be efficient in adsorbing aldicarb in rats. The highest adsorption rate was found in the gastrointestinal portion at pH 1.5, which is interesting in cases of aldicarb poisoning because the composite begins to retain aldicarb in the stomach structures, significantly reducing the risk of the poison reaching the ileum, which has a high capacity to transport aldicarb to the innermost tissues.

This work was supported by grants from the Brazilian research funding agencies INCT-INAMI and CNPq.

Notes and references

^a Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 50740560, Brazil. e-mail: salvesjr@ufpe.br ^b Address.

^b Departamento de Morfologia e Fisiologia Animal, Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 52.171900, Brazil.

^c Departamento de Antibióticos, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 50740560, Brazil.

[†] Electronic Supplementary Information (ESI) available: [details of any supplementary information available should be included here]. See DOI: 10.1039/b000000x/

1. M. C. Bernini, F. Gándara, M. Iglesias, N. Snejko, E. Gutiérrez-Puebla, E. V. Brusau, G. E. Narda and M. Á. Monge, *Chemistry – A European Journal*, 2009, **15**, 4896-4905.
2. K. C. Szeto, K. O. Kongshaug, S. Jakobsen, M. Tilset and K. P. Lillerud, *Dalton Transactions*, 2008, 2054-2060.
3. R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, Y. Kubota, R. V. Belosludov, T. C. Kobayashi, H. Sakamoto, T. Chiba, M. Takata, Y. Kawazoe and Y. Mita, *Nature*, 2005, **436**, 238-241.
4. Y.-F. Zhou, F.-L. Jiang, D.-Q. Yuan, B.-L. Wu and M.-C. Hong, *Journal of Molecular Structure*, 2005, **743**, 21-27.
5. C. Janiak, *Dalton Transactions*, 2003, 2781-2804.
6. U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt and J. Pastre, *Journal of Materials Chemistry*, 2006, **16**, 626-636.
7. I. T. v. Weber, A. J. G. de Melo, M. A. d. M. Lucena, M. O. Rodrigues and S. Alves Junior, *Analytical Chemistry*, 2011, **83**, 4720-4723.
8. A. S. Barreto, R. L. da Silva, S. C. G. dos Santos Silva, M. O. Rodrigues, C. A. de Simone, G. F. de Sá, S. A. Júnior, S. Navickiene and M. E. de Mesquita, *Journal of Separation Science*, 2010, **33**, 3811-3816.
9. C. A. F. de Oliveira, F. F. da Silva, I. Malvestiti, V. R. d. S. Malta, J. D. L. Dutra, N. B. da Costa Jr, R. O. Freire and S. A. Júnior, *Journal of Solid State Chemistry*, 2013, **197**, 7-13.
10. F. Li, *Acta Crystallographica Section E*, 2007, **63**, m840-m841.
11. G.-H. Cui, J.-R. Li, R.-H. Zhang and X.-H. Bu, *Journal of Molecular Structure*, 2005, **740**, 187-191.
12. S. C. Manna, E. Zangrando, A. Bencini, C. Benelli and N. R. Chaudhuri, *Inorganic Chemistry*, 2006, **45**, 9114-9122.
13. N. M. Haimour and S. Emeish, *Waste Management*, 2006, **26**, 651-660.
14. E. Ayranci and N. Hoda, *Chemosphere*, 2004, **57**, 755-762.
15. P. A. Chyka and D. Seger, *Journal of Toxicology -- Clinical Toxicology*, 1997, **35**, 721.
16. S. M. Bradberry and J. A. Vale, *Journal of Toxicology -- Clinical Toxicology*, 1995, **33**, 407.
17. P. Horcajada, C. Serre, M. Vallet-Regí, M. Sebban, F. Taulelle and G. Férey, *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, **45**, 5974-5978.
18. W. J. Rieter, K. M. L. Taylor, H. An, W. Lin and W. Lin, *Journal of the American Chemical Society*, 2006, **128**, 9024-9025.
19. K. F. Babu, M. A. Kulandainathan, I. Katsounaros, L. Rassaei, A. D. Burrows, P. R. Raithby and F. Marken, *Electrochemistry Communications*, 2010, **12**, 632-635.
20. J. L. Madara, *Annual Review of Physiology*, 1998, **60**, 143-159.
21. I. Duval-Araujo, A. S. Leite, G. V. Diniz, A. A. Silva, R. Y. Okawa, D. M. d. M. Queiroz and A. Petroianu, *Brazilian Journal of Microbiology*, 2007, **38**, 406-408.
22. S. I. Nunes, L. R. G. Caputo and A. L. d. Silva, *Revista do Colégio Brasileiro de Cirurgiões*, 2003, **30**, 59-64.

Synthesis, Characterization, Luminescent Properties and Theoretical Study of Two New Coordination Polymers Containing Lanthanide [Ce(III) or Yb(III)] and Succinate Ions.

Carlos Alberto F. de Oliveira¹, Fausthon Fred da Silva¹, Ivani Malvestiti¹, Valéria Rodrigues dos S. Malta², José Diogo L. Dutra³, Nivan B. da Costa Jr.³, Ricardo O. Freire³ and Severino Alves Júnior^{1*}.

¹ Department of Fundamental Chemistry, UFPE, 50590-470, Recife – PE, Brazil.

² Institute of Chemistry and Biotechnology, UFAL, 57062-970, Maceió – AL, Brazil.

³ Department of Chemistry, UFS, 49100-000 São Cristóvão, Aracaju - SE, Brazil.

ABSTRACT:

Two new three-dimensional coordination polymers $[\text{Ce}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ **1** and $[\text{Yb}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ **2** have been synthesized under hydrothermal conditions and characterized by single-crystal X-ray, elemental, infrared and thermogravimetric analysis. Both compounds crystallized in the monoclinic system with cell parameters $a = 14.0309$ (10), $b = 7.9815$ (10), $c = 17.6532$ (2), $\beta = 102.0920$ (10), cell volume = 1933.08 (4) Å³ and space group $I2/a$ for **1**, and $a = 19.7360$ (3), $b = 7.5979$ (10), $c = 13.7564$ (2), $\beta = 121.3060$ (10), cell volume = 1762.47 (4) and space group $C2/c$ for **2**. The solid-state structures of the two metal-organic frameworks (MOFs) were subjected to detailed analysis using the semi-empirical Sparkle/AM1, Sparkle/PM3 and Sparkle/PM6 quantum models. The theoretical results obtained were in good overall agreement with the experimental data, although the Sparkle/PM3 model presented the highest accuracy. The luminescent spectra of **1** and **2** showed emission bands characteristic of the Ce (III) and Yb (III) at 444 nm and 970 nm, respectively. Thermal analysis revealed that both MOFs lost one molecule of water of hydration and two molecules of coordinated water upon heating. In compound **1**, the removal of water occurred in two steps while in **2**, water loss occurred in a single step.

**New Lanthanide-CB[6] Coordination Compounds:
Relationships Between the Crystal Structure and
Luminescent Properties.**

Journal:	<i>Inorganic Chemistry</i>
Manuscript ID:	ic-2012-02717y
Manuscript Type:	Article
Date Submitted by the Author:	10-Dec-2012
Complete List of Authors:	da Silva, Fausthon; UFPE, Química Fundamental Oliveira, Carlos; Universidade Federal de Pernambuco, Química Fundamental Falcao, Eduardo; Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Química Fundamental Alves Jr., Severino; Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Química Fundamental Chojnacki, Jaroslaw; Gdansk University of Technology, Department of Inorganic Chemistry

New Lanthanide-CB[6] Coordination Compounds: Relationships Between the Crystal Structure and Luminescent Properties

Fausthon F. da Silva ^a, Carlos A. F. Oliveira ^a, Eduardo H. L. Falcão ^a, J. Chojnacki ^b, S. Alves Jr ^a.

^a Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, 550670-901, Recife - PE, Brazil.

^b Department of Inorganic Chemistry, Gdansk University of Technology, 80-233 – Gdansk, Poland.

TITLE RUNNING HEAD:

Corresponding author footnote: Prof^o Dr^o Severino Alves Júnior (salvesjr@ufpe.br)
Departamento de Química Fundamental, UFPE, 50670-901, Recife, PE, Brazil. Tel. +55 81 2126-7475; Fax: +55 81 2126-8442.

ABSTRACT:

The reaction between cucurbit[6]uril and lanthanide chlorides (Eu, Sm, Tb and Tm) in acidic aqueous media led to four new structures. The compounds obtained are isostructural with general formula $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{CO}_2@\text{CB}[6])]\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_4$ (where Ln = Eu^{3+} , Sm^{3+} , Tb^{3+} and Tm^{3+}). The single crystal analysis show that all compounds crystalize in monoclinic system and space group $P2_1/c$ having a unusual CO_2 molecule inside the cucurbit[6]uril cavity. The compounds are formed by discrete 0D units and the intermolecular hydrogen bound between the water molecules (coordinated and non-coordinated), chloride ions and oxygens atoms from the CB[6] are fundamental for the crystal growth. The luminescent properties were explored for the compound containing Eu^{3+} , Sm^{3+} and Tb^{3+} and all spectroscopic observations are in excellent agreement with the single crystal structure data. The excitation and emission spectra show the typical f-f transitions characteristic of the trivalent lanthanide ions. Was also observed the transitions $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0,1,2$) in the europium compound and $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0,1,2$) in the terbium compound, not yet reported in lanthanide-CB[n] compounds.

KEYWORDS: Lanthanide, Cucurbit[6]uril, luminescence