



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO

Centro de Ciências Exatas e da Natureza

Departamento de Química Fundamental

Programa de Pós-Graduação em Química

Ligantes Não Convencionais como Precursores de Novos Complexos e Redes de Coordenação

Fausthon Fred da Silva

Tese de Doutorado

Recife – PE Brasil
Fevereiro de 2014.



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

Ligantes não Convencionais como Precursores do Novos Complexos e Redes de Coordenação

Fausthon Fred da Silva*

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

Orientador: Prof. Dr. Severino Alves Júnior

Co-Orientador: Prof. Dr. Eduardo Henrique Lago Falcão

***Bolsista CNPq**

Recife – PE Brasil

Fevereiro de 2014.

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

Silva, Fausthon Fred da.

Ligantes não convencionais com o precursores de novos complexos e redes de coordenação / Fausthon Fred da Silva. – Recife: O Autor, 2014.

271f. fig., tab.

Orientador: Severino Alves Júnior.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Química Fundamental, 2014.

Inclui referências e anexos.

1. Química inorgânica. 2. Complexos metálicos de transição. 3. Compostos de coordenação. I. Alves Júnior, Severino (orientador). II. Título.

546

(22. ed.)

FQ 2014-06

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 Junior (Orientador)

**Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco**

Prof. Ricardo Luiz Longo

**Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco**

Prof^a Célia Machado Ronconi

**Instituto de Química
Universidade Federal Fluminense**

Prof. Renato Evangelista de Araújo

**Departamento de Eletrônica e Sistemas
Universidade Federal de Pernambuco**

Prof. Braulio da Silva Barros

**Escola de Ciência e Tecnologia
Universidade Federal do Rio Grande Do Norte**

Prof. André Luiz Barboza Formiga

**Departamento de Química Inorgânica
Universidade Estadual de Campinas**

**Ligantes não convencionais como precursores de novos complexos
e redes de coordenação**

Por

Fausthon Fred da Silva

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

11 de Fevereiro de 2014

“Eu costumava ter medo de muitas coisas... De que eu nunca iria crescer, que nunca meus sonhos iriam se realizar... É verdade o que dizem: o tempo faz das suas conosco. Um dia você sonha e no outro se torna realidade..”

Joey Potter, Dawson's Creek.

Gostaria de dedicar estas páginas à minha querida Mãe e ao grande companheiro e amigo de todas as horas Júnior por terem sido meus pilares de sustentação nessa longa caminhada. Não sei o que seria de mim sem vocês.

AGRADECIMENTOS

Seguem os meus sinceros agradecimentos:

À Deus por todas as oportunidades que me proporcionou todo esse tempo e por me fazer querer ser sempre uma pessoa melhor;

A minha querida mãe, és tudo para mim. À Dona Terezinha por cuidar tão bem de mim, que me faz sentir ser filho de verdade;

Ao CNPq pelo suporte financeiro;

Ao meu orientador Severino Júnior, por ser um exemplo de liderança, de criatividade, de amizade, de pessoa a ser seguido, e acima de tudo, pela parceria frutífera de tantos anos;

Ao professor Eduardo Falcão por ser um ponto de equilíbrio no desenvolvimento desse trabalho, pelas discussões e pela orientação sempre presente;

Aos professores do DQF pelas experiências vivenciadas dentro e fora da sala de aula, em especial à Prof^ª. Ingrid Weber, Prof. Alfredo Arnóbio, Prof. Ricardo Oliveira, Prof. Jorge Neves, Prof. Oscar Malta e Prof. Ricardo Longo;

Ao IFPB na pessoa do Prof. Sérgio Ricardo pela compreensão e apoio;

A todos os meus amigos de vida acadêmica Diego Jéssica, Ester, Luciana, Janine, Ronaldo, Juliano, Edilânio, Arthur, André Rocha, Aluízio, Raphael, Michele Patrícia, Flávia e Euzébio pelos ótimos e inesquecíveis momentos de graduação e pós-graduação;

Aos pessoal do BSTR (Fernanda, Ferreira, Leonis, Marcelo, Danilo, Rodrigo, Alice, Alysson, Cintya, Amanda, Gilvaldo, Ciele, Raquel e Alana) pelo excelente ambiente de trabalho, espírito de equipe e companheirismo. Aqui em especial à Carlos Alberto, Guilherme Coimbra, Elisabete Menezes, Daniel Malo e Marcos de Paula, por serem grandes amigos e por vibrarem por cada conquista minha.

Aos amigos pessoais Edilson Alves, Flávio Rossiter, Alexandre Perazzo, Fernanda Spinelli, Fernando Barbosa, Eric Luiz, Fabiana Amaral, Cristiana Marinho, Fátima Andrade, Claudio Lourenço, Hélio Souza, Rosângela Soares e Berenice Zacarias por serem pessoas tão maravilhosas e inesquecíveis.

Ao Prof. Jaroslaw Chojnacki (Gdansk University of Thecnology, Polônia) e a Prof^a. Claudia Gatto (IQ-UnB) pelo suporte essencial nas análises de raios-X de monocristal. Ao Prof. George Chaves (UFRPE) pela colaboração nos ensaios biológicos e ao Prof. Fernando Machado pelas medidas magnéticas.

A Eliete, Elaine e Elias (Central Analítica - UFPE) e Francisco (CETENE) pela ajuda caracterizações dos materiais.

RESUMO

Este trabalho apresenta a síntese e caracterização de materiais cristalinos inorgânicos, mais especificamente complexos e redes de coordenação a partir de metais de transição e íons lantanídeos. Para tal fim utilizamos ligantes flexíveis e macrocíclicos, uma vez que estes são pouco explorados na literatura. Para este fim, foram utilizadas as técnicas de síntese hidrotermal e cristalização por evaporação do solvente para obtenção dos compostos.

Foram utilizados o ácido iminodiacético (H_2IDA) e a cucurbit[6]urila ($CB[6]$) como ligantes de trabalho afim de complexa-lás com íons Cu^{2+} e Ln^{3+} ($Ln = Sm, Eu, Tb$ e Tm), respectivamente. Foi obtido ainda o ácido 2,5-piperazinadiona-1,4-diacético (H_2PDA), derivado do H_2IDA , sendo possível obter compostos de coordenação com metais 3d e íons lantanídeos com este ligante.

No caso dos sistemas $Cu-IDA$, foi investigada a influência dos parâmetros de síntese na formação dessa rede de coordenação, bem como verificadas a estrutura cristalina e as propriedades magnéticas deste material. Para o ligante H_2PDA , os compostos obtidos com cobre mostraram interessantes propriedades farmacológicas, em especial a inibição tumoral e atividade analgésica no sistema nervoso central. Para os sistemas com lantanídeos, foram obtidas redes tridimensionais e suas propriedades espectroscópicas foram investigadas teórica e experimentalmente.

A cucurbit[6]urila se mostrou um ligante interessante para complexação com íons lantanídeos. O sistema $Sm(Cu)-CB[6]$ obtido apresentou mudanças reversíveis de coloração em função da temperatura devido aos processos de hidratação e desidratação do composto, propriedades ópticas ainda não encontradas na literatura em compostos com cucurbiturilas. Foram obtidos ainda complexos deste ligante com Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} e Tm^{3+} . Para estes, foi possível a resolução da estrutura de monocristal e sua correlação com as propriedades espectroscópicas destes materiais.

Palavras Chave: Química inorgânica, complexos, redes de coordenação.

ABSTRACT

This work focused on the synthesis and characterization of inorganic crystalline materials, specifically coordination complexes and frameworks, with transition metals and lanthanides ions. It was used flexible and macrocyclic ligands because their diversity of structural motifs. Hydrothermal synthesis and crystallization by slow solvent evaporation were used to obtain the compounds.

The iminodiacetic acid (H_2IDA) and cucurbit[6]uril (CB[6]) were the ligand employed to obtain compounds with Cu^{2+} and Ln^{3+} ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}$ and Tm), respectively. The 2,5-piperazinedione-1,4-diacetic acid (H_2PDA) synthesized from the H_2IDA , was coordinated to 3d metal and lanthanide ions.

In the case of Cu-IDA systems, we investigated the influence of the parameters of synthesis in the formation of this network. The crystal structure analysis and the magnetic properties of this material were also investigated. For the H_2PDA linker, compounds obtained with copper show interesting pharmacological properties, particularly tumor-inhibiting and analgesic activity in the central nervous system. For systems with lanthanides ions, three-dimensional networks were obtained and their spectroscopic properties were investigated theoretically and experimentally.

The cucurbit[6]uril proved as an interesting ligand for complexation with lanthanide ions. The Sm (Cu)-CB[6] system obtained showed reversible color changes depending on the temperature due to hydration and dehydration of the compound, optical properties not yet found in the literature of compounds with cucurbituril. Complexes with this ligand and Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} and Tm^{3+} were obtained. For these compounds, it was possible to solve the single crystal structure and its correlation with the spectroscopic properties of these materials.

Key words: Inorganic chemistry, complexes, coordination networks.

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1: *Fundamentação Teórica e Objetivos*

FIGURA 1.1: Esquema de estruturas 1D, 2D e 3D formada pela conexão de ligantes orgânicos e centros metálicos (adaptado da referência [23]).....	33
FIGURA 1.2: Fluxograma hierárquico dos conceitos envolvidos nas redes de coordenação sólidas, adaptado da referência [29].....	35
FIGURA 1.3: Principais redes de coordenação sólidas relatadas na literatura, (a) MOF-5, (b) CuBTC e (c) MIL-53.....	38
FIGURA 1.4: IRMOFs - Série Isoreticular da MOF-5 [22]	39
FIGURA 1.5: Alguns policarboxilatos aromáticos (adaptado da referência [44]) ...	40
FIGURA 1.6: Alguns modos de coordenação do grupo carboxíla. (a) monodentado, (b) quelato, (c) bidentado ponte (syn-syn), (d) ponte oxo, (e) bidentado ponte (syn-anti), (f) bidentado ponte (anti-anti), (e) oxo-quelato [45] ...	40
FIGURA 1.7: Alguns ligantes N-Doadores empregados nas sínteses de redes de coordenação sólidas (adaptado da referência [46])	41
FIGURA 1.8: Correlações entre a estereoquímica do ligante e a estrutura da rede de coordenação a ser obtida [46]	43
FIGURA 1.9: (a) estrutura 1D da rede de coordenação $[\text{CoL}(\text{SCN})_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (L = bis(4-piridinacarboxamida-1,6-hexano)-N,N'-dióxido) mostrando o papel das ligações de hidrogênio (b) na interações entre as cadeias-Sugano) para íon d^2 em campo octaédrico	44
FIGURA 1.10: Estrutura da rede $[\text{Zn}(\text{BDC})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, destacando em cinza as interações π - π entre os anéis aromáticos ao longo das estruturas 1D [48]	45

FIGURA 1.11: Estrutura do Mo-BTC (BTC = 1,3,5-Benzenotricarboxilato) e seus diferentes tamanhos de poro (esfera azul e amarelas) [49]	46
FIGURA 1.12: Diferentes comportamentos das redes de coordenação no processo de adsorção e dessorção de moléculas [50].....	47
FIGURA 1.13: Esquema da reação de formação de carbonatos cíclicos catalisada pela MOF-5 [60]	49
FIGURA 1.14: Estrutura da primeira rede de coordenação quiral sintetizada [62]....	50
FIGURA 1.15: Ligantes quirais derivados do 1,1'-binaftaleno-2,2'-diol usados na síntese de redes de coordenação quirais (adaptado da referência 67).....	51
FIGURA 1.16: Isoterma de adsorção de CO ₂ da MOF-177 em comparação a zeólitas 13x e ao carvão ativo MAXSORB (adaptado da referência [78]) A linha contínua indica o armazenamento do CO ₂ em um cilindro com ausência de material adsorvente	53
FIGURA 1.17: Diferentes estruturas de poros contidas na NU-100, usada no armazenamento de hidrogênio (adaptado da referência [89]).....	54
FIGURA 1.18: Esquema de pós-síntese sequencial possibilitando a introdução de dois grupos funcionais distintos na mesma rede de coordenação [92]	55
FIGURA 1.19: Cinética de liberação do fármaco Ibuprofeno no sistema MIL-53 (adaptado da referência [95])	56

CAPÍTULO 2: *Experimental*

FIGURA 2.1: Estrutura do ácido iminodiacético (H ₂ IDA).....	60
FIGURA 2.2: Estrutura do cucurbit[6]uril (CB[6])	60
FIGURA 2.3: Fluxograma das sínteses realizadas partindo do ácido iminodiacético e sais de cobre em diferentes pH's iniciais.....	62

FIGURA 2.4: Estrutura do ácido d-tartárico (H_2Tar).....	63
FIGURA 2.5: Instrumentação da síntese hidrotermal. (a) Reator de teflon e capa metálica e (b) Forno programável	64

CAPÍTULO 3: *Síntese, Estrutura e Propriedades Magnéticas de Redes de Coordenação com Cobre e o Ácido Iminodiacético*

FIGURA 3.1: Conformações e modos de coordenação do ácido succínico com o H_2O : Conformação trans com (a) modo de coordenação quelato e (b) oxo-quelato; Conformação Gauche com (c) modo de coordenação quelato/oxo-quelato e (d) modo ponte/oxo-quelato [8].....	83
FIGURA 3.2: Estrutura do ácido Iminodiacético.....	84
FIGURA 3.3: Empacotamento cristalino da rede $[Gd_2Cu_3(IDA)_6]_n$ visto do eixo c	85
FIGURA 3.4: Rede $[Pr(HIDA)(H_2O)_4]Cl_2(H_2O)_3$ vista ao longo do eixo a e poliedros de coordenação em torno dos íons Pr^{3+}	86
FIGURA 3.5: Estrutura lamelar da rede $[Cu(IDA)(H_2O)]_n$ vista ao longo do eixo a ..	87
FIGURA 3.6: Resumo das sínteses realizadas partindo do ácido iminodiacético e sais de cobre em diferentes pH's iniciais.	90
FIGURA 3.7: Espectro de infravermelho no estado sólido a temperatura ambiente do $[Cu(IDA)(H_2O)_2]$ obtido usando acetato de cobre (em vermelho) e do ácido iminodiacético (em preto) destacando os principais modos vibracionais	93
FIGURA 3.8: Espectro de infravermelho no estado sólido a temperatura ambiente do $[Cu_2(Tar)_2(H_2O)_2]4H_2O$ destacando os principais modos vibracionais	94
FIGURA 3.9: Padrão de difração de pó do $[Cu(IDA)(H_2O)_2]$ cristalizando a partir do acetato de cobre (em preto) e simulado da estrutura cristalina (em vermelho). Em destaque os principais planos de difração do composto.....	95

FIGURA 3.10: (a) Poliedro de coordenação do átomo de cobre na rede [Cu(IDA)(H ₂ O) ₂]. Em destaque as distâncias de ligação no eixo da distorção tetragonal. (b) Ambiente de coordenação dos íons Cu ²⁺ na rede de coordenação [Cu(IDA)(H ₂ O) ₂]. Os átomos de hidrogênio estão omitidos para melhor visualização.....	97
FIGURA 3.11: Estrutura 2D formada pelas interações entre as cadeias unidimensionais do composto [Cu(IDA)(H ₂ O) ₂].....	98
FIGURA 3.12: Poliedros de coordenação do (a) Cu1 e do (b) Cu2 na rede 2D [Cu ₂ (Tar) ₂ (H ₂ O) ₂]4H ₂ O.	99
FIGURA 3.13: Diferentes tipos de ligantes contidos na rede [Cu ₂ (Tar) ₂ (H ₂ O) ₂]4H ₂ O e seus respectivos modos de coordenação.	100
FIGURA 3.14: Estrutura 2D da rede [Cu ₂ (Tar) ₂ (H ₂ O) ₂]4H ₂ O, destacando as posições do Cu1 (poliedro azul) e do Cu2 (poliedro verde).....	101
FIGURA 3.15: Empacotamento das sequências 2D na rede [Cu ₂ (Tar) ₂ (H ₂ O) ₂]4H ₂ O mostrando as moléculas de água na região interplanar	101
FIGURA 3.16: Curva termogravimétrica em atmosfera de N ₂ do composto [Cu(IDA)(H ₂ O) ₂], destacando os processos de decomposição em cada faixa de temperatura.....	102
FIGURA 3.17: Curva termogravimétrica em atmosfera de N ₂ do composto [Cu ₂ (Tar) ₂ (H ₂ O) ₂]4H ₂ O, destacando os processos de decomposição em cada faixa de temperatura.....	103
FIGURA 3.18: Espectro de excitação (em preto) e emissão (azul) do [Cu(IDA)(H ₂ O) ₂] sólido a temperatura ambiente.....	104
FIGURA 3.20: Susceptibilidade magnética em função da temperatura do [Cu(IDA)(H ₂ O) ₂]. Em destaque os modelos matemáticos utilizados para o ajuste da curva experimental	105

CAPÍTULO 4: Síntese, caracterização e aplicações farmacológicas de compostos de coordenação

FIGURA 4.1: Estrutura do Ácido 2,5-Piperazinadiona-1,4-diacético	118
FIGURA 4.2: Modos de Coordenação do H ₂ PDA encontrados em redes de coordenação sintetizadas com íons lantanídeos [34]b	119
FIGURA 4.3: Mecanismo de ciclodesidratação intermolecular de formação do H ₂ PDA	121
FIGURA 4.4: Espectro de absorção no infravermelho do ligante H ₂ PDA em estado sólido à temperatura ambiente. Em destaque, as bandas de absorção dos principais grupos funcionais presentes no composto	123
FIGURA 4.5: Espectro de ressonância magnética nuclear de ¹ H do H ₂ PDA em DMSO.....	124
FIGURA 4.6: Espectro de ressonância magnética nuclear de ¹³ C do H ₂ PDA em DMSO.....	124
FIGURA 4.7: Micrografia eletrônica enfocando o monocristal do Ácido 2,5-Piperazinadiona-1,4-diacético.	125
FIGURA 4.8: Difrátogramas experimental e calculado do ácido H ₂ PDA destacando os principais planos de difração.....	126
FIGURA 4.9: Estrutura do H ₂ PDA no estado sólido.....	127
FIGURA 4.10: Curvas TGA do ligante em atmosfera inerte de N ₂	128
FIGURA 4.11: Espectros normalizados de excitação e emissão do H ₂ PD.	129
FIGURA 4.12: Espectros de Infravermelho do composto [Cu(PDA)(H ₂ O) _{2,5}] em água (preto) e em DMF (vermelho)	131

FIGURA 4.13: Imagens de MEV do $[\text{Cu}(\text{PDA})(\text{H}_2\text{O})_{2,5}]$ (a) sintetizado em DMF e (b) sintetizado em água.....	132
FIGURA 4.14: Difratoformas normalizados de pó dos produtos obtidos em água e em DMF.....	132
FIGURA 4.15: Curvas termogravimétrica do composto $[\text{Cu}(\text{PDA})(\text{H}_2\text{O})_{2,5}]$ sintetizado em água	134
FIGURA 4.16: Curvas termogravimétrica do composto $[\text{Cu}(\text{PDA})(\text{H}_2\text{O})_{2,5}]$ sintetizado em DMF	134
FIGURA 4.17: Espectro de excitação dos produtos a temperatura ambiente no estado sólido destacando as respectivas transições do campo ligante.....	136
FIGURA 4.18: Espectro de emissão em estado sólido à temperatura ambiente do $[\text{Cu}(\text{PDA})(\text{H}_2\text{O})_{2,5}]$ em água sob diferentes comprimentos de onda de excitação ...	137
FIGURA 4.19: Espectro de Emissão em estado sólido à temperatura ambiente do $[\text{Cu}(\text{PDA})(\text{H}_2\text{O})_{2,5}]$ obtido em DMF sob diferentes comprimentos de onda de excitação	137
FIGURA 4.20: Variação temporal do crescimento de tumores de Eherlich de camundongos tratados com Cu-PDA na dose de 6,6 mg/Kg	141

CAPÍTULO 5: *Estudo teórico e experimental da luminescência de redes de coordenação 3D contendo íons Ln^{3+}*

FIGURA 5.1: Estruturas obtidas sob as mesmas condições sintéticas para diferentes íons lantanídeos com o ácido H_2PDA	149
FIGURA 5.2: Espectro de infravermelho da rede $[\text{Eu}(\text{HIDA})_3(\text{H}_2\text{O})_4]$ (em preto) e do ligante livre (em vermelho), ambos no estado sólido a temperatura ambiente	152
FIGURA 5.3: Imagem de microscopia eletrônica de varredura de um monocristal do composto (a) $[\text{Gd}(\text{PDA})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_3$ e (b) $[\text{Eu}(\text{PDA})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_3$	153

FIGURA 5.4: Ambiente químico (acima) e poliedro de coordenação (abaixo) do íon gadolínio no Gd-PDA.....	155
FIGURA 5.5: Modos de coordenação dos ânions PDA^{2-} encontrados nos compostos	155
FIGURA 5.6: Estrutura 2D do composto Gd-PDA na perspectiva do plano <i>bc</i>	158
FIGURA 5.7: Empacotamento cristalino final do composto Gd-PDA	158
FIGURA 5.8: Padrões de difração de pó do Eu-PDA obtidos da estrutura de monocristal (em vermelho) e da estrutura simulada usando o método Sparkle/PM3 (em preto).....	159
FIGURA 5.9: Curvas TGA do $[\text{Eu}(\text{PDA})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_4]$ em atmosfera de N_2	161
FIGURA 5.10: Curvas TGA do $[\text{Gd}(\text{PDA})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_4]$ em atmosfera de N_2	161
FIGURA 5.11: Espectro de excitação e emissão da rede de coordenação Gd-PDA	162
FIGURA 5.12: Espectro de excitação da rede Eu-PDA no estado sólido a temperatura ambiente	163
FIGURA 5.13: Níveis de energia experimentais e transições eletrônicas do espectro de excitação da rede Eu-PDA.....	163
FIGURA 5.14: Espectro de emissão da rede Eu-PDA no estado sólido a temperatura ambiente destacando as transições eletrônicas características do íon Eu^{3+}	164
FIGURA 5.15: Diagrama dos níveis de energia do composto Eu-PDA mostrando os canais mais prováveis do processo de transferência de energia intramolecular ..	166

**CAPÍTULO 6: Síntese, estrutura cristalina e propriedades
espectroscópicas de complexos a base de cucurbiturilas e íons
lantanídeos**

- FIGURA 6.1:** Estrutura de dupla hélice do DNA formada por interações específicas entre bases nitrogenadas [6].....174
- FIGURA 6.2:** Estruturas do (a) calixarenos, (b) éteres coroa e (c) ciclodextrinas, alguns dos principais macrocíclicos relatados na literatura.....175
- FIGURA 6.3:** Esquema de reação da síntese clássica das cucurbiturilas temperatura ambiente.....176
- FIGURA 6.4:** Estrutura da cucurbiturilas (C=cinza, H=branco, O=vermelho, N=azul) [17].....176
- FIGURA 6.5:** Estrutura de poros do (a) CB[6] e (b) CB[8] no estado sólido [32].....178
- FIGURA 6.6:** Estrutura do $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_7\text{Cl}_3]\text{CB}[6]\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})$ destacando as ligações de hidrogênio (linhas pontilhadas vermelhas) entre as unidades inorgânicas, os CB[6] e as moléculas de água. C = cinza, O = vermelho, N = azul, Ni = verde, S = amarelo, Mo = ciano, hidrogênios estão omitidos.....179
- FIGURA 6.7:** Estrutura do $(\text{H}_3\text{O})_6[\text{Gd}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_5\text{NH}_4\text{COO})_2(\text{CB}[6])_2]\text{Cl}_8 \cdot 36\text{H}_2\text{O}$ mostrando as unidades OD interconectadas por interações intermoleculares (linhas tracejadas) [40].....180
- FIGURA 6.8:** Estrutura da rede bidimensional $\{\text{Sm}_3(\text{H}_2\text{O})_8[\text{Cl}@Q[5]]_2\}_3 \cdot 5\text{NO}_3 \cdot 2\text{Cl} \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ [43].....181
- FIGURA 6.9:** Evolução temporal do processo reversível de hidratação e desidratação do Sm(Cu)-CB[6]. (a) Amostra bruta, (b) após aquecimento à 120°C, (c) 30 segundos após o aquecimento, (d) 2 minutos após o aquecimento, (e) 5 minutos após o aquecimento e (f) 2h após o aquecimento.....183

FIGURA 6.10: Espectros de infravermelho do CB[6] (em preto) e do Sm(Cu)-CB[6] (em vermelho) em estado sólido a temperatura ambiente. Em destaque as principais bandas de absorção.....	185
FIGURA 6.11: Imagem de microscopia eletrônica de varredura e espectro de EDS do sistema Sm(Cu)-CB[6], destacando os elementos encontrados na amostra	186
FIGURA 6.12: Evolução da morfologia do sistema Sm(Cu)-CB[6] em função da umidade, acompanhado por microscopia eletrônica de varredura no modo ambiental.....	187
FIGURA 6.13: Curva TGA do sistema Sm(Cu)-CB[6] no estado sólido em atmosfera inerte	188
FIGURA 6.14: Espectro de excitação (emissão em 549 nm) em estado sólido a temperatura ambiente do sistema Sm(Cu)-CB[6], destacando as transições eletrônicas envolvidas	189
FIGURA 6.15: Espectro de emissão (excitação em 481 nm) a temperatura ambiente em estado sólido do Sm(Cu)-CB[6] destacando as transições eletrônicas envolvidas no processo.....	190
FIGURA 6.16: Espectro de emissão em diferentes temperaturas do sistema Sm(Cu)-CB[6] em estado sólido.....	190
FIGURA 6.17: Espectros de infravermelho do CB[6] (em vermelho) e do composto contendo európio (em preto) em estado sólido a temperatura ambiente. Em destaque as principais bandas de absorção	192
FIGURA 6.18: Espectro de RMN de ^{13}C do composto Sm-CB[6]	193
FIGURA 6.19: Poliedro de coordenação do íon európio no Eu-CB[6]	196
FIGURA 6.20: Unidade de coordenação do composto Eu-CB[6].....	197
FIGURA 6.21: Ligações de hidrogênio no Eu-CB[6]	198
FIGURA 6.22: Empacotamento cristalino final do Eu-CB[6]	199

FIGURA 6.23: Curva TGA do sistema Eu-CB[6] em atmosfera de N ₂ . Em destaque o esquema de decomposição do composto	200
FIGURA 6.24: Espectro de excitação e emissão no estado sólido a temperatura ambiente do CB[6] livre	201
FIGURA 6.25: Espectro de emissão (com excitação em 394 nm) no estado sólido a temperatura ambiente e níveis de energia experimentais do Eu-CB[6]	202
FIGURA 6.26: Espectro de emissão (com excitação em 401 nm) no estado sólido a temperatura ambiente e níveis de energia experimentais do Sm-CB[6].....	203
FIGURA 6.27: Espectro de emissão (com excitação em 368 nm) no estado sólido a temperatura ambiente e níveis de energia experimentais do Tb-CB[6].....	203

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 2: *Experimental*

TABELA 2.1: Reagentes e solventes utilizados nos procedimentos experimentais	69
---	----

CAPÍTULO 3: *Síntese, Estrutura e Propriedades Magnéticas de Redes de Coordenação com Cobre e o Ácido Iminodiacético*

TABELA 3.1: Percentagens de análise elementar, experimentais e calculadas do [Cu(IDA)(H ₂ O) ₂] e do [Cu ₂ (Tar) ₂ (H ₂ O) ₂]4H ₂ O	92
TABELA 3.2: Parâmetros experimentais de difração de raios-X de monocristal do [Cu(IDA)(H ₂ O) ₂] e do [Cu ₂ (Tar) ₂ (H ₂ O) ₂]4H ₂ O	96
TABELA 3.3: Valores de constante de acoplamento, momento magnético efetivo e R ² para os modelos utilizados	106

CAPÍTULO 4: *Síntese, caracterização e aplicações farmacológicas de compostos de coordenação*

TABELA 4.1: Percentagens de análise elementar experimentais e calculadas do H ₂ PDA	122
TABELA 4.2: Percentagens de análise elementar experimentais dos compostos de cobre comparadas com o calculado para a fórmula [Cu(PDA)(H ₂ O) _{2,5}]	130

TABELA 4.3: Percentagens de perda de massa obtidas experimentalmente em comparação com os dados calculados pela fórmula proposta	135
---	-----

TABELA 4.4: Peso médio relativo (g/g de peso corpóreo) de diferentes órgãos de camundongos tumorados estimulados com Cu-PDA, na dose de 6,6 mg/Kg	142
--	-----

CAPÍTULO 5: *Estudo teórico e experimental da luminescência de redes de coordenação 3D contendo íons Ln^{3+}*

TABELA 5.1: Valores experimentais da análise CHN dos sistemas Ln-PDA os valores calculados para as fórmulas propostas.....	151
---	-----

TABELA 5.2: Parâmetros experimentais de difração de raios-X de monocristal do Gd-PDA e do Eu-PDA	154
---	-----

TABELA 5.3: Principais ângulos ($^{\circ}$) e distâncias de ligação ($\text{\AA}$) das redes de coordenação Gd-PDA e Eu-PDA	156
--	-----

TABELA 5.4: Parâmetros de cela experimentais e simulados	159
---	-----

TABELA 5.5: Parâmetros de intensidade, taxas de decaimento, eficiência quântica e tempos de vida da rede Eu-PDA experimentais e calculados.....	165
--	-----

CAPÍTULO 6: *Síntese, estrutura cristalina e propriedades espectroscópicas de complexos a base de cucurbiturilas e íons lantanídeos*

TABELA 6.1: Propriedades estruturais e físico-químicas das cucurbiturilas [16,17,21]	177
---	-----

TABELA 6.2: Valores CHN experimentais e calculados do sistema Sm(Cu)-CB[6] .	184
---	-----

TABELA 6.3: Valores CHN experimentais e calculados dos sistemas Ln-CB[6]	191
---	-----

TABELA 6.4: Informações cristalográficas dos compostos Ln-CB[6]194

TABELA 6.5: Distâncias de ligação dos Ln-CB[6] (Å)195

LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES

1D	Unidimensional
2D	Bidimensional
3D	Tridimensional
BDC	1,4-Benzenodicarboxilato
BINOL	1,1'-binafitaleno-2,2'-diol
BTC	1,3,5-Benzenotricarboxilato
CB[6]	Cucurbit[6]urila
CB[n]	Cucurbit[n]urila
CHN	Carbono, hidrogênio, nitrogênio
CuBTC	$\text{Cu}_2(\text{BTC})_3$
CVD	Deposição química de vapor
DMF	N,N'-dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DNA	Ácido desoxirribonucleico
DRX	Difração de raios-X
DTA	Análise térmica diferencial
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
H ₂ IDA	Ácido iminodiacético
H ₂ PDA	Ácido 2,5-piperazinadiona-1,4-diacético
H ₂ Suc	Ácido Succínico
H ₂ Tar	Ácido Tartárico
HKUST	Hong Kong University of Science and Technology
IRMOF	<i>Isorecticular Metal-Organic Frameworks</i>
IV	Infravermelho
Ln	Lantanídeo

MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MEV-ES	Microscopia eletrônica de varredura modo ambiental
MIL	Materials Institute Lavoisier
MoBTC	$\text{Mo}_2(\text{BTC})_3$
MOF	Metal-Organic Frameworks
n-Bu ₄ NBr	Brometo de tetra(n-butil)amônio
NH ₂ -BDC	2-amino-1,4-benzenodicarboxíliato
NU	Northwestern University
Ox	Oxalato
PC	Polímeros de coordenação
RMN	Ressonância magnética nuclear
SBU	<i>Secondary building units</i>
SNA	Sistema nervoso autonômico
SNC	Sistema nervoso central
TGA	Análise Termogravimétrica
UV-VIS	Ultravioleta-visível
ZIF	<i>Zeolitic Imidazolate Frameworks</i>
ZnBDC	Zinco-1,4-benzenodicarboxilato

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: *Fundamentação Teórica e Objetivos*

1.0.	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	31
1.1.	REDES DE COORDENAÇÃO: NOVOS RUMOS DA QUÍMICA INORGÂNICA.....	32
1.2.	NOMENCLATURA E DEFINIÇÕES	34
1.3.	SÍNTESE E LIGANTES EM REDES DE COORDENAÇÃO	35
1.4.	ESTRUTURA E APLICAÇÕES.....	42
1.4.1.	Estrutura	42
1.4.2.	Aplicações	47
1.4.2.1.	Catálise	48
1.4.2.2.	Adsorção	52
2.0.	Objetivos.....	57
	REFERÊNCIAS.....	58

CAPÍTULO 2: *Experimental*

1.0.	EXPERIMENTAL	69
1.1.	REAGENTES.....	69
1.2.	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	70
1.2.1.	Preparação dos Cloretos de Lantanídeos	70

1.2.2. Síntese do sistema Cu-IDA	71
1.2.3. Síntese do sistema Cu-Tar	72
1.2.4. Síntese do ácido 2,5-piperazinadiona-1,4-diacético (H ₂ PDA).....	73
1.2.5. Síntese do sistema Cu-PDA	74
1.2.6. Síntese das redes Ln-PDA (Ln=Eu e Gd).....	75
1.2.7. Síntese do Sistema Sm(Cu)-CB[6] (CB[6]= Cucurbit[6]urila)	75
1.2.8. Síntese dos sistemas Ln-CB[6].....	75
1.3. CARACTERIZAÇÃO.....	76
1.3.1. Análise elementar	76
1.3.2. Espectroscopia de absorção no infravermelho.....	76
1.3.3. Análise termogravimétrica	76
1.3.4. Espectroscopia de luminescência.....	77
1.3.5. Microscopia eletrônica de varredura.....	77
1.3.6. Ressonância magnética nuclear de ¹ H e ¹³ C.....	77
1.3.7. Difração de raios-X de pó	78
1.3.8. Difração de raios-X de monocristal.....	78
1.3.9. Propriedades magnéticas	79
1.3.10. Ensaio biológicos.....	79
1.3.11. Simulação computacional.....	80

**CAPÍTULO 3: Síntese, Estrutura e Propriedades Magnéticas de Redes
de Coordenação com Cobre e o Ácido Iminodiacético**

1. INTRODUÇÃO.....	82
1.1. LIGANTES FLEXÍVEIS	82
1.1.1. Ácido iminodiacético	83
1.2. REDES DE COORDENAÇÃO COM O ÁCIDO IMINODIACÉTICO (H ₂ IDA): UMA REVISÃO	84
1.2.1. Redes mistas heterometálicas 3d-4f.....	84
1.2.2. Redes contendo íons lantanídeos	85
1.2.3. Redes com Metais de Transição	86
1.3. H ₂ IDA: Aplicações	87
2. RESULTADOS E DISCUSSÃO	89
2.1. SOBRE AS SÍNTESES REALIZADAS	89
2.2. CARACTERIZAÇÃO DAS REDES [Cu(IDA) ₂ (H ₂ O) ₂] e [Cu ₂ (Tar) ₂ (H ₂ O) ₂]4H ₂ O.....	91
2.2.1. Composição Química: AE e IV	91
2.2.2. Estrutura Cristalina: DRX de pó e Monocristal	94
2.2.3. Propriedades Físico-Química: TGA, Luminescência e Magnetismo	102
3. CONCLUSÕES PARCIAIS	107
REFERÊNCIAS	108

CAPÍTULO 4: *Síntese, caracterização e aplicações farmacológicas de compostos de coordenação*

1. INTRODUÇÃO.....	116
1.1. COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO EM APLICAÇÕES FARMACOLÓGICAS.....	116
1.2. LIGANTES EM REDES DE COORDENAÇÃO	117
1.3. ÁCIDO 2,5-PIPERAZINADIONA-1,4-DIACÉTICO (H ₂ PDA)	117
2. RESULTADOS E DISCUSSÃO	120
2.1. SOBRE AS SÍNTESES REALIZADAS.....	120
2.2. CARACTERIZAÇÃO DO H ₂ PDA	121
2.2.1. Composição Química: AE, IV e RMN	121
2.2.2. Estrutura e Morfologia: MEV e DRX de pó	125
2.2.3. Propriedades Físico-Química: TGA/DTA e Luminescência	127
2.3. CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA Cu-PDA.....	129
2.3.1. Composição Química: AE e IV	129
2.3.2. Estrutura e Morfologia: MEV e DRX de pó	131
2.3.3. Propriedades Físico-Química: TGA e Luminescência	133
2.4. ENSAIOS DE ATIVIDADE ESPONTÂNEA.....	138
2.5. ATIVIDADE ANTITUMORAL	140
3. CONCLUSÕES PARCIAIS	143
REFERÊNCIAS	144

CAPÍTULO 5: *Estudo teórico e experimental da luminescência de redes de coordenação 3D contendo íons Ln³⁺*

1. INTRODUÇÃO.....	147
1.1. PARADIGMA TEORIA X EXPERIMENTO	147
1.1.1. Compostos com íons lantanídeos.....	148
1.2. COMPOSTOS Ln-H ₂ PDA.....	148
2. RESULTADOS E DISCUSSÃO	150
2.1. SOBRE AS SÍNTESES REALIZADAS	150
2.2. CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA Ln-PDA	150
2.2.1. Composição Química: AE e IV	150
2.2.2. Estrutura e Morfologia: MEV, difração de Raios-X de monocristal e simulação computacional	152
2.2.3. Propriedades Físico-Química: TGA/DTA e Luminescência.....	160
3. CONCLUSÕES PARCIAIS.....	167
REFERÊNCIAS.....	168

CAPÍTULO 6: *Síntese, estrutura cristalina e propriedades espectroscópicas de complexos a base de cucurbiturilas e íons lantanídeos*

1. INTRODUÇÃO.....	173
1.1. SISTEMAS MACROCÍCLICOS	174
1.2. CUCURBITURILAS	175
1.2.1. Redes e Complexos com CB[n]	178

2. RESULTADOS E DISCUSSÃO	182
2.1. SOBRE AS SÍNTESES REALIZADAS	182
2.2. CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA Sm(Cu)-CB[6]	184
2.2.1. Composição Química: AE e IV	184
2.2.2. Estrutura e Morfologia: MEV-EDS e MEV-EM.....	186
2.2.3. Propriedades Físico-Químicas: TGA e Luminescência	188
2.3. CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA Ln-CB[6]	191
2.3.1. Composição Química: AE, IV e RMN	191
2.3.2. Estrutura: Raios-X de monocristal	193
2.3.3. Propriedades Físico-Químicas: TGA e Luminescência	199
3. CONCLUSÕES PARCIAIS	204
REFERÊNCIAS	205

CAPÍTULO 7: CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

ANEXOS 1: Informações complementares do Capítulo 3.....	213
ANEXOS 2: Informações complementares do Capítulo 5.....	216
ANEXOS 3: Informações complementares do Capítulo 6.....	218
ANEXOS 4: Artigos publicados.....	223

CAPÍTULO 1:

Fundamentação Teórica e Objetivos

1. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Em 1913, Alfred Werner foi laureado com o primeiro prêmio Nobel ligado à Química Inorgânica por seus avanços nos estudos de estrutura, estereoquímica e reatividade dos complexos, elevando a Química de Coordenação a um patamar de destaque dentro da ciência em geral [1]. Apesar de ter se iniciado em 1597 com a síntese do íon complexo tetramincobre(II) [2], a química desses compostos evoluiu essencialmente no século XX, com o desenvolvimento de técnicas de síntese e caracterização, bem como a aplicação desses materiais em diversas áreas como fotônica, biotecnologia, materiais magnéticos, pigmentos inorgânicos, farmacologia, etc. [2-4].

Basicamente constituídos por um centro metálico e ligantes (moléculas neutras, ânions, etc.), a sistemática dos compostos de coordenação é bastante difundida, bem como as teorias que justificam suas propriedades, como, por exemplo, o comportamento óptico e magnético [2-4]. Para um dado cátion metálico, moléculas orgânicas podem se coordenar com estes, formando sistemas metal-orgânicos, que apresentam características oriundas de ambas as partes constituintes: orgânica e inorgânica.

Embora os metais de transição, em especial os da série “3d”, sejam bastante explorados na literatura em geral, os íons lantanídeos apresentam um lugar de destaque, muito devido às suas propriedades luminescentes características dos mesmos. Dentro dessa perspectiva, para um metal de interesse, a escolha do ligante a ser utilizado na coordenação é um fator importante, e a síntese e utilização de novas moléculas orgânicas é uma abordagem bastante atual em química de coordenação.

A evolução das técnicas de caracterização de materiais contribuiu positivamente para o entendimento e racionalização das propriedades dos compostos de coordenação. Dentro desses avanços, a determinação estrutural via técnicas de difração de raios-X de monocristal proporcionou um salto gigantesco do ponto de vista das relações estrutura-atividade-aplicação.

A resolução estrutural provocou ainda o surgimento de classificações de compostos de coordenação do ponto de vista do tipo de ligação, conectividade entre os átomos, etc. Nessa perspectiva, surgiram as chamadas redes de coordenação; materiais que apresentam repetições das ligações coordenadas ao longo dos eixos cristalográficos e, em alguns casos, contêm porosidade intrínseca [5].

1.1. REDES DE COORDENAÇÃO: NOVOS RUMOS DA QUÍMICA INORGÂNICA

Os avanços tecnológicos e as perspectivas científicas ao longo dos anos constituem grandes desafios para diversos campos estratégicos de pesquisa. Dentre estes, a Química de Materiais juntamente com a Engenharia de Cristais, Física do Estado Sólido e outros campos correlatos tem desempenhado um importante papel no desenvolvimento de novos materiais [6-10].

A multifuncionalidade dos materiais porosos dentro desse contexto é um fato atrativo, visto que um dado sólido poroso pode se apresentar como solução para diversos tipos de problemas, tais como, a questão dos poluentes ambientais, o armazenamento de gases combustíveis, a síntese de novas drogas quirais, dentre muitos outros [6,7]. Desde a sua concepção em meados do século XVIII [2], estes sólidos têm evoluído bastante em suas principais propriedades físico-químicas: área superficial, tamanho e formato do poro, bem como na diversidade de estrutura e composição [7,10-12].

Por muitas décadas, as zeólitas foram os principais representantes dos sólidos porosos inorgânicos, muito disso devido aos eficientes métodos de obtenção de aluminossilicatos sintéticos, assim como ao seu desempenho em processos adsorptivos e catalíticos [13,14]. A partir dos anos 90 com os trabalhos de Robson [15,16] e Yaghi [17,18], os sólidos porosos cristalinos formados por centros metálicos interligados por moléculas orgânicas tem se destacado bastante, em virtude da versatilidade química apresentada por seus compostos em comparação aos materiais porosos clássicos (zeólitas, carvão ativo, etc.) [19].

A química de tais compostos tem sido um dos enfoques principais no âmbito da Química Inorgânica sintética atual, porém, as definições e nomenclaturas da área ainda não são de consenso geral na comunidade científica. Embora o termo “polímero de coordenação” (PC) não seja recente [20], este parece ser o mais amplamente difundido. Outras designações como “sólidos híbridos porosos”, “compostos híbridos orgânico-inorgânicos”, “redes híbridas de coordenação” e similares são usados com frequência. A nomenclatura “*Metal-Organic Frameworks*” (MOFs), introduzido por Yaghi em 1995 [21], certamente é o termo de maior impacto na conjectura atual das redes híbridas de coordenação, e, embora a insistência de seu criador em diferenciá-lo dos demais [22], a maior parte dos artigos passou a usar este e os demais termos como sinônimos para designar uma única classe de compostos sólidos porosos.

De maneira geral, as redes de coordenação são sólidos oriundos da reação entre íons metálicos e ligantes orgânicos multidentados formando sequências metal-ligante 1D, 2D e 3D, e seus empacotamentos finais geram estruturas cristalinas regulares tridimensionais (Figura 1.1) [19]. Estas unidades orgânicas e inorgânicas, denominadas unidades de construção secundárias (SBU, do inglês *secondary building units*), estão interligadas por ligações fortes e apresentam características como robustez, possibilidade de modificação pós-sintética do ligante, alta cristalinidade e estruturas bem definidas permitindo estabelecer relações entre estruturas e propriedades [19,22].

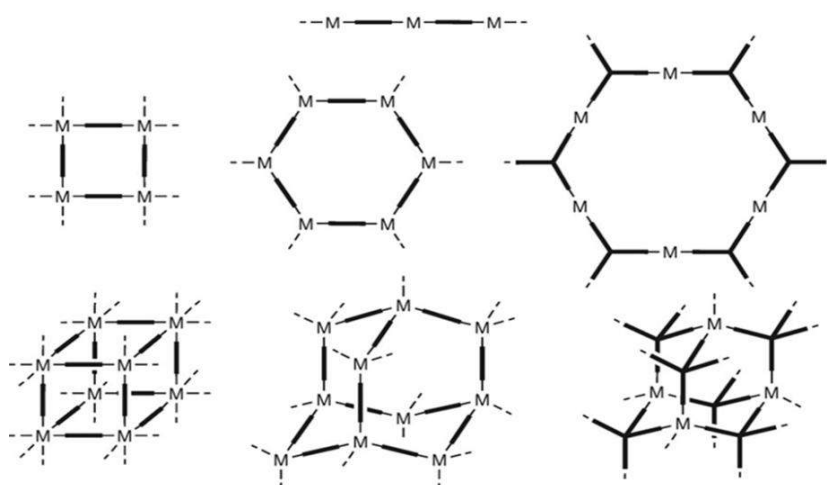


Figura 1.1: Esquema de estruturas 1D, 2D e 3D formada pela conexão de ligantes orgânicos e centros metálicos (adaptado da referência [23]).

1.2. NOMENCLATURA E DEFINIÇÕES

Enquanto não exista uma resolução oficial a respeito destes compostos, observamos na literatura algumas tentativas individualizadas de sistematização do que seria ou não seria definido como um polímero de coordenação. Como exemplo disso, temos a curta discussão comparativa entre os termos “MOF” e “polímeros de coordenação”, publicada em 2009 por Biradha [24], onde o mesmo sugere a utilização do termo “polímeros de coordenação” para sólidos porosos cuja estrutura de ligações coordenadas metal-ligante se repete uni- ou bidimensionalmente ao longo dos eixos cristalográficos da rede enquanto uma “MOF” seria definida como estruturas cuja célula unitária é 3D. Outra iniciativa interessante foi proposta por Cheetham e colaboradores, observando se a conectividade entre os centros metálicos ao longo dos eixos cristalinos se dá através de toda a estrutura do ligante orgânico (conectividade metal-ligante-metal) ou simplesmente pelos átomos doadores de elétrons (conectividade inorgânica) [25,26]. É importante frisar ainda as distinções entre MOFs e PCs feitas por Yaghi [27], baseada na composição das SBUs, energias de ligação e a presença de contra-íon na estrutura de poros do material.

Em agosto de 2009 iniciou-se um projeto coordenado pela divisão de Química Inorgânica da IUPAC para fins de normatização dos conceitos e da nomenclatura em torno dos polímeros de coordenação/MOFs [28]. Os primeiros indicativos foram publicados [29] e contém as noções iniciais que nortearam o documento definitivo, já publicado em 2013 [30]. As recomendações [29,30] apontam para a manutenção da nomenclatura “polímero de coordenação” indicando a dimensionalidade da estrutura (1D, 2D ou 3D), sendo os compostos 2D e 3D melhor descritos pelo termo “rede de coordenação sólida”. Quanto à nomenclatura “MOF”, essa passa a ser uma subclasse das redes de coordenação 2D e 3D, contudo, contendo poros intrínsecos na estrutura. A Figura 1.2 mostra um fluxograma hierárquico a respeito da nova sistematização das redes de coordenação.

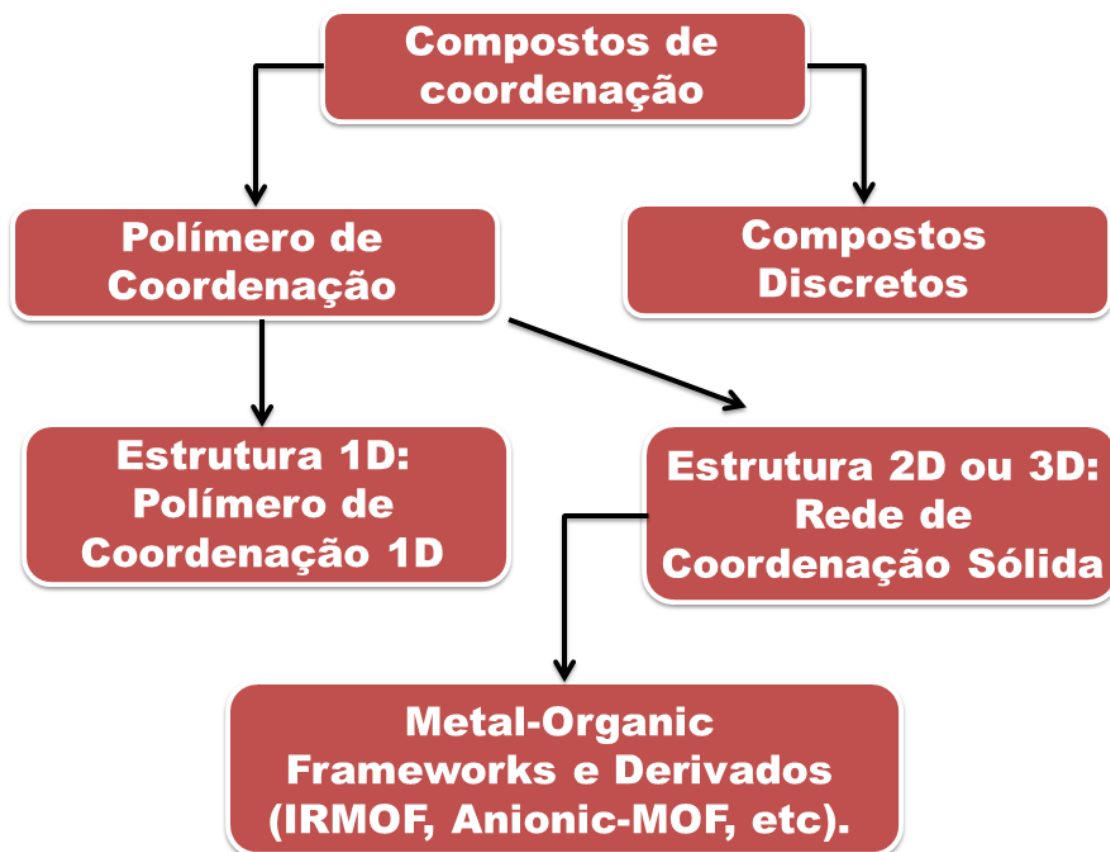


Figura 1.2: Fluxograma hierárquico dos conceitos envolvidos nas redes de coordenação sólidas (adaptado da referência [29]).

1.3. SÍNTESE E LIGANTES EM REDES DE COORDENAÇÃO

Como citado acima, simplificadaamente a obtenção das redes de coordenação se dá a partir de ligantes multifuncionalizados com grupos nucleofílicos e cátions metálicos. Para essas sínteses, podem ser empregados diversos procedimentos já bem descritos na literatura, contudo os mecanismos de formação e crescimento do cristal ainda são um campo de estudo inexplorado. Muitos métodos são descritos na literatura tais como sonoquímica (ultrassom), mecanoquímico (livre de solvente), via eletroquímica, sol-gel, difusão em fase líquida e gasosa, hidrotermal assistida por micro-ondas e ionotermal (usando líquidos iônicos como solventes), etc. [23,26,31-33]. Serão descritos em detalhes neste trabalho apenas os métodos efetivamente utilizados como ferramenta de síntese.

A síntese hidrotermal (meio aquoso) e solvotermal (outros solventes) sem dúvida são os métodos mais amplamente utilizados. Esses termos englobam

processos onde as reações químicas se processam em ambiente fechado a uma dada temperatura, tipicamente superior ao ponto de ebulição do solvente utilizado [34]. Convencionalmente, os métodos hidro(solvo)térmicos se dão em temperaturas entre 120 °C e 260 °C e a pressão do sistema é autogerada, sendo originalmente utilizada para mimetizar as condições de síntese geotérmicas dos minerais [35]. Nesses processos, as propriedades do solvente (em especial a viscosidade) são modificadas de modo a facilitar a solubilização dos precursores e favorecendo as etapas de crescimento do cristal. Uma vez que a reação se passa fora do equilíbrio, fases cinéticas metaestáveis são favorecidas em relação aos produtos termodinâmicos [35], induzindo à formação de estruturas que não poderiam ser cristalizadas na temperatura ambiente.

Embora seja simples do ponto de vista de montagem experimental, o processo hidro(solvo)térmico apresenta uma complexa combinação de parâmetros experimentais, denominados parâmetros químicos (precursores orgânicos e inorgânicos, natureza do solvente, pH, etc.) e termodinâmicos (temperatura e tempo de reação) [34]. Sendo assim, entender a influência individual que cada um destes tem na obtenção de uma dada estrutura, bem como as interações sinérgicas entre os mesmos, se mostra um desafio para a química destes compostos [36-38]. Sínteses hidro e solvotermiais possibilitam ainda uma série de reações *in situ* tais como oxidações, reduções, hidrólises, entre outros [35], permitindo a geração de novos ligantes durante o processo de formação da rede [39]. Contudo, a síntese de novos ligantes orgânicos usando tais métodos ainda não foi bem explorada na literatura.

Outro procedimento empregado nas sínteses de redes de coordenação consiste na obtenção de cristais à temperatura ambiente, onde os reagentes de partida (sal metálico, ligante, etc.) são solubilizados, e o sistema é colocado para a cristalização à temperatura e pressão ambiente. Durante este processo, ocorre a evaporação lenta do solvente e a consequente precipitação do produto na forma de cristais. Assim, o tempo reacional depende da natureza química do mesmo. Note que nesse caso, os reagentes têm tempo para estabelecer ligações químicas e interações intermoleculares de modo a obter a estrutura de menor energia, isto é, a reação deve levar preferencialmente ao produto termodinâmico.

Este método baseado em saturação da solução se mostra simples, uma vez que as manipulações experimentais e instrumentação são bem básicas, contudo, deve-se estar atento à relação solubilidade dos reagentes/volatilidade do solvente, visto que estes devem ser os parâmetros chave de síntese. Outra questão ainda em aberto é a reprodutibilidade do método, devido às variações das condições de pressão e temperatura ambientes de acordo com cada localidade. Embora não relatado na maioria dos artigos de revisão de redes de coordenação, esse procedimento experimental é adotado frequentemente como opção para a síntese desses compostos [37], bem como usado de modo comparativo ao método hidrotérmico [40].

Em 1999, a MOF-5 obtida por Yaghi e colaboradores [41] revolucionou as redes de coordenação sólidas do ponto de vista de síntese, *design* e concepção. O material é constituído pelo ácido 1,4-bezenodicarboxílico (1,4-BDC) conectado a tetraedros de ZnO_4 formando uma rede 3D cúbica com área superficial de $2900 \text{ m}^2/\text{g}$ e uma surpreendente densidade de apenas $0,59 \text{ g/cm}^3$. Ainda no mesmo ano foi relatado a síntese da CuBTC (HKUST-1) por Williams [42] formada pela coordenação de íons cobre com o ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico (BTC) com área superficial $2100 \text{ m}^2/\text{g}$. Estes dois compostos, juntamente com a MIL-53 (Cr-BDC, $1500 \text{ m}^2/\text{g}$) [43], se tornaram as estruturas mais estudadas no âmbito das redes de coordenação. A Figura 1.3 ilustra as estruturas das principais redes de coordenação estudadas na literatura.

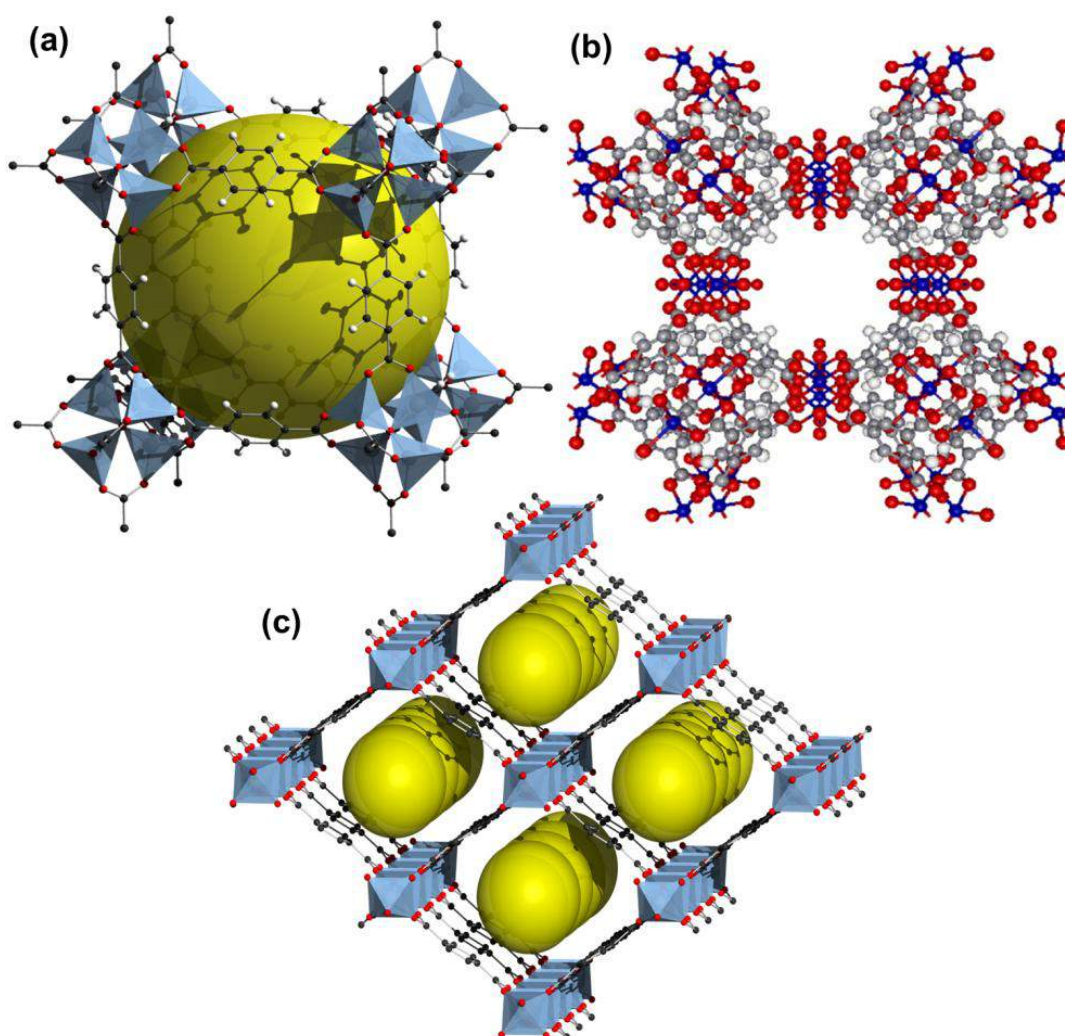


Figura 1.3: Principais redes de coordenação sólidas relatadas na literatura, (a) MOF-5, (b) CuBTC e (c) MIL-53

Além de terem grande aplicabilidade em diversos campos como adsorção e catálise, o mesmo processo de síntese (solvotermal), alta área superficial, entre outras similaridades, essas três redes se tornaram pioneiras no uso de ligantes aromáticos funcionalizados com grupos ácidos carboxílicos. A consolidação de tais ligantes se deu com a série isorecticular da MOF-5 [44], denominadas IRMOFs, representadas na Figura 1.4.

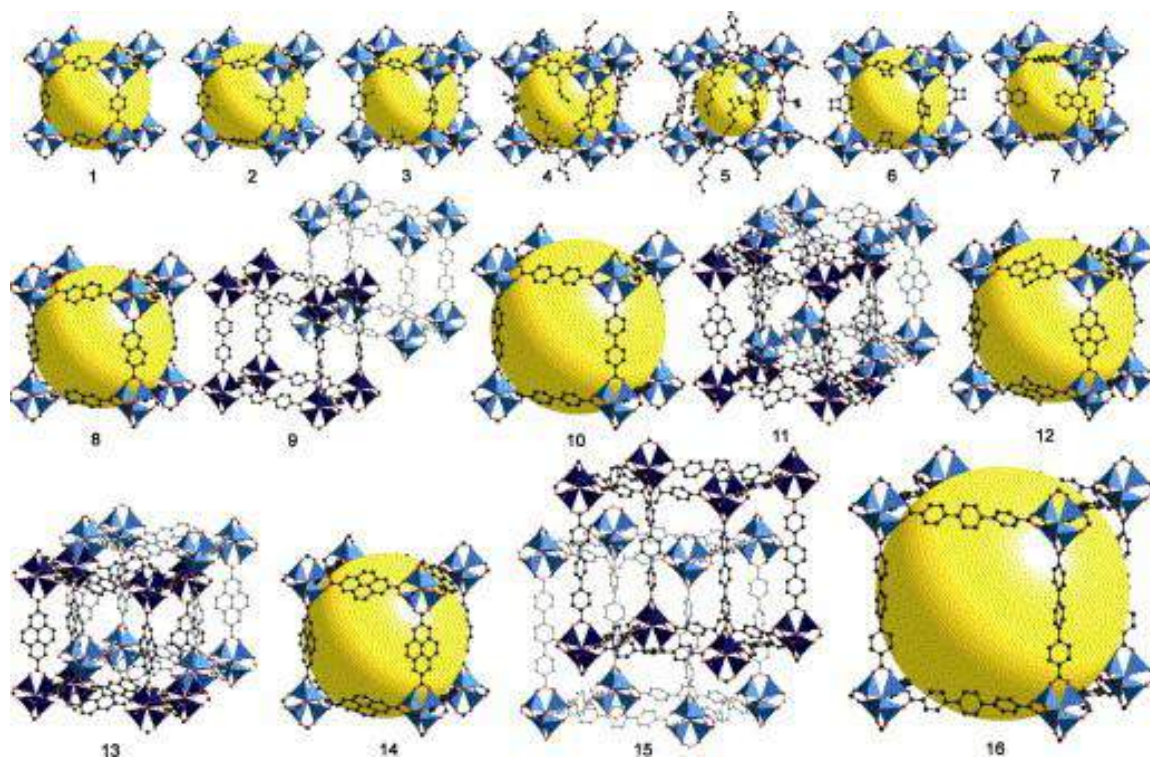


Figura 1.4:IRMOFs - Série Isoreticular da MOF-5 [22].

Os policarboxilatos aromáticos (Figura 1.5) são basicamente compostos por um esqueleto constituído de um ou vários anéis aromáticos (condensados e/ou conjugados) funcionalizados com grupos carboxila em diversas posições ao longo da cadeia. A quase-planaridade do anel proporciona um caráter direcional às ligações formadas induzindo ao crescimento preferencial do cristal em direções fixas no espaço. Outro ponto importante é a presença do grupo carboxila que permite uma variedade de modos de coordenação (Figura 1.6), o que favorece a diversidade estrutural das redes de coordenação. Outra vantagem dessa classe de ligantes são as amplas possibilidades de funcionalização do anel aromático via reações orgânicas, permitindo modificações químicas mesmo com o sólido poroso já formado.

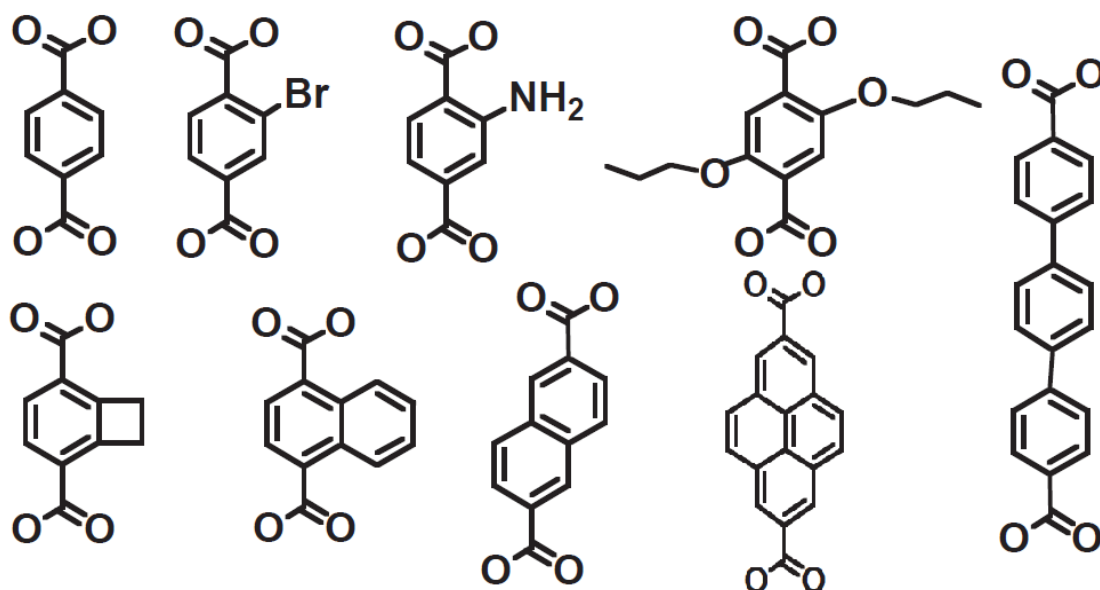


Figura 1.5: Alguns policarboxilatos aromáticos (adaptado da referência [44]).

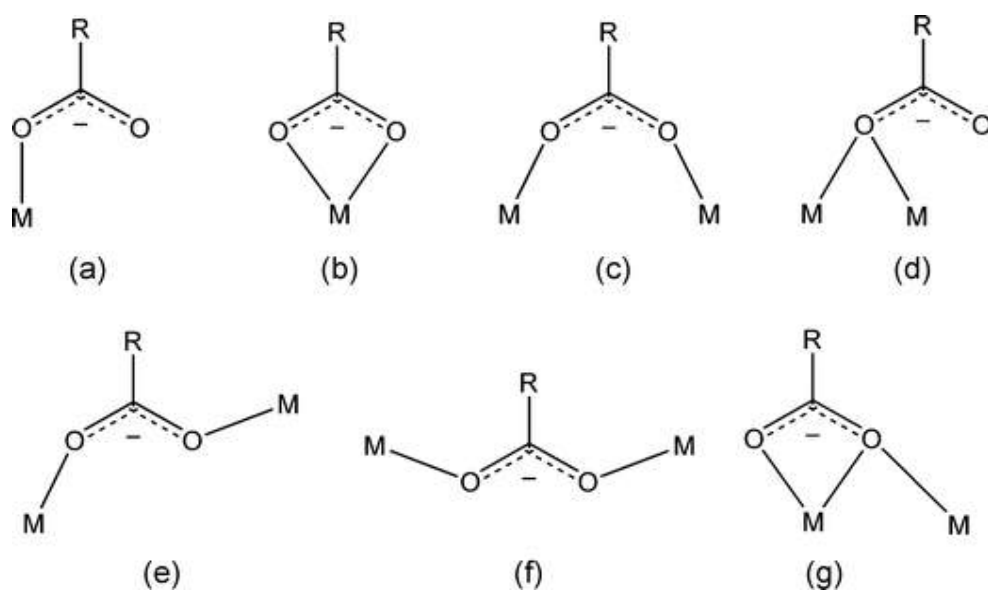


Figura 1.6: Alguns modos de coordenação do grupo carboxíla. (a) monodentado, (b) quelato, (c) bidentado ponte (syn-syn), (d) ponte oxo, (e) bidentado ponte (syn-anti), (f) bidentado ponte (anti-anti), (g) oxo-quelato [45].

Com menor ênfase, os ligantes *N*-doadores aromáticos (Figura 1.7) são também empregados na síntese de redes de coordenação. Tipicamente, estes ligantes são anéis piridinas, pirimidinas, pirróis, pirazinas e derivados que possuem uma grande capacidade de coordenação com a maioria dos centros metálicos, em especial os metais de transição “d”, embora não apresentem a mesma diversidade

nos modos de coordenação dos grupos ácidos carboxílicos. São muito utilizados como ligantes auxiliares e, por serem neutros, redes de coordenação contendo exclusivamente esses ligantes frequentemente contém contra-íons nos poros da estrutura [23], sendo uma exceção disso as ZIFs (do inglês *Zeolitic Imidazolate Frameworks*), onde o imidazol encontra-se desprotonado atuando como o próprio contra-íon na rede.

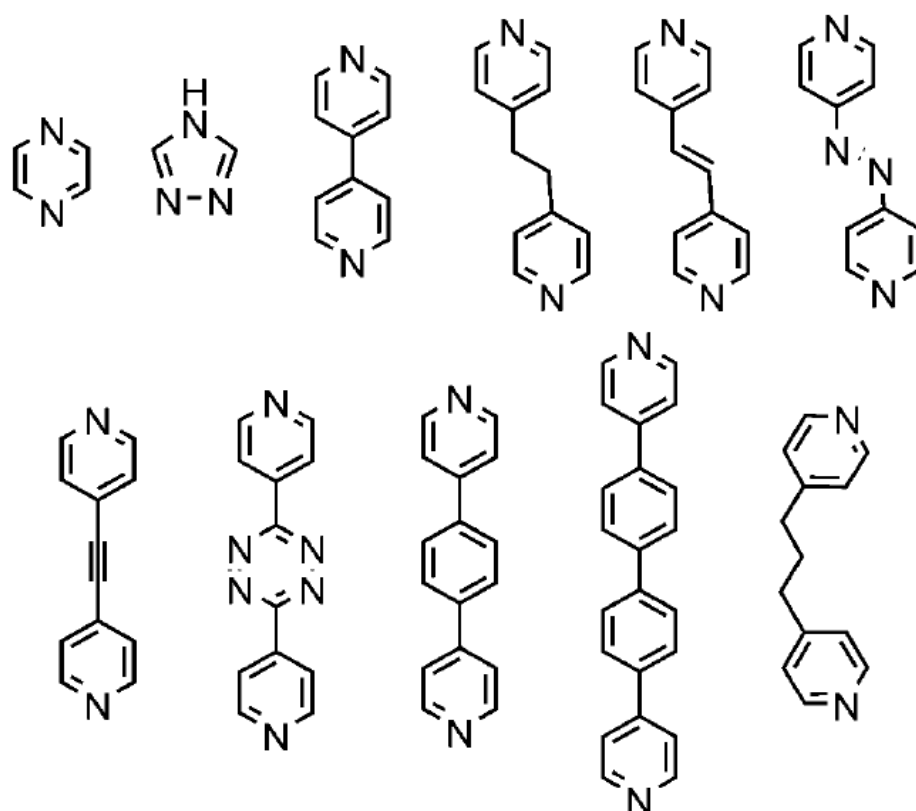


Figura 1.7: Alguns ligantes N-doadores empregados nas sínteses de redes de coordenação sólidas (adaptado da referência [46]).

Nesse contexto, existe uma busca incessante por novos ligantes multifuncionalizados e, por isso, cada vez mais a colaboração com a química orgânica sintética se torna imprescindível. Uma alternativa aos ligantes convencionalmente usados (tais como os citados acima) são os ligantes flexíveis ou até mesmo macrocíclicos, visto que as propriedades inerentes às redes com estes são pouco estudadas na literatura. Sendo pontos centrais desta tese, estas duas classes serão exploradas em detalhes em capítulos posteriores.

1.4. ESTRUTURA E APLICAÇÕES

1.4.1 Estrutura

Simplificadamente, as redes de coordenação apresentam uma constituição semelhante à das zeólitas, exceto pela subunidade de construção orgânica presente na estrutura. A presença da parte orgânica abre caminho para novas possibilidades do ponto de vista da estrutura do sólido a ser formado, uma vez que muitos grupos funcionais não só apresentam diversos modos de ligação com cátions metálicos, como também introduzem interações moleculares que contribuem positivamente para formação do composto.

Para uma dada rede de coordenação, o arranjo final obtido é resultado da interação sinérgica entre os modos de coordenação acessíveis ao conector orgânico e as possíveis geometrias adotadas pelo íon metálico. Nessa perspectiva, a síntese se torna um jogo de informações regido pelos parâmetros de síntese (pH, temperatura, concentração, etc.), no qual o objetivo final é a estrutura (1D, 2D ou 3D) desejada. Contudo, esta nem sempre pode ser predita, mas pode ser direcionada ao resultado almejado (ou próximo disto) de acordo com a escolha dos reagentes e condições de partida. Assim, a distribuição estérica dos grupos doadores de elétrons na cadeia orgânica do ligante e a geometria preferencial (para um dado metal) devem ser observadas com atenção durante o planejamento de síntese. A Figura 1.8 ilustra algumas correlações entre a estereoquímica do ligante orgânico e as possíveis estruturas de rede de coordenação que podem ser geradas a partir delas.

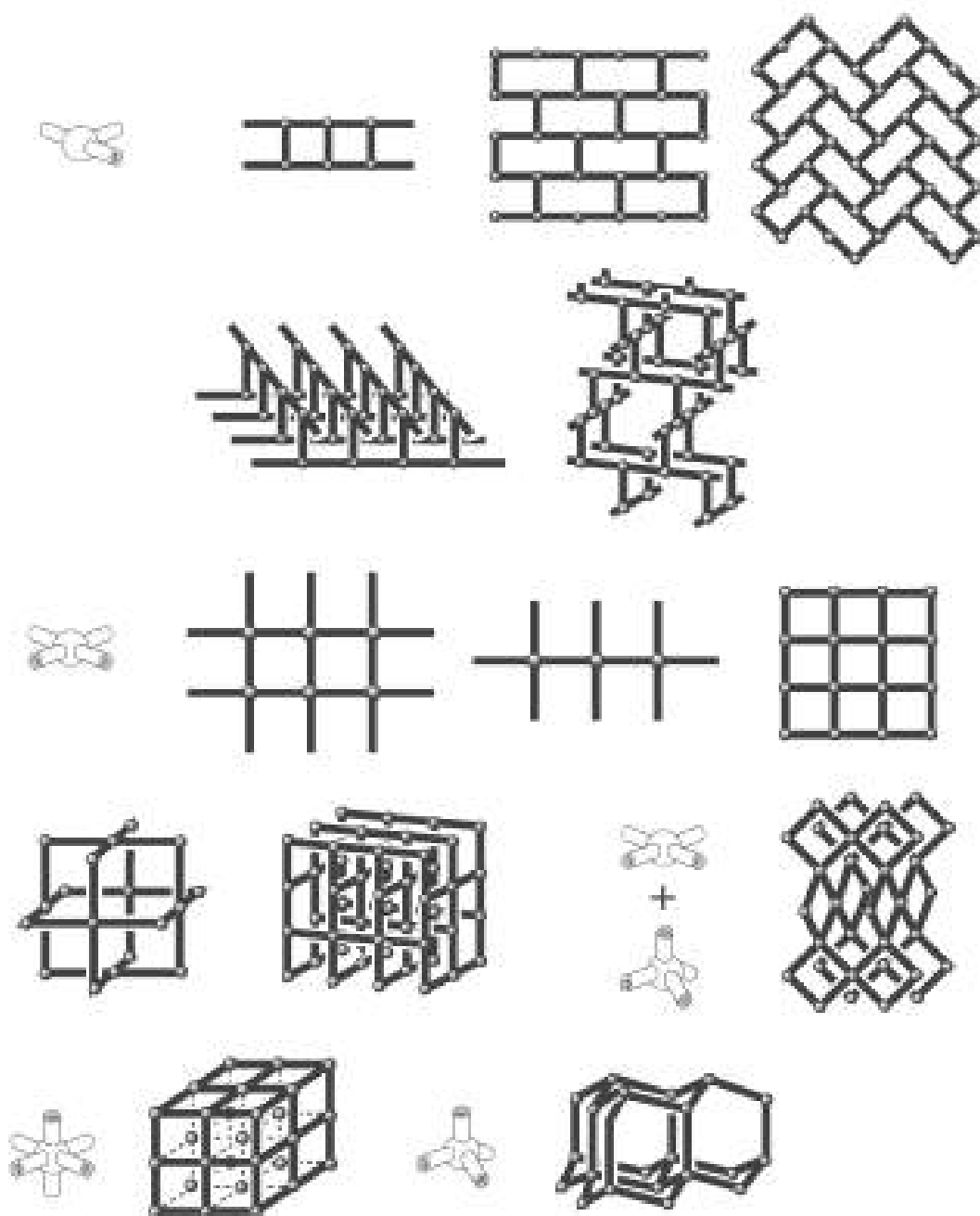


Figura 1.8: Correlações entre a estereoquímica do ligante e a estrutura da rede de coordenação a ser obtida [46].

Por definição, uma rede de coordenação é um sólido cristalino, contudo, a extensão das ligações coordenadas pode variar de acordo com cada composto. Note que, uma vez que a estrutura final do composto é tridimensional (cristal), nos casos de células unitárias 1D (em cadeia) e 2D (lamelar), as interações intermoleculares tais como o empacotamento π - π , dipolo-dipolo e sobretudo as ligações de hidrogênio, são fundamentais para a construção do empacotamento

cristalino final. Como exemplo disso pode-se citar as estruturas da rede com íons cobalto e o ligante bis(4-piridinacarboxamida-1,6-hexano)-N,N'-dióxido [47], onde a estereoquímica do ligante favorece a formação de cadeias (Figura 1.9a) interligadas entre si por ligações de hidrogênio (Figura 1.9b) e do ZnBDC (BDC = 1,4-bezenodicarboxilato) sintetizado em nosso laboratório [48] onde as interações entre os anéis aromáticos (π - π) são fundamentais para a formação do empacotamento final (Figura 1.10).

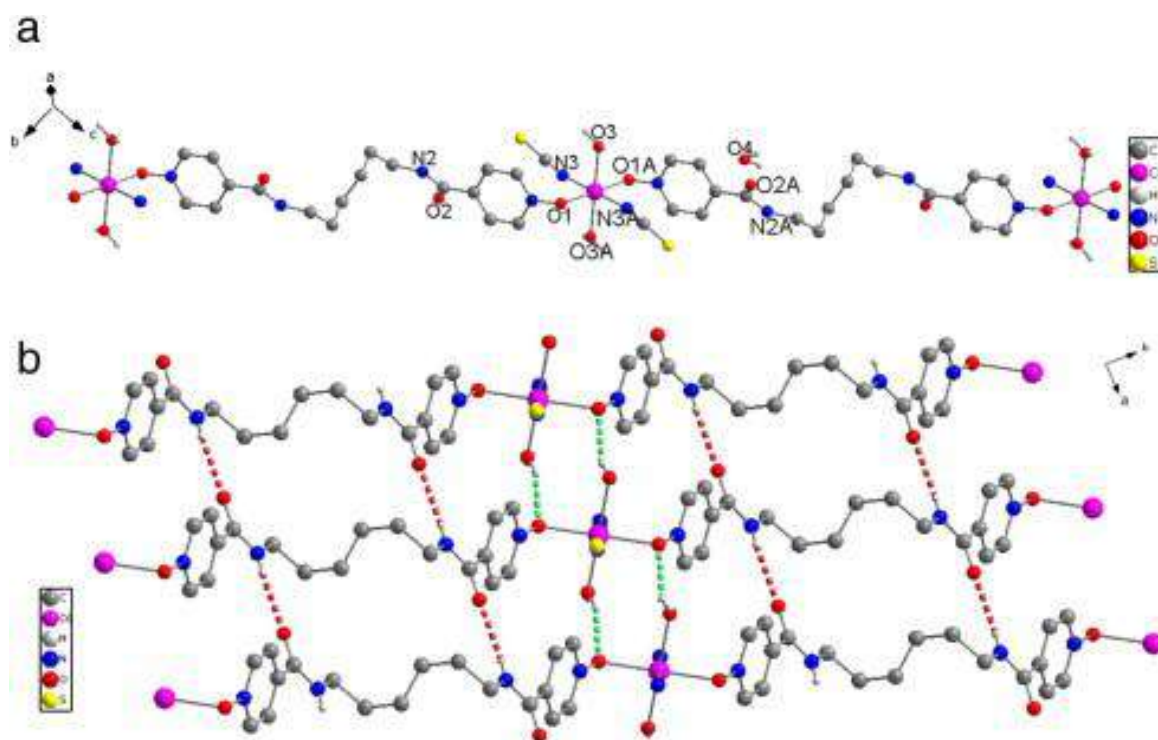


Figura 1.9: (a) estrutura 1D da rede de coordenação $[\text{CoL}(\text{SCN})_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (L = bis(4-piridinacarboxamida-1,6-hexano)-N,N'-dióxido) mostrando o papel das ligações de hidrogênio (b) na interações entre as cadeias.

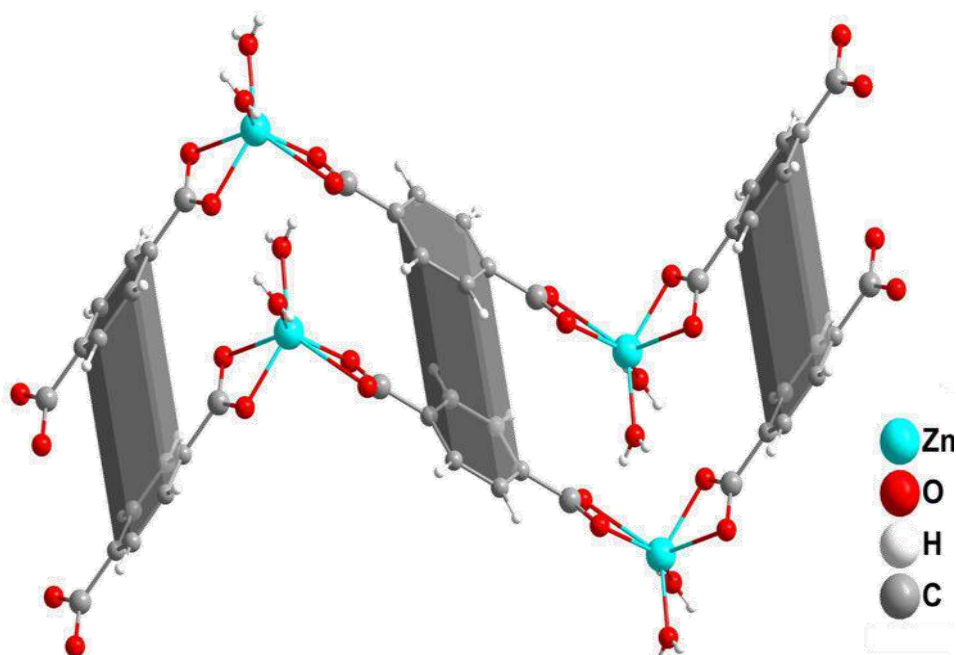


Figura 1.10: Estrutura da rede $[\text{Zn}(\text{BDC})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, destacando em cinza as interações π - π entre os anéis aromáticos ao longo das estruturas 1D [48].

Em resumo, os polímeros de coordenação 1D e 2D são formados essencialmente por ligações coordenadas metal-ligante juntamente com interações supramoleculares unindo cadeias ou lamelas para formar a estrutura cristalina final. Em contrapartida, redes de coordenação 3D são constituídas por sequências metal-ligante ininterruptas nas três dimensões cristalográficas [46].

Em alguns destes casos resultam em sólidos que apresentam porosidade na forma de cavidades, canais ou espaços interlamelares. Como todos dessa classe de materiais, as redes de coordenação podem abrigar moléculas hospedeiras nesses espaços vazios na estrutura. Embora estas sejam organizadas e regulares em toda a sua extensão, cada material apresenta uma distribuição de tamanhos e formatos de poros característica, sendo esta homogênea ou não. A Figura 1.11 apresenta o composto MoBTC sintetizado por Kaskel e colaboradores [49] destacando os diferentes tamanhos de poro da estrutura.

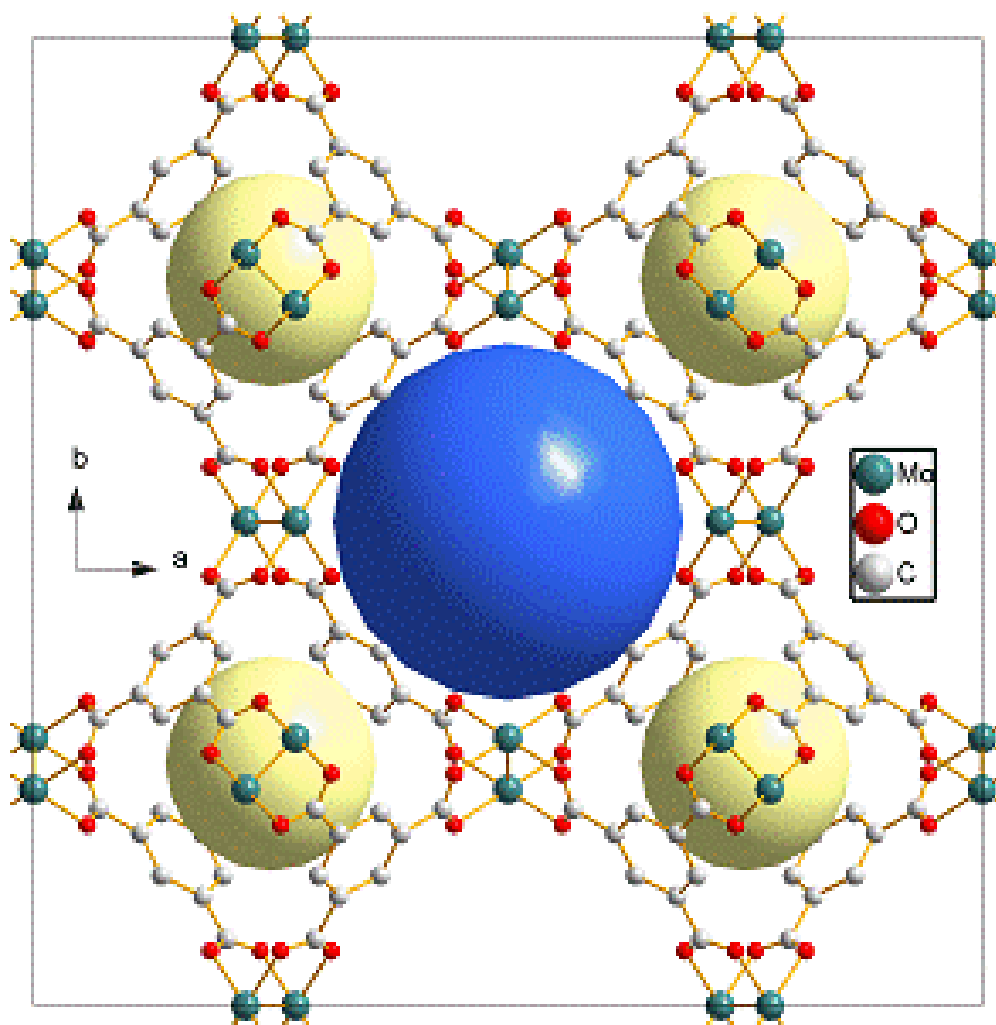


Figura 1.11: Estrutura do Mo-BTC (BTC = 1,3,5-Benzenotricarboxilato) e seus diferentes tamanhos de poro (esferas azul e amarelas) [49].

A depender da interação da molécula hospedeira com a estrutura da rede, podem-se classificar os polímeros de coordenação em 1º geração, 2º geração e 3º geração [50]. No primeiro caso, ocorrem interações com a molécula adsorvida, de modo que a remoção desta provoca o colapso da estrutura. Nas redes de 2º geração, os materiais apresentam porosidade permanente mesmo com a remoção das moléculas hospedeiras. No caso da 3º geração, estes são chamados materiais “*soft*”, uma vez que apresenta uma estrutura adaptável à molécula a ser adsorvida, contudo apresentando porosidade permanente. A Figura 1.12 ilustra o comportamento das estruturas de 1º, 2º e 3º geração com relação à adsorção de moléculas.

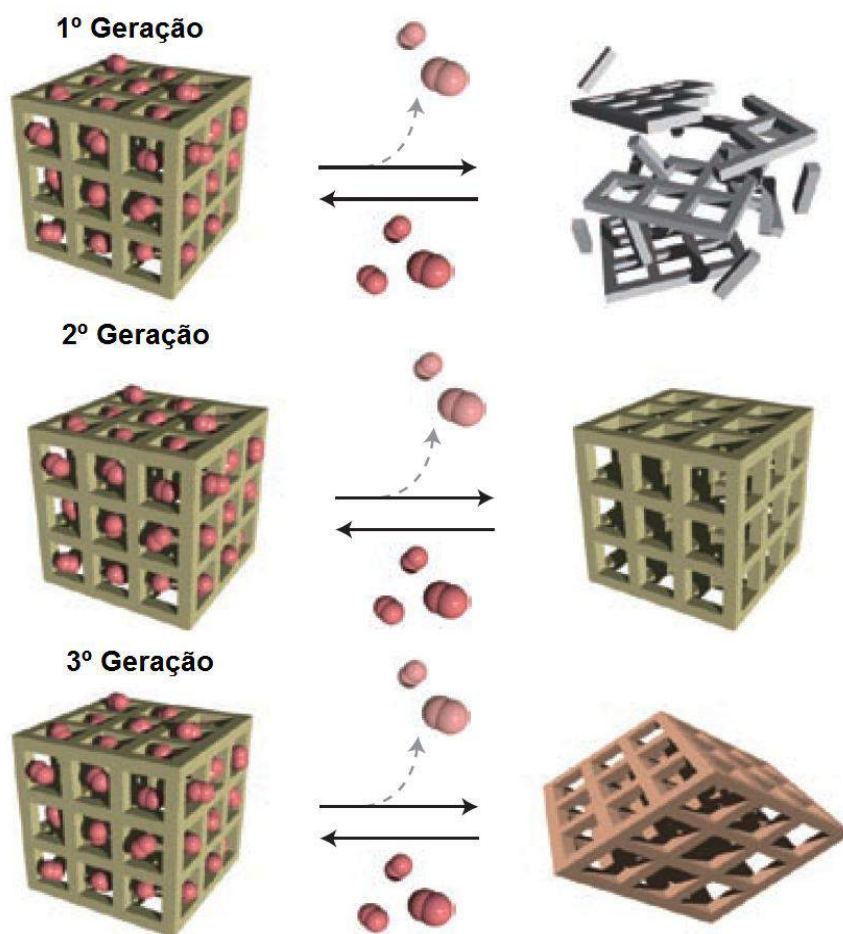


Figura 1.12: Diferentes comportamentos das redes de coordenação no processo de adsorção e dessorção de moléculas [50].

1.4.2. Aplicações

As redes de coordenação apresentam aplicações em campos diversos e multidisciplinares. Sem dúvida, catálise e outras aplicações que envolvem processos adsorptivos (carreadores de fármacos, separação, etc.) são as de maior destaque, contudo, muitos artigos de revisão podem ser encontrados exemplificando aplicações desses materiais em outras áreas como luminescência [51,52], magnetismo [53], condutividade elétrica [54], sensores [55] e filmes finos [56,57]. Recentemente, nosso grupo também demonstrou as potencialidades dos polímeros de coordenação como marcadores na área forense [58].

1.4.2.1. Catálise

No tocante aos processos catalíticos, os materiais porosos são empregados frequentemente, uma vez que a alta área superficial oriunda da estrutura de poros proporciona uma maior quantidade de átomos por superfície de material, um dos pontos chave para a atividade catalítica. No caso das redes de coordenação, essa superfície é bastante “heterogênea” se pensarmos do ponto de vista das diferentes naturezas químicas dos seus constituintes (metal e ligante). Nesse sentido, estes materiais são mais ricos que as zeólitas uma vez que as mesmas são materiais puramente inorgânicos. Isso faz com que tenhamos de modo simplificado, dois potenciais sítios catalíticos: um catiônico (metal) e outro aniônico (ligante), com naturezas químicas distintas.

Como fator limitante, temos as reações em altas temperaturas, visto que, embora os polímeros de coordenação tenham uma boa estabilidade térmica, ainda não são competitivos com as zeólitas nesse ponto, embora já se tenham encontrados estruturas estáveis à 500 °C como, por exemplo, os dicarboxilatos de zircônio sintetizados por Lamberti e colaboradores [59].

Redes de coordenação podem atuar como catalisadores heterogêneos em uma série de reações orgânicas com eficiência igual ou superior a outros compostos. Nota-se que, diferentemente da fase gasosa, reações em fase líquida quase sempre não necessitam da retirada prévia de moléculas do solvente adsorvidas na estrutura [60]. Hupp e colaboradores [61] relatam 27 artigos publicados demonstrando aplicações destes compostos em catálise de reações como oxidação de alcoóis e olefinas, epoxidação, alquilação de Friedel-Crafts, acoplamento de Heck, acetilação de aldeídos, transesterificação, entre outras, embora o número de publicações seja maior recentemente.

Como exemplo, temos o trabalho de Han mostrando a atividade catalítica MOF-5 na presença de sais orgânicos nitrogenados, para a reação de formação de carbonatos cíclicos a partir de epóxidos e CO₂ (Figura 1.13), sendo o sítio ativo os centros metálicos [61]. Usando óxido de propileno como substrato, a reação foi conduzida a 50 °C e 6 MPa de pressão de CO₂ durante 4 horas, tendo rendimento de 96% para o sal n-Bu₄NBr 1,25% em mol (em relação ao epóxido) e 0,1 g da

MOF-5. A metodologia foi estendida com sucesso para outros epóxidos substituídos com rendimento sempre acima de 90% [61].

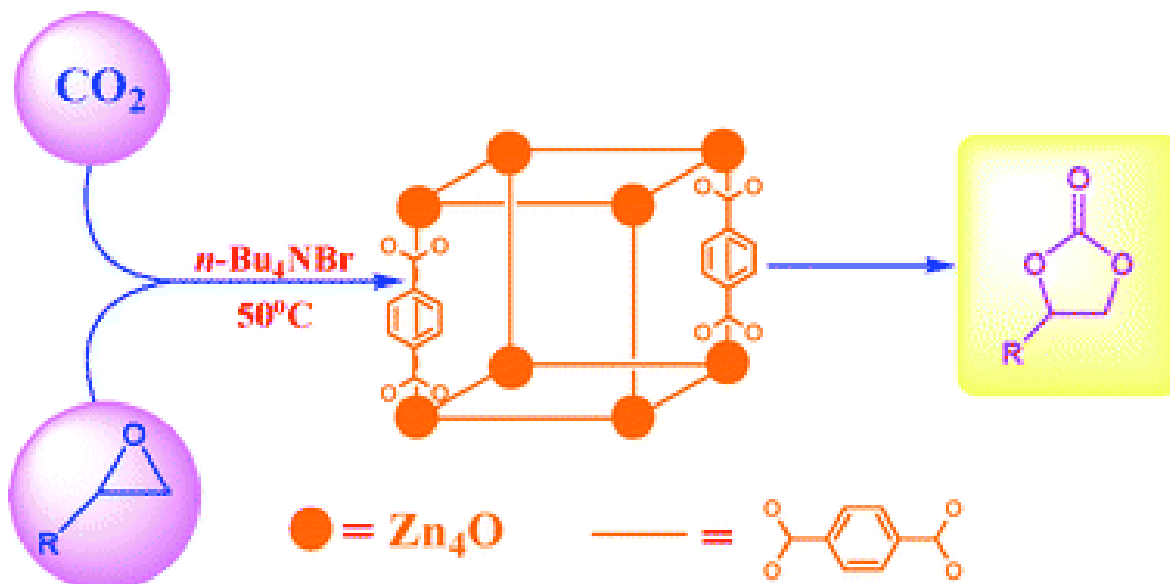


Figura 1.13: Esquema da reação de formação de carbonatos cíclicos catalisada pela MOF-5 [60].

Em 1999, a síntese da primeira rede de coordenação apresentando quiralidade por Aoyama e colaboradores [62] abriu novos horizontes para a catálise por essa classe de compostos. Partindo de precursores aquirais, foi possível obter sólidos quirais constituídos de íons cádmio e um ligante derivado do antraceno formando uma estrutura em zig-zag (Figura 1.14). A primeira catálise assimétrica mediada por redes de coordenação foi reportada no ano posterior. Kim e colaboradores [63] demonstraram a síntese de dois enantiômeros sólidos formados por um ligante quiral e íons Zn²⁺ capazes de realizar transesterificações assimétricas com 8% de excesso enantiomérico.

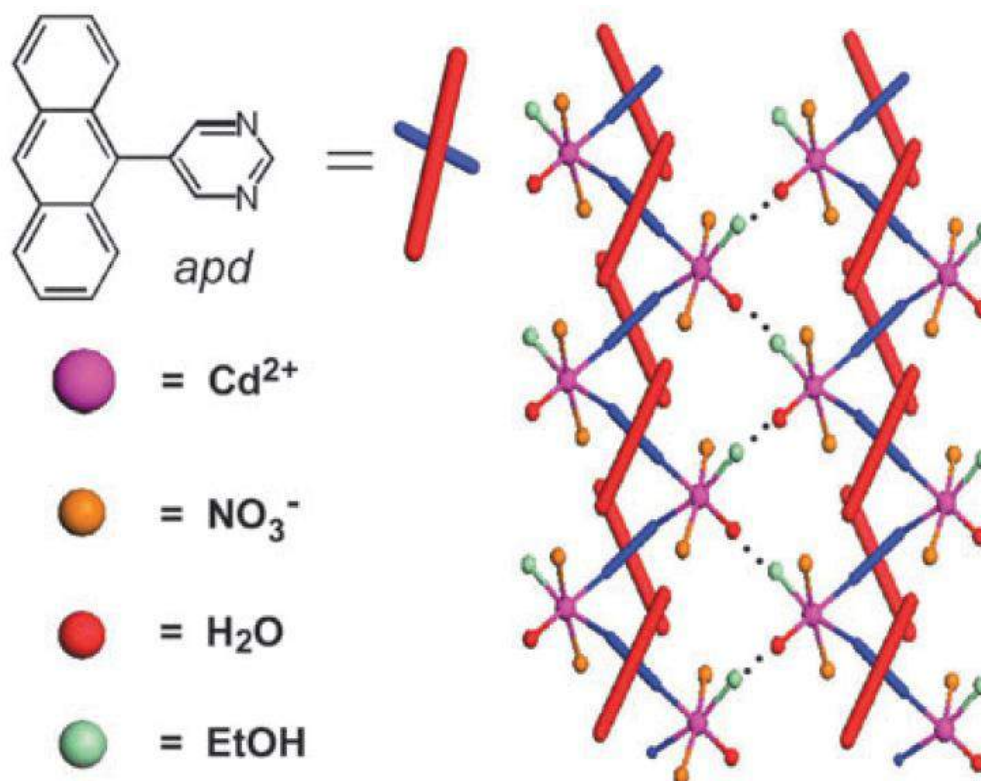


Figura 1.14: Estrutura da primeira rede de coordenação quiral sintetizada [62].

Devido à relevância e impacto da catálise assimétrica por esses materiais frente a muitas áreas do conhecimento, em especial a farmacologia, diversas publicações têm se dedicado extensivamente ao assunto [64-68]. De fato, sintetizar polímeros de coordenação quirais a partir de componentes não quirais, embora seja realizável, é uma tarefa complexa [69], então, obter redes com ligantes quirais se torna uma abordagem mais razoável. Dentre os vários ligantes já desenvolvidos, os derivados do 1,1'-binaftaleno-2,2'-diol (BINOL) (Figura 1.15) tem obtido grande êxito na síntese de novas redes de coordenação quirais [66,67].

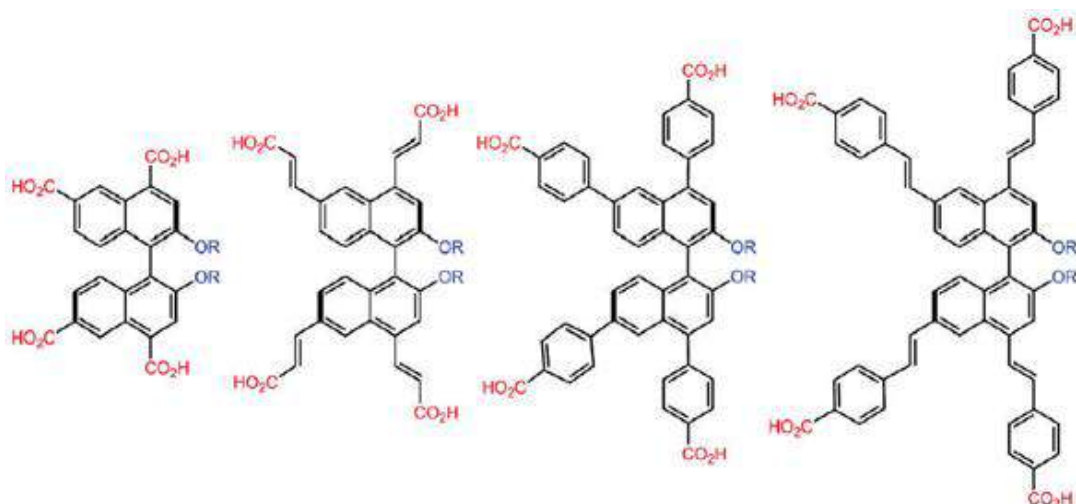


Figura 1.15: Ligantes quirais derivados do 1,1'-binafitaleno-2,2'-diol usados na síntese de redes de coordenação quirais (adaptado da referência [67]).

Outra vertente em catalisadores heterogêneos baseados em redes de coordenação é a incorporação de nanopartículas metálicas nos poros de um dado material base. Denominados convencionalmente pela notação “Metal@MOF”, esses materiais compósitos são tipicamente formados de polímeros de coordenação baseado em metais de transição “d” e nanopartículas mais usadas Pd, Au e Ag [70]. Compostos desse tipo têm sido sintetizados pelos métodos de deposição química de vapor (CVD) [71] e impregnação com solvente orgânico [72]. Em ambos os casos, as partículas geradas apresentam tamanhos de alguns nanômetros, chegando ao máximo de 20 nm, no caso do sistema Ag@Cu-BTC [70]. Embora o maior emprego destes materiais seja como catalisadores, alguns têm se mostrado interessantes também em adsorção de gases [73].

1.4.2.2. Adsorção

A adsorção (especialmente de gases) em redes de coordenação tem sido bastante explorada na literatura. Os primeiros trabalhos se concentraram na adsorção de metano [41,74] devido a sua importância tanto como combustível quanto gás estufa. Entretanto, a maior parte dos artigos têm se concentrado na captura de CO₂ e no armazenamento de hidrogênio [75,76].

O desempenho de um material na adsorção de certa espécie não depende apenas da sua área superficial, mas também do tamanho e formato de poros e canais, uma vez que os mesmos devem ser acessíveis à molécula hóspede, além de uma alta área superficial [76]. Para aplicações práticas, a relação custo por peso de material se torna relevante [75,77]. O material deve ainda ser estável frente a diversos ciclos de adsorção e dessorção e as altas temperaturas. Redes de coordenação com ligantes neutros são preteridas a outras, para este tipo de aplicação, uma vez que seus poros estão ocupados permanentemente por contra-íon, diminuindo a área disponível para adsorção, sobretudo nos sítios metálicos. Por outro lado, redes de coordenação de terceira geração, tais como a MIL-53, são promissoras devido à flexibilidade e a capacidade de adaptação da estrutura em relação à molécula adsorvente [77].

A demanda por adsorção de CO₂ advém das questões climáticas associadas à emissão excessiva desse gás na atmosfera. Dentro desse contexto, as redes de coordenação se tornaram uma opção importante como materiais capazes de capturar CO₂. Essa premissa foi comprovada por Millward e Yaghi em 2005 [78], quando demonstraram que um cilindro contendo a MOF-177 é capaz de armazenar, uma quantidade de dióxido de carbono equivalente a nove cilindros de mesmo volume à temperatura ambiente e 42 bar de pressão. Ainda no mesmo trabalho, as redes de coordenação se mostraram mais eficientes que o carvão ativo MAXSORB e a zeólita X13 (Figura 1.16).

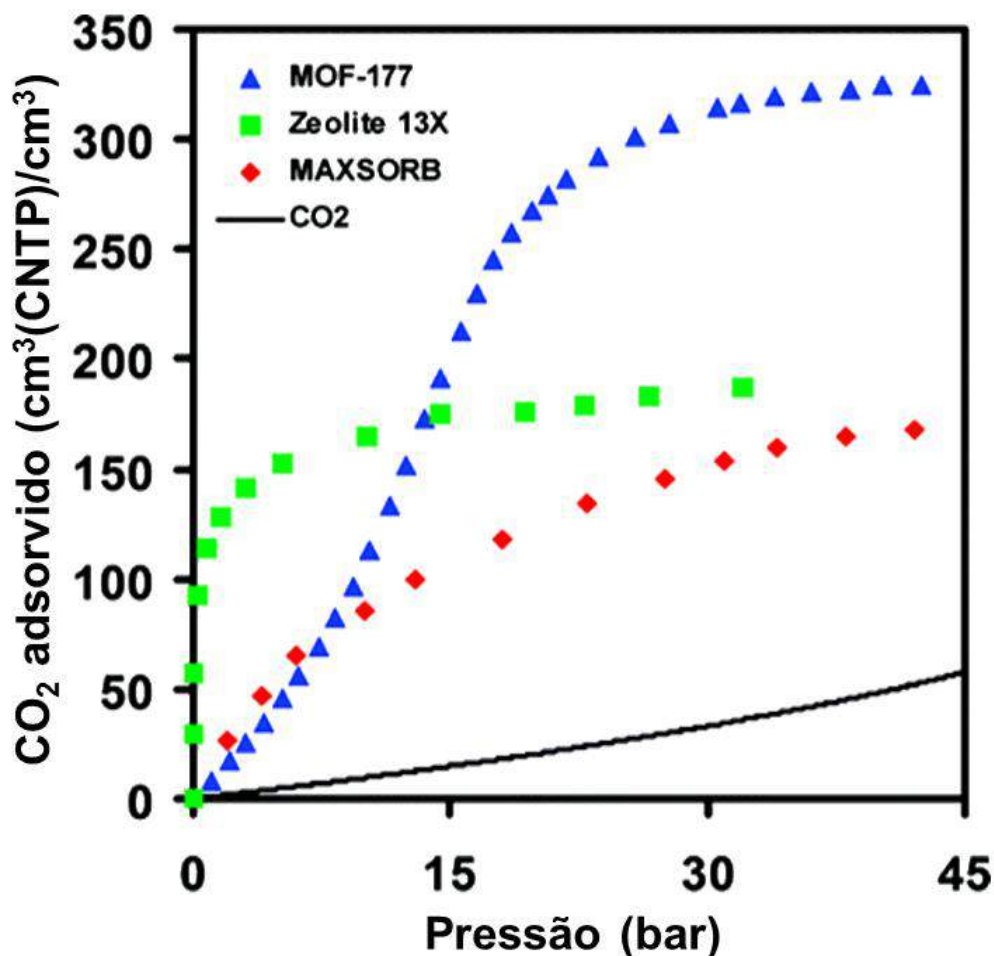


Figura 1.16: Isoterma de adsorção de CO₂ da MOF-177 em comparação a zeólitas 13x e ao carvão ativo MAXSORB (adaptado da referência [78]). A linha contínua indica o armazenamento do CO₂ em um cilindro com ausência de material adsorvente.

Atualmente, a Mg-MOF-74 apresenta a maior capacidade adsorptiva de dióxido de carbono, chegando a 5,95 mol/kg (0,1 atm e 298 K) [79], embora muitas outras estruturas apresentem desempenho apreciável [75]. Apesar dos promissores resultados nesse campo, ainda há uma busca pela compreensão dos fenômenos envolvidos na adsorção de CO₂ nesses compostos [80]. Outro fator que tem contribuído positivamente para este entendimento é a simulação computacional, empregada para modelar e entender a adsorção de CO₂ e outros gases, bem como reproduzir teoricamente resultados experimentais [81].

Dentro da crescente demanda energética mundial, as células de combustíveis se tornaram candidatos para geração de energia não poluente, em contrapartida aos combustíveis fósseis. Apesar de teoricamente promissora,

experimentalmente essas fontes de energia ainda são um desafio, em especial ao armazenamento do hidrogênio combustível usado nas mesmas. Até 2012, cerca de 1750 artigos [82] e seis revisões específicas [76,83-87] foram publicados relatando estudos teóricos e experimentais de redes de coordenação como candidatos para adsorção de hidrogênio. As primeiras redes de coordenação usadas para estocagem de hidrogênio foram as IRMOFs em 2003 [82]. A MOF-5, por exemplo, apresenta uma capacidade de armazenamento de 4,5% de sua massa à 77 K e 1% na temperatura ambiente [88]. Atualmente, a rede NU-100 (Figura 1.17) reportada por Snurr e colaboradores apresenta o melhor desempenho na adsorção de H_2 , podendo armazenar 9,05% do seu peso (77 K e 70 bar) o que equivale a 164 mg de hidrogênio por grama de material [89].

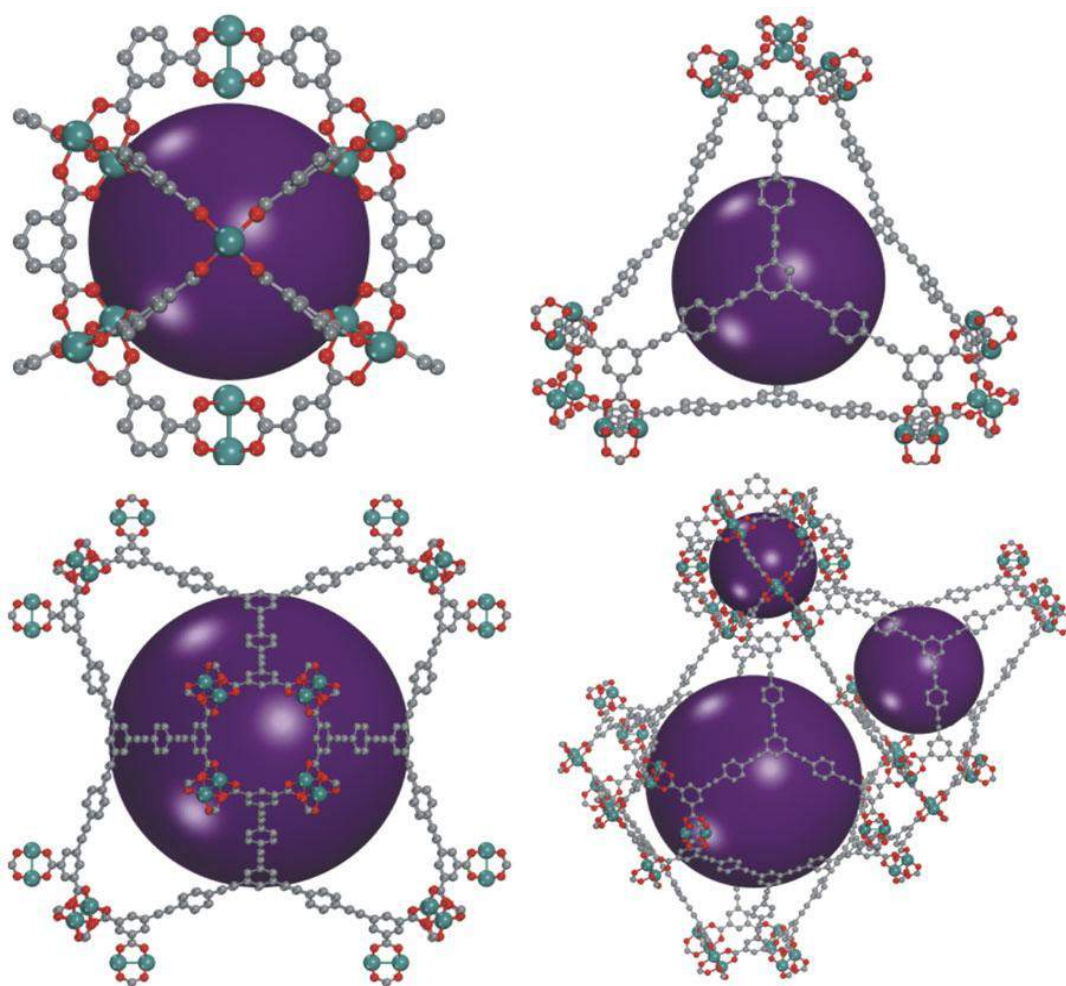


Figura 1.17: Diferentes estruturas de poros contidas na NU-100, usada no armazenamento de hidrogênio (adaptado da referência [89]).

Como supracitado, os polímeros de coordenação são versáteis do ponto de vista de sítios de adsorção, uma vez que são constituídos de unidades orgânicas e inorgânicas, e, portanto, aumentam as possibilidades de interações intermoleculares que favorecem o estabelecimento da relação hóspede-hospedeiro. Esta perspectiva tem sido bastante ampliada com a introdução de reações pós-sintéticas em redes de coordenação [90].

Entende-se por pós-síntese, reações que visem à modificação de algum componente estrutural do material após sua síntese [90]. Este procedimento foi formalmente introduzido por Cohen e Wang em 2007, onde mostram a modificação do ligante $\text{NH}_2\text{-BDC}$ da IRMOF-3, realizando reações no grupo amino [91]. Cohen demonstrou ainda a possibilidade de reações em sequência em uma única estrutura possibilitando a introdução de mais de um grupo funcional [92], como ilustrado na Figura 1.18.

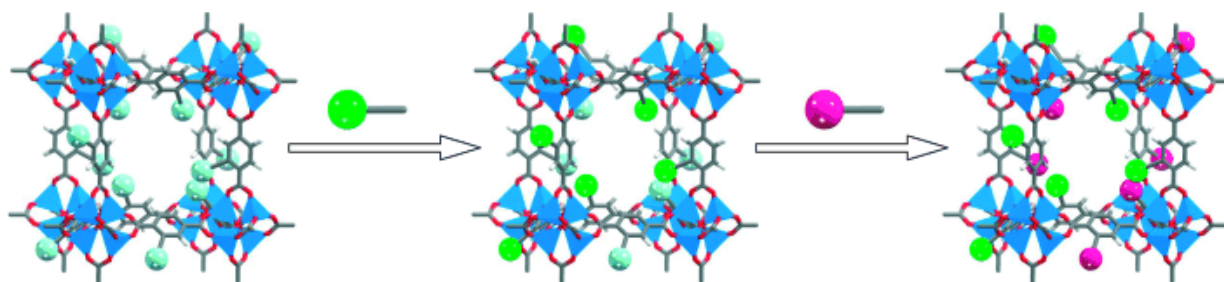


Figura 1.18: Esquema de pós-síntese sequencial possibilitando a introdução de dois grupos funcionais distintos na mesma rede de coordenação [92].

Embora seja possível realizar alterações do ponto de vista do metal, a maioria dos trabalhos tem focado em reações orgânicas de modo a introduzir um dado grupo funcional na estrutura [90,93]. Nesse sentido, podem-se adicionar grupos orgânicos ao longo da cadeia do ligante de modo a maximizar o desempenho da adsorção, incluir novos sítios catalíticos para um substrato, ou funcionalizar a estrutura com biomoléculas gerando uma atividade biológica, entre muitas outras possibilidades.

Para adsorção em fase líquida, as redes de coordenação podem ser aplicadas como carreadores de fármacos. Neste caso, a molécula a ser incorporada

é um fármaco, e utiliza-se a estrutura porosa das redes como uma cápsula protetora dentro do organismo e como veículo de liberação controlada *in vivo* [94]. Por ser uma técnica mais refinada, além dos requisitos básicos para adsorção, o material a ser utilizado deve (a) apresentar biocompatibilidade, (b) interagir preferencialmente por adsorção física visando manter a integridade química do composto, (c) apresentar uma cinética de dessorção adequada em meio biológico, de preferência equacionável e (d) não apresentar interações sinérgicas em relação aos efeitos fisiológicos do medicamento [95].

O uso de redes de coordenação com essa finalidade foi introduzido por Horcajada e colaboradores usando a MIL-53 (Cr e Fe) [96,97]. O trabalho descreve a incorporação do antiinflamatório não esteroide Ibuprofeno em hexano durante sete dias com proporção MIL-53/fármaco 1:3 (g/g), obtendo um total de 0,177 g/g de material adsorvente (quantificado por UV-VIS) [91]. Ambos os sistemas (MIL-53(Fe) e MIL-53(Cr)) apresentaram um bom ajuste linear para a liberação controlada para esse fármaco, como mostrado na Figura 1.19.

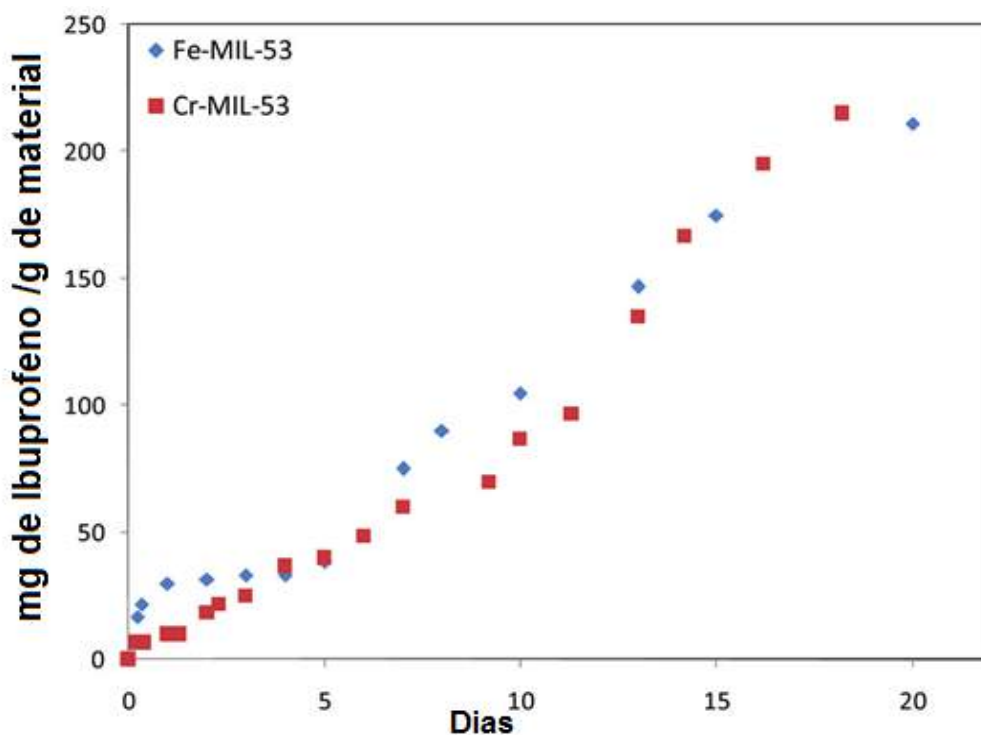


Figura 1.19: Cinética de liberação do fármaco Ibuprofeno no sistema MIL-53 (adaptado da referência [95]).

2. OBJETIVOS

- Síntese e caracterização de novos compostos cristalinos inorgânicos (complexos e redes de coordenação) usando metais de transição (3d) e íons lantanídeos;
- Utilização de ligantes flexíveis e macrocíclicos, uma vez que estes são pouco estudados na literatura, e, portanto, constituem um campo ainda pouco explorado. Para tal, escolhemos o ácido iminodiacético (ligante flexível) e o cucurbit[6]uril (macrocíclico) como principais precursores para a síntese de novos compostos em virtude das suas estruturas privilegiadas em termos de grupos funcionais;
- Estudar as propriedades luminescentes, magnéticas e farmacológicas dos novos compostos.

REFERÊNCIAS

- [1] Constable, E. C., Housecroft, C. E. ***Coordination Chemistry: the Scientific Legacy of Alfred Werner***. Chemical Society Reviews, 42, 2013, 1429-1439.
- [2] Farias, R. F. ***Química de Coordenação: Fundamentos e Atualidades***. 2ª Edição, Editora Átomo 2009, pg. 11-12.
- [3] Basolo, R., Johnson, R. ***Química de los Compuestos de Coordinación: La Química de los Complejos Metálicos***. Ed. Reverté, S.A., 1976, páginas: 9-10; 37-38.
- [4] Jones, C. J. ***A Química dos Elementos do Bloco d e f***. Ed. Bookman, 2002.
- [5] Batten, S. R., Champness, N. R., Xiao-Ming, Chen, Garcia-Martinez, J., Kitagawa, S., Ohrstrom, L., O'Keeffe, M., Shu, M. P., Reedijk, J. ***Terminology of Metal-Organic Frameworks and Coordination Polymers***. Pure and Applied Chemistry, 85, 2013, 1715-1724.
- [6] Decurtins, S. ***Multifunctional Coordination Compounds: Design and Properties***. Philosophical Transactions of Royal Society A, 357, 1999, 3025-3040.
- [7] Ferey, G. ***The New Microporous Compounds and Their Design***. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Paris, Series II, 1998, 1-13.
- [8] Blake, A. J., Champness, N. R., Hubbersty, P., Li, W-S., Withersby, M. A., Shroder, M. ***Inorganic Crystal Engineering Using Self-Assembly of Tailored Building-Blocks***. Coordination Chemistry Reviews, 183, 1999, 117-138.
- [9] Snurr, R. Q., Hupp, J. T., Nguyen, S. T. ***Prospects for Nanoporous Metal-Organic Materials in Advanced Separations Processes***. American Institute of Chemical Engineers Journal, 50, 2004, 1090-1095.
- [10] Yaghi, O. M., O'Keeffe, M., Ockwig, N. W., Chae, H. K., Eddaoudi, M., Kim, J. ***Reticular Synthesis and the Design of New Materials***. Nature, 423, 2003, 705-714.
- [11] Davis, M. E. ***Ordered Porous Materials for Emerging Applications***. Nature, 417, 2002, 813-821.
- [12] Cheetham, A. K., Ferey, G., Loiseau, T. ***Open-Frameworks Inorganic Materials***. Angewandte Chemie International Edition, 38, 1999, 3268-3292.

- [13] Valdés, M. G., Pérez-Cordoves, A. I., Díaz-García, M. E. ***Zeolites and Zeolite-based Materials in Analytical Chemistry***. Trends in Analytical Chemistry, 23, 2006, 24-30.
- [14] Caro, J., Noack, M., Kolsch, P., Schafer, R. ***Zeolite Membranes – State of their Development and Perspective***. Microporous and Mesoporous Materials, 38, 2000, 3-24.
- [15] Robson, R., Hoskins, B. F. ***Design and Construction of a New Class of Scaffolding-like Materials Comprising Infinite Polymeric Frameworks of 3D-Linked Molecular Rods. A Reappraisal of the $Zn(CN)_2$ and $Cd(CN)_2$ Structures and the Synthesis and Structure of The Diamond-Related Frameworks $[N(CH_3)_4][Cu^I Zn^{II}(CN)_4]$ and $Cu^I[4,4',4'',4''']$ -Tetracyanotetraphenylmethane] $BF_4 \cdot xC_6H_5NO_2$*** . Journal of the American Chemical Society, 112, 1990, 1546-1554.
- [16] Hoskins, B. F., Robson, R. ***Infinite Polymeric Frameworks Consisting of Three Dimensionally Linked Rod-Like Segments***. Journal of the American Chemical Society, 1989, 111, 5962-5964.
- [17] Yaghi, O. M., Li, G. ***Mutually Interpenetrating Sheets and Channels in the Extended Structure of $[Cu(4,4'-Bpy)Cl]$*** . Angewandte Chemie International Edition, 34, 1995, 207-209.
- [18] Yaghi, O. M., Richardson, D. A., Li, G., Davis, C. E., Groy, T. L. ***Open-Frameworks Solids with Diamond-like Structures Prepared from Clusters and Metal-Organic Building Blocks***. Materials Research Society Symposium Proceedings, 371, 1995, 15-19.
- [19] Ferey, G. ***Hybrid Porous Solids: Past, Present, Future***. Chemical Society Reviews, 37, 2008, 191-214.
- [20] Block, B. P., Rose, S. H., Schaumann, C. W., Roth, E. S., Simkin, J. ***Coordination Polymers with Inorganic Backbones Formed by Double-Bridging Tetrahedral Elements***. Journal of Chemical Society, 84, 1962, 3200-3201.
- [21] Yaghi, O. M., Li, H. ***Hydrothermal Synthesis of a Metal-Organic Frameworks Containing Large Rectangular Channels***. Journal of the American Chemical Society, 117, 1995, 10401-10402.

- [22] Rowsell, J. L. C., Yaghi, O. M. ***Metal-Organic Frameworks: A New Class of Porous Materials***. Microporous and Mesoporous Materials, 73, 2004, 3-14.
- [23] Janiak, C., Vieth, J. K. ***MOFs, MILs and More: Concepts, Properties and Applications for Porous Coordination Networks (PCNs)***. New Journal of Chemistry, 34, 2010, 2366-2388.
- [24] Biradha, K., Ramanan, A., Vittal, J. ***Coordination Polymers versus Metal-Organic Frameworks***. Crystal Growth & Design, 9, 2009, 2969-2970.
- [25] Cheetham, A. K., Rao, C. N. R., Feller, R. K. ***Structural Diversity and Chemical Trends in Inorganic-Organic Frameworks Materials***. Chemical Communications, 46, 2006, 4780-4795.
- [26] Rao, C. N. R., Cheetham, A. K., Thirumurugan, A. ***Hybrid Inorganic-Organic Materials: A New Family in Condensed Matter Physics***. Journal of Physics: Condensed Matter, 20, 2008, 1-21.
- [27] Tranchemontagne, D. J., Mendoza-Cortés, J. L., O'Keeffe, M., Yaghi, O. M. ***Secondary Building Units, Nets and Bonding in the Chemistry of Metal-Organic Frameworks***. Chemical Society Reviews, 38, 2009, 1257-1283.
- [28] http://www.iupac.org/nc/home/projects/project-db/project-details.html?tx_wfqbe_pi1%5bproject_nr%5d=2009-012-2-200 acessado em 06/2012.
- [29] Batten, S. R., Champness, N., Chen, X-M., Garcia-Martinez, J., Kitagawa, S., Öhrstrom, L., O'Keeffe, M., Suh, M. P., Reedijk, J. ***Coordination Polymers, Metal-Organic Frameworks and the Need for Terminology Guidelines***. Crystal Engineering Communications, 14, 2012, 3001-3004.
- [30] Batten, S. R., Champness, N., Chen, X-M., Garcia-Martinez, J., Kitagawa, S., Öhrstrom, L., O'Keeffe, M., Suh, M. P., Reedijk, J. ***Terminology of Metal-Organic Frameworks and Coordination Polymers (IUPAC Recommendations 2013)***. Pure and Applied Chemistry, 85, 2013, 1715-1724.
- [31] Meek, S. T., Greathouse, J. A., Allendorf, M. D. ***Metal-Organic Frameworks: A Rapidly Growing Class of Versatile Nanoporous Materials***. Advanced Materials, 23, 2011, 249-267.

- [32] Mueller, U., Schubert, M., Teich, F., Puetter, H., Schierle-Arndt, K., Pastré, J. ***Metal-Organic Frameworks – Prospective Industrial Applications***. Journal of Materials Chemistry, 16, 2006, 626-636.
- [33] Klinowski, J., Almeida Paz, F. A., Silva, P., Rocha, J. ***Microwave-Assisted Synthesis of Metal-Organic Frameworks***. Dalton Transactions, 40, 2011, 321-330.
- [34] Demazeau, G. ***Solvothermal Reactions: An Original Route for the Synthesis of Novel Materials***. Journal of Materials Science, 43, 2008, 2104-2114.
- [35] Zubietta, J. ***Solid State Methods, Hydrothermal em Comprehensive Coordination Chemistry II***. Elsevier, 2003.
- [36] Long, L-S., ***pH Effect on the Assembly of Metal-Organic Architectures***. Crystal Engineering Communications, 12, 2010, 1354-1365.
- [37] Ni, L-Bu, Zhang, R-H., Liu, Q-X., Xia, W-S., Wang, H., Zhou, Z-H. ***pH and Mol-Ratio Dependent Formation of Zinc(II) Coordination Polymers with Iminodiacetic Acid: Synthesis, Spectroscopic, Crystal Structure and Thermal Studies***. Journal of Solid State Chemistry, 182, 2009, 2698-2706.
- [38] Desmaerets, C., Azcarate, I., Gontard, G., Amouri, H. ***A Rigid Angular Bidentate Ligand for the Design of a New Class of Coordination Polymers Based on Silver(II) Salts – Influence of the Anion on Coordination Assemblies***. European Journal of Inorganic Chemistry, 29, 2011, 4558-4563
- [39] Chen, X-M., Tong, M-L. ***Solvothermal in Situ Metal/Ligand Reactions: A New Bridge between Coordination Chemistry and Organic Synthetic Chemistry***. Accounts of Chemical Research, 40, 2007, 162-170.
- [40] Tranchemontagne, D. J., Hunt, J. R., Yaghi, O. M. ***Room Temperature Synthesis of Metal-Organic Frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199 and IRMOF-0***. Tetrahedron, 64, 2008, 8553-8557.
- [41] Li, H., Eddaoudi, M., O’Keeffe, M., Yaghi, O. M. ***Design and Synthesis of an Exceptionally Stable and Highly Porous Metal-Organic Frameworks***. Nature, 402, 1999, 276-279.

- [42] Chi, S. S-Y., Lo, S. M-F., Charmant, J. P. H., Orpen, A. G., Williams, I. D. **A Chemically Functionalizable Nanoporous Materials $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$** . Science, 283, 1999, 1148-1150.
- [43] Millange, F., Serre, C., Férey, F. **Synthesis, Structure Determination and Properties of MIL-53as and MIL-53ht: The first Cr^{III} Hybrid Inorganic-Organic Microporous Solids: $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{OH})\{\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\}\{\text{HO}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{H}\}$** . Chemical Communications, 2002, 822-823.
- [44] Eddaoudi, M., Kim, J., Rosi, N., Vodak, D., Wachter, J., O'Keeffe, M., Yaghi, O. M. **Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isoreticular MOFs and Their Application in Methane Storage**. Science, 295, 2002, 469-472.
- [45] Bußkamp, H., Deacon, G. B., Hilder, M., Junk, P. C., Kynast, U. H., Lee, W. W., Turner, D. R. **Structural Variations in Rare Earth Benzoate Complexes Part I. Lanthanum**. Crystal Engineering Communications, 9, 2007, 394-441.
- [46] Kitagawa, S., Kitaura, R., Noro, S-I. **Functional Porous Coordination Polymers**. Angewdte Chemie International Edition, 43, 2004, 2334-2375.
- [47] Cao, W., Sun, H-L., Li, Z. **Hydrogen Bonds Dependent Assembly of Two Novel 1D Complexes Constructed by Bis(4-pyridinecarboxamide)alkanes- N,N' -dioxide**. Inorganic Chemistry Communications, 19, 2012, 19-22.
- [48] Wanderley, K., A., Alves Jr., S., Paiva-Santos, O. C. **Síntese Hidrotermal Assistida por Micro-Ondas como Metodologia Sintética Eficiente para Obtenção da Rede Metal-orgânica $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$** . Química Nova, 34, 2011, 434-438.
- [49] Kramer, M., Schuwarz, U., Kaskel, S. **Synthesis and Properties of the Metal-Organic Frameworks $\text{Mo}_2(\text{BTC})_3$ (TUDMOF-1)**. Journal of Materials Chemistry, 16, 2006, 2245-2248.
- [50] Horike, S., Shimomura, S., Kitagawa, S. **Soft Porous Crystals**. Nature Chemistry, 1, 2009, 695-704.
- [51] Allendorf, M. D., Bauer, C. A., Bhakta, R. K., Houk, R. J. T. **Luminescent Meta-Organic Frameworks**. Chemical Society Reviews, 38, 2009, 1330-1352.

- [52] Rocha, J., Carlos, L. D., Almeida Paz, F. A., Ananias, D. ***Luminescent Multifunctional Lanthanides-based Metal-Organic Frameworks.*** Chemical Society Reviews, 40, 2011, 926-940.
- [53] Kurmoo, M. ***Magnetic Metal-Organic Frameworks.*** Chemical Society Reviews, 38, 2009, 1353-1379.
- [54] Givaja, G., Amo-Ochoa, P., Gómez-García, C. J., Zamora, F. ***Electrical Conductive Coordination Polymers.*** Chemical Society Reviews, 41, 2012, 115-147.
- [55] Achmann, S., Hagen, G., Kita, J., Malkowsky, I. M., Kiener, C., Moos, R. ***Metal-Organic Frameworks for Sensing Applications in the Gas Phase.*** Sensors, 9, 2009, 1574-1589.
- [56] Shekhah, O., Liu, J., Fischer, R. A., Woll, C. ***MOF thin Films: Existing and Future Applications.*** Chemical Society Reviews, 40, 2011, v1081-1106.
- [57] Bradshaw, D., Garai, A., Huo, J. ***Metal-Organic Frameworks growth at Functional Interfaces: Thin Films and Composites for Diverse Applications.*** Chemical Society Reviews, 41, 2012, 2344-2381.
- [58] Weber, I. T., de Melo, A. J. G., Lucena, M. A. M., Rodrigues, M. O., Alves Jr., S. ***High Photoluminescent Metal-Organic Frameworks as Optical Markers for the Identification of Gunshot Residues.*** Analytical Chemistry, 83, 2011, 4720-4723.
- [59] Cavka, J. H., Jakobsen, S., Olsbye, U., Guillou, N., Lamberti, C., Borgida, S., Lillerud, K. P. ***A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal-Organic Frameworks with Exceptional Stability.*** Journal of the American Chemical Society, 130, 2008, 13850-13851.
- [60] Lee, JY., Fraha, O. K., Roberts, J., Scheidt, K. A., Nguyen, SB. T., Hupp, J. T. ***Metal-Organic Frameworks Materials as Catalysts.*** Chemical Society Reviews, 38, 2009, 1450-1459.
- [61] Song, J., Zhang, Z., Hu, S., Wu, T., Jiang, T., Han, B. ***MOF-5/*n*Bu₄NBr: An Efficient Catalyst System for Synthesis of Cyclic Carbonates from Epoxides and CO₂ Under Mild Conditions.*** Green Chemistry, 11, 2009, 1031-1036.

- [62] Ezuhara, T., Endo, K., Aoyama, Y. ***Helical Coordination Polymers from Achiral Components in Crystals Homochiral Helix Winding in the Solid State and Chirality Control by Seeding.*** Journal of the American Chemical Society, 121, 1999, 3279-3283.
- [63] Seo, J. S., Whang, D., Lee, H., Jun, S. I., Oh, J., Jin, Y., Kim, K. ***A Homochiral Metal-Organic Frameworks Porous Material for Enantioselective Separation and Catalysis.*** Nature, 404, 2000, 982-986.
- [64] Kesanli, B., Lin, W. ***Chiral Porous Coordination Networks: Rational Design and Applications in Enantioselective Process.*** Coordination Chemistry Reviews, 246, 2003, 305-326.
- [65] Lin, W. ***Homochiral Porous Metal-Organic Frameworks: Why and How?*** Journal of Solid State Chemistry, 178, 2005, 2486-2490.
- [66] Ma, L., Abney, C., Lin, W. ***Enantioselective Catalysis with Homochiral Metal-Organic Frameworks.*** Chemical Society Reviews, 38, 2009, 1248-1256.
- [67] Wang, C., Zheng, M., Lin, W. ***Asymmetric Catalysis with Chiral Porous Metal-Organic Frameworks: Critical Issues.*** Journal of Physical Chemistry Letters, 2, 2011, 1701-1709.
- [68] Nickerl, G., Henschel, A., Grüner, R., Gedrich, K., Kaskel, S. ***Chiral Metal-Organic Frameworks and Their Application in Asymmetric Catalysis and Stereoselective Separation.*** Chemie Ingenieur Technik, 83, 2011, 90-103.
- [69] Wu, S-T., Wu, Y-R., Kang, Q-Q., Zhang, H., Long, L-S., Zheng, Z., Huang, R-B., Zheng, L-S. ***Chiral Symmetry Breaking by Chemically Manipulating Statistical Fluctuation in Crystallization.*** Angewandte Chemie International Edition, 46, 2007, 8475-8479.
- [70] Meilikhov, M., Yussenko, K., Esken, D., Turner, S., van Tendeloo, G., Fischer, R. A. ***Metals@MOFs – Loading MOFs with Metal Nanoparticles for Hybrid Functions.*** European Journal of Inorganic Chemistry, 24, 2010, 3701-3714.
- [71] Hermes, S., Schröter, M-K., Schmid, R., Khodeir, L., Muhler, M., Tissler, A., Fischer, R. W., Fischer, R. A. ***Metal@MOF: Loading of Highly Porous Coordination Polymers Host Lattices by Metal Organic Chemical Vapor Deposition.*** Angewandte Chemie International Edition, 44, 2005, 6237-6241.

- [72] El-Shall, M. S., Abdelsayed, V., Khder, A. E R. S., Hassan, H. M. A., El-Kederi, H. M., Reich, T. E. ***Metallic and Bimetallic Nanocatalysts Incorporated Highly Porous Coordination Polymer MIL-101***. Journal of Materials Chemistry, 19, 2009, 7625-7631.
- [73] Sabo, M., Henschel, A., Fröde, H., Klemm, E., Kaskel, S. ***Solution Infiltration of Palladium into MOF-5: Synthesis, Physisorption and Catalytic Properties***. Journal of Materials Chemistry, 17, 2007, 3827-3832.
- [74] Kondo, M., Okubo, T., Asami, A., Noro, S., Yoshitomi, T., Kitagawa, S., Ishii, T., Matsuzaka, H., Seki, K. ***Rational Synthesis of Stable Channel-Like Cavities with Methane Gas Adsorption Properties: $[\{Cu_2(pzdc)_2(L)_n\}_n]$ (pzdc = pyrazine-2,3-dicarboxylate; L = a Pillar Ligand)***. Angewandte Chemie International Edition, 38, 1999, 140-143.
- [75] Liu, J., Thallapally, P. K., McGrail, B. P., Brown, D. R., Liu, J. ***Progress in Adsorption-based CO₂ Capture by Metal-Organic Frameworks***. Chemical Society Reviews, 41, 2012, 2308-2322.
- [76] Zhao, D., Yuan, D., Zhou, H-C. ***The Current Status of Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks***. Energy & Environmental Science, 1, 2008, 222-235.
- [77] Férey, G., Serre, C., Devic, T., Maurin, G., Jobic, H., Llewellyn, P. L., de Weireld, G., Vimont, A., Daturi, M., Chang, J-S. ***Why Hybrid Porous Solids Capture Greenhouse Gases***. Chemical Society Reviews, 40, 2012, 550-562.
- [78] Millward, A. R., Yaghi, O. M. ***Metal-Organic Frameworks with Exceptionally High Capacity for Storage of Carbon Dioxide at Room Temperature***. Journal of the American Chemical Society, 127, 2005, 17998-17999.
- [79] Yazaydin, A. O., Snurr, R. Q., Park, T-H., Koh, K., Liu, J., LeVan, M. D., Benin, A. I., Jakubczak, P., Lanuza, M., Galloway, D. B., Low, J. J., Willis, R. R. ***Screening of Metal-Organic Frameworks for Carbon Dioxide Capture from Flue Gas Using a Combined Experimental and Modeling Approach***. Journal of the American Chemical Society, 131, 2009, 18198-18199.
- [80] Liu, D., Zheng, C., Yang, Q., Zhong, C. ***Understanding the Adsorption and Diffusion of Carbon Dioxide in Zeolitic Imidazolate Frameworks: A Molecular Simulation Study***. Journal of Physical Chemistry C, 113, 2009, 5004-5009.

- [81] Düren, T., Bae, Y-S., Snurr, R. ***Using Molecular Simulation to Characterise Metal-Organic Frameworks for Adsorption Applications***. Chemical Society Reviews, 38, 2009, 1237-1247.
- [82] Busca realizada no Web of Science com os termos “Metal-Organic Frameworks or Coordination polymers” refinando com “hydrogen storage or hydrogen adsorption”. Junho de 2012.
- [83] Rowsell, J. L. C., Yaghi, O. M. ***Strategies for Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks***. Angewandte Chemie International Edition, 44, 2005, 4670-4679.
- [84] Snurr, R. Q., Frost, H. ***Design Requirements for Metal-Organic Frameworks as Hydrogen Storage Materials***. Journal of Physical Chemistry C, 111, 2007, 18794-18803.
- [85] Long, J. R., Dinca, M., Murray, L. J. ***Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks***. Chemical Society Reviews, 38, 2009, 1294-1314.
- [86] Sastre, G. ***Hydrogen Physisorption in Metal-Organic Frameworks: Concepts and Quantum Chemical Calculations***. Theoretical Chemistry Accounts, 127, 2010, 259-270.
- [87] Sculley, J., Yuan, D., Zhou, H-C. ***The Current Status of Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks-updated***. Energy & Environmental Science, 4, 2001, 2721-2735.
- [88] Rosi, N. L., Eckert, J., Eddaoudi, M., Vodak, D. T., Kim, J., O’Keeffe, M., Yaghi, O. M. ***Hydrogen Storage in Microporous Metal-Organic Frameworks***. Science, 300, 2003, 1127-1129.
- [89] Farha, O. K., Yazaydin, A. O., Eryazici, I., Malliakas, C. D., Hauser, B. G., Kanatzidis, M. G., Nguyen, S. T., Snurr, R. Q., Hupp, J. T. ***De novo Synthesis of a Metal-Organic Frameworks Material Featuring Ultrahigh Surface Area and Gas Storage Capacities***. Nature Chemistry, 2, 2010, 944-948.
- [90] Song, Y-F., Cronin, L. ***Postsynthetic Covalent Modification of Metal-Organic Framework (MOF) Materials***. Angewandte Chemie International Edition, 47, 4635-4637.

- [91] Cohen, S. M., Wang, Z. **Postsynthetic Covalent Modification of a Neutral Metal-Organic Framework**. Journal of the American Chemical Society, 129, 2007, 12368-12369.
- [92] Cohen, S. M., Wang, Z. **Tandem Modification of Metal-Organic Frameworks by a Postsynthetic Approach**. Angewandte Chemie International Edition, 47, 2008, 4699-4702.
- [93] Cohen, S. M., Tanabe, K. K. **Postsynthetic Modification of Metal-Organic Frameworks – A Progress Report**. Chemical Society Reviews, 40, 2011, 498-519.
- [94] Kizilel, S., Keskin, S. **Biomedical Application of Metal-Organic Frameworks**. Industrial & Engineering Chemistry Research, 50, 2011, 1799-1812.
- [95] Huxford, R. C., Rocca, J. D., Lin, W. **Metal-Organic Frameworks as Potential Drug Carriers**. Current Opinion in Chemical Biology, 14, 2010, 262-268.
- [96] Horcajada, P., Serre, C., Vallet-Regí, M., Sebban, M., Taulelle, F., Farey, G. **Metal-Organic Frameworks as Efficient Materials for Drug Delivery**. Angewandte Chemie International Edition, 45, 2006, 5974-5978.
- [97] Horcajada, P., Serre, C., Maurin, G., Ramsahye, N. A., Balas, F., Vallet-Regí, M., Sebban, M., Taulelle, F., Ferey, G. **Flexible Porous Metal-Organic Frameworks for a Controlled Drug Delivery**. Journal of the American Chemical Society, 130, 2008, 6774-6780.

CAPÍTULO 2:

Experimental

1. EXPERIMENTAL

1.1. REAGENTES

Todos os procedimentos foram realizados usando reagentes de grau analítico adquiridos comercialmente sem purificação prévia listados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Reagentes e solventes utilizados nos procedimentos experimentais.

	COMPOSIÇÃO	PROCEDÊNCIA	PUREZA
Inorgânicos			
Nitrato de cobre hidratado	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	Acros Organics	98%
Acetato de cobre hidratado	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Vetec	98%
Cloreto de cobre hidratado	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Vetec	99,9%
Óxido de európio	Eu_2O_3	Sigma-Aldrich	99,9%
Cloreto de Térbio hidratado	TbCl_3	Sigma-Aldrich	99,9%
Óxido de túlio	Tm_2O_3	Sigma-Aldrich	99,9%
Óxido de gadolínio	Gd_2O_3	Sigma-Aldrich	99,9%
Óxido de samário	Sm_2O_3	Sigma-Aldrich	99,9%
Orgânicos			
Ácido iminodiacético (Figura 2.1)	$\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_4\text{N}$	Sigma-Aldrich	98%
Cucurbit[6]urila hidratado (Figura 2.2)	$\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{N}_{24}\text{O}_{12}$	Sigma-Aldrich	95%
Ácido Oxálico	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$	Dinâmica	99,9%
Ácido succínico	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$	Fluka	99,9%
Ácido d-Tartárico (Figura 2.4)	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$	Sigma-Aldrich	99,9%
Solventes			
Dimetilformamida	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$	Vetec	Grau HPLC/UV
Água destilada	H_2O	---	---
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	Dinâmica	PA
Ácidos e Bases			
Ácido clorídrico	HCl	Microquímica	PA
Hidróxido de sódio	NaOH	Dinâmica	97%

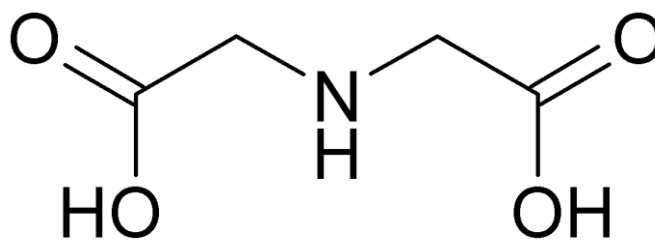


Figura 2.1: Estrutura do ácido iminodiacético (H_2IDA)

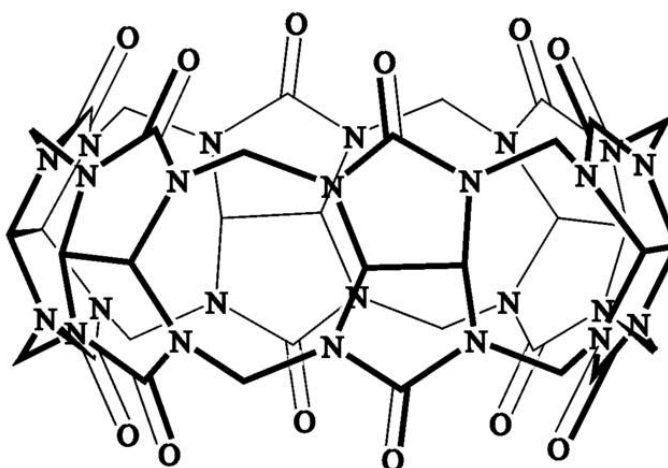


Figura 2.2: Estrutura do cucurbit[6]uril (CB[6]).

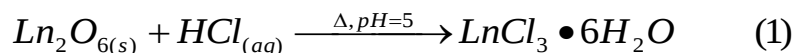
1.2. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

1.2.1. Preparação dos cloretos de lantanídeos

Os cloretos de lantanídeos foram obtidos pela reação do respectivo óxido com ácido clorídrico concentrado, segundo os procedimentos já estabelecidos no Laboratório de Terras Raras. As reações com térbio foram realizadas partindo do cloreto de térbio comercial.

Em um béquer contendo 1 mmol Ln_2O_3 ($Ln = Eu, Sm, Gd$ e Tm), adicionamos 10 mL de água destilada. Em seguida adicionamos vagarosamente ácido clorídrico concentrado até que a solução adquirisse um aspecto transparente. Deixamos a mistura sob aquecimento passando por evaporações e adições sucessivas do solvente até que o pH da solução estivesse em torno de 5. Neste pH, adicionamos etanol e posterior evaporação do mesmo, obtendo o sólido que foi

transferido para um dessecador. A equação (1) representa a reação química do processo.



1.2.2. Síntese do sistema Cu-IDA

Rota de síntese (a):

Em um béquer, dissolvemos 1 mmol (270 mg) de ácido iminodiacético em 5 mL de água destilada. A esta solução, adicionamos NaOH 0,1 M até pH = 7. Em seguida, adicionamos 1 mmol de $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (170 mg) sob agitação. A solução foi deixada a temperatura ambiente para evaporação do solvente e após cinco dias os cristais formados foram filtrados, lavados com água destilada e secados a temperatura ambiente.

Rota de síntese (b):

Em um béquer, dissolvemos 1 mmol (270 mg) de ácido iminodiacético em 5 mL de água destilada. Em seguida, adicionamos 1 mmol de acetato de cobre monohidratado (199 mg) sob agitação até que este estivesse completamente dissolvido. A solução foi deixada a temperatura ambiente para evaporação do solvente e após um dia, os cristais formados foram filtrados, lavados com água destilada e secados a temperatura ambiente.

Rota de síntese (c):

Em um béquer, dissolvemos 1 mmol (270 mg) de ácido iminodiacético em 5 mL de água destilada. A esta solução, adicionamos NaOH 0,1 M até pH = 7. Em seguida, adicionamos 1 mmol de $Cu(NO_3)_2 \cdot 2,5H_2O$ (277 mg), sob agitação até que este estivesse completamente dissolvido. A solução foi deixada a temperatura e pressão ambiente para evaporação do solvente e após cinco dias os cristais formados foram filtrados, lavados com água destilada e secados a temperatura ambiente.

Rota de síntese (d):

Em um béquer, dissolvemos 0,5 mmol (135 mg) de ácido iminodiacético e 0,5 mmol de ácido succínico (59 mg) em 5 mL de água destilada. A esta solução, adicionamos NaOH 0,1 M até pH = 7. Em seguida, adicionamos 1 mmol de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (170 mg) sob agitação. A solução foi deixada a temperatura ambiente para evaporação do solvente e após cinco dias os cristais formados foram filtrados, lavados com água destilada e secado a temperatura ambiente.

A figura 2.3 apresenta um resumo sistemático das sínteses descritas acima.

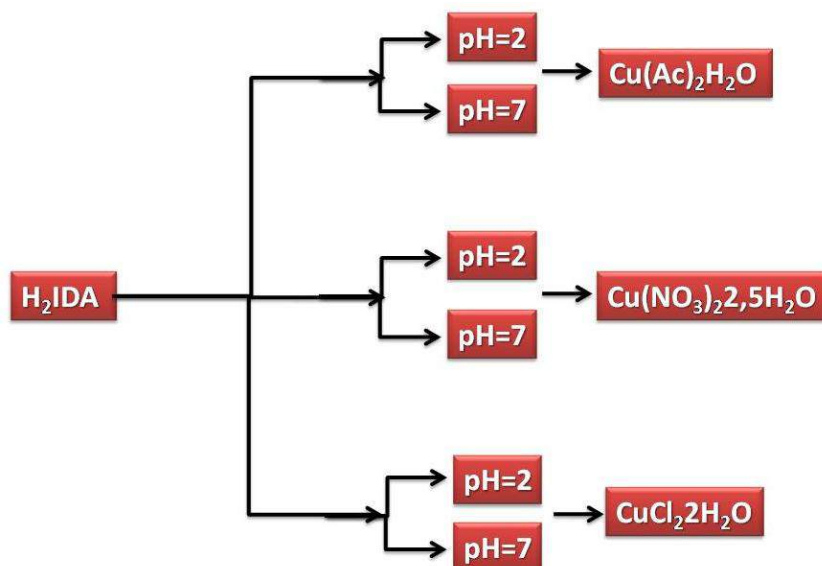


Figura 2.3: Fluxograma das sínteses realizadas partindo do ácido iminodiacético e sais de cobre em diferentes pH's iniciais.

1.2.3. Síntese do sistema Cu-Tar

Em um béquer, dissolvemos 0,5 mmol (135 mg) de ácido iminodiacético e 0,5 mmol de ácido d-tartárico (Figura 2.4) (75 mg) em 5 mL de água destilada. A esta solução, adicionamos NaOH 0,1 M até pH = 7. Em seguida, adicionamos 1 mmol de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (170 mg) sob agitação. A solução foi deixada a temperatura e pressão ambiente para evaporação do solvente e após cinco dias os cristais formados foram filtrados, lavados com água destilada e secados a temperatura ambiente.

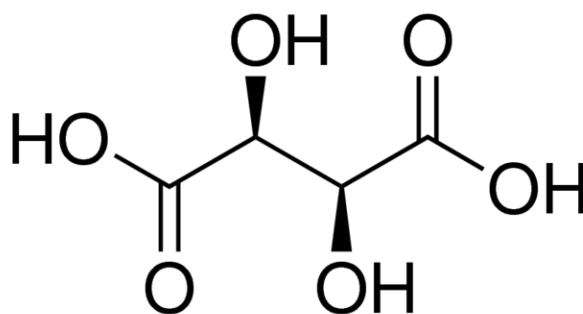
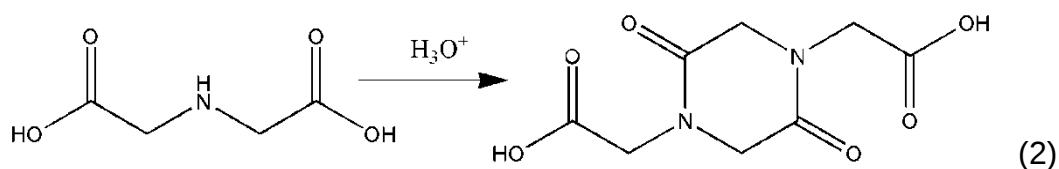


Figura 2.4: Estrutura do ácido d-tartárico (H_2Tar)

1.2.4. Síntese do ácido 2,5-piperazinadiona-1,4-diacético (H_2PDA)

Em um recipiente de teflon de 23 mL (Figura 2.5a) adicionamos 2 mmol (270 mg) de ácido iminodiacético, 2 mmol (120 mg) de ácido oxálico e 12 mL de água destilada. Submetemos o sistema selado a uma temperatura de 180 °C durante cinco dias, com taxas de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min em um forno programável (Figura 2.5b).

Transferimos a solução transparente resultante para um béquer, que foi deixado para cristalização em condições ambiente. Em alguns instantes, iniciou-se a formação de cristais incolores na forma de cubos. Após um dia de cristalização, filtramos o produto, lavamos com água e etanol e deixamos para secagem à temperatura ambiente. O esquema (2) abaixo apresenta a reação de formação do H_2PDA .



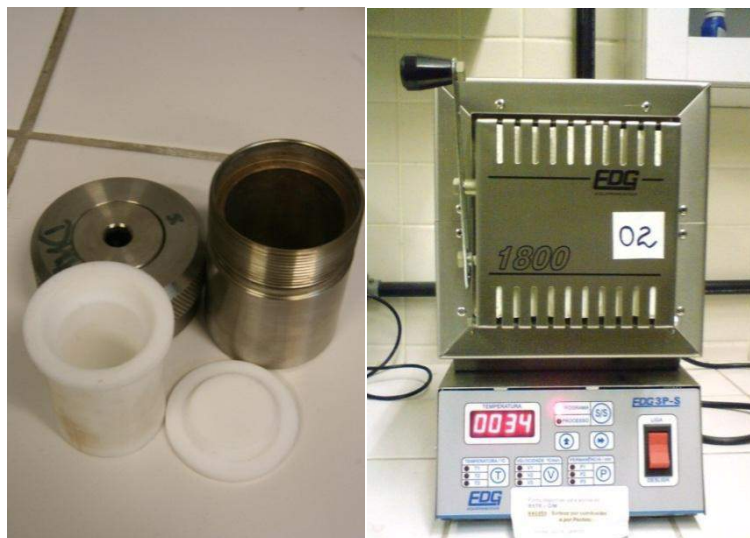


Figura 2.5: Instrumentação da síntese hidrotermal. (a) Reator de teflon e capa metálica e (b) Forno programável.

1.2.5. Síntese do sistema Cu-PDA

Rota de síntese (a):

Em um béquer, adicionamos 0,5 mmol (113 mg) de ácido H_2PDA , 0,5 mmol (116 mg) de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ e 10 mL de DMF. Aquecemos a mistura reacional sob agitação até a completa dissolução dos reagentes. Em seguida deixamos a solução sob condições ambiente para a evaporação do solvente. Após sete dias, os cristais azulados foram filtrados, lavados com DMF e álcool e deixados para secagem a temperatura ambiente.

Rota de síntese (b):

Em um béquer, adicionamos 0,5 mmol (113 mg) de H_2PDA e 10 mL de água. Sob agitação, adicionamos uma solução de NaOH 0,1 M até pH 7, sendo o ácido completamente dissolvido nesse processo. Em seguida, dissolvemos 0,5 mmol (116 mg) de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ e deixamos em condições de temperatura ambiente para a evaporação do solvente. Após três dias, os cristais azulados foram filtrados, lavados com água e etanol e deixados para secagem à temperatura ambiente.

1.2.6. Síntese das redes Ln-PDA (Ln=Eu e Gd)

Em um recipiente de teflon de 23 mL adicionamos 0,5 mmol (115 mg) do ácido H₂PDA, 0,5 mmol (183 mg) de cloreto de európio, 0,25 mmol (10 mg) de hidróxido de sódio e 12 mL de água destilada. Fechamos o recipiente, selamos na capa metálica e aquecemos até 150 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min em forno programável. O reator foi mantido nesta temperatura por três dias e em seguida resfriado até a temperatura ambiente a uma taxa de 10 °C/min. Após o término da reação, obtivemos cristais prismáticos incolores que foram lavados com água e etanol e secados a temperatura ambiente.

Para a obtenção do composto Gd-PDA, repetimos o procedimento substituindo o cloreto de európio por cloreto de gadolínio.

1.2.7. Síntese do sistema Sm(Cu)-CB[6] (CB[6]= Cucurbit[6]urila)

Em um béquer pesamos 0,05 mmol (49 mg) de CB[6] e adicionamos 10 mL de água destilada. Aquecemos solução sobre agitação e em seguida adicionamos lentamente ácido clorídrico concentrado até que o CB[6] fosse totalmente dissolvido. Em seguida, adicionamos 0,2 mmol (34 mg) de CuCl₂•2H₂O e a solução adquiriu um aspecto esverdeado. Adicionamos então 0,3 mmol (109 mg) de cloreto de samário e mantivemos o aquecimento e a agitação por cerca de dez minutos.

A solução foi resfriada naturalmente e após um período de 24 h obtivemos os cristais que foram filtrados e secos à temperatura ambiente.

1.2.8. Síntese dos sistemas Ln-CB[6]

Em um béquer adicionamos 0,05 mmol (49 mg) de CB[6] e 10 mL de água destilada. Aquecemos solução sobre agitação e em seguida adicionamos lentamente ácido clorídrico concentrado até que o CB[6] fosse totalmente dissolvido. Em seguida, adicionamos 0,3 mmol (109 mg) de cloreto de samário e mantivemos o aquecimento e a agitação por cerca de dez minutos. A solução foi resfriada

naturalmente e após sete dias, obtivemos os cristais que foram filtrados e secados a temperatura ambiente.

Para o composto Eu-CB[6], o mesmo procedimento foi realizado substituindo $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ por $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (110 mg). Após de quatro dias, obtivemos os cristais que foram filtrados e secados a temperatura ambiente.

Para o composto Tb-CB[6], o mesmo procedimento foi realizado substituindo $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ por $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (112 mg). Após um período de três semanas, obtivemos os cristais que foram filtrados e secados a temperatura ambiente.

Para o composto Tm-CB[6], o mesmo procedimento foi realizado substituindo $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ por $\text{TmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (115 mg). Após um período de duas semanas, obtivemos os cristais que foram filtrados e secados a temperatura ambiente.

1.3. CARACTERIZAÇÃO

1.3.1. Análise elementar

As análises CHNS foram realizadas em um analisador Carlo Erba Instruments, modelo EA1110.

1.3.2. Espectroscopia de absorção no infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos a temperatura ambiente em um espectrofotômetro FT-IR Bruker, modelo IFS66 entre 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} , usando pastilha de KBr.

1.3.3. Análise termogravimétrica

A avaliação da estabilidade térmica foram feitas via análise termogravimétrica em um analisador termogravimétrico da Shimadzu, modelo TGA-60/60H utilizando porta amostra de alumina, fluxo de 50 mL/min de N_2 com taxa de aquecimento de 10 °C/min até 1000 °C .

1.3.4. Espectroscopia de luminescência

Os espectros de emissão e excitação à temperatura ambiente em estado sólido foram realizados em um fluorímetro Horiba Jobin Yvon modelo Fluorolog-3. O aparelho é equipado com um monocromador modelo FL-1039/40, lâmpada de Xenônio 450 W e fotomultiplicadora R928P. Os espectros de excitação foram obtidos com fenda de excitação 5 mm, fenda de emissão 2 mm, incremento de 0,5 nm e tempo de aquisição de 100 ms. Os espectros de emissão foram obtidos com fendas de emissão e excitação de 8 mm e 1 mm respectivamente e tempo de aquisição de 100 ms. Para as medidas do sistema Sm(Cu)-CB[6] foi acoplado ao aparelho um módulo de aquecimento que permite a variação da temperatura da amostra.

1.3.5. Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia dos cristais foi analisada qualitativamente por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Cada amostra foi previamente metalizada com uma camada de 10-20 nm de ouro e as imagens foram obtidas em um microscópio de filamento de tungstênio da Shimadzu SS550, com voltagem de 15 kV, sonda 4.0 e distância de trabalho de 12 mm.

Para as amostras do sistema Sm(Cu)-CB[6], as imagens foram obtidas em um microscópio FEI modelo Quanta 200 FEG operando em baixo vácuo e no modo ambiental, acoplado com um espectrofotômetro de raios-X por dispersão de energia (EDS) operando em baixo vácuo e no modo ambiental.

1.3.6. Ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C

Os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C do ácido 2,5-piperazinadiona-1,4-diacético foram obtidos em um equipamento Varian Unitty Plus 300 MHz usando dimetilsufóxido deuterado como solvente e TMS como referência.

Para os sistemas Ln-CB[6], os espectros de ^{13}C foram obtidos em um equipamento Varian Unitty Plus 400 MHz usando água deuterada como solvente.

1.3.7. Difração de raios-X de pó

Os padrões de difração foram medidos em um difratômetro de raios-X da Bruker, modelo D8 Advance com fonte de cobre ($K_{\alpha} = 1,54 \text{ \AA}$), com passo de $0,02^{\circ}$, tempo de aquisição de 1 segundo e janela angular (2θ) de $5-50^{\circ}$.

1.3.8. Difração de raios-X de monocristal

Para os compostos Ln-CB[6], os dados experimentais foram coletados na em um difratômetro KUMA KM4CCD de quatro eixos com monocromador de grafite e com fonte de molibidênio ($K_{\alpha} = 0,71073 \text{ \AA}$) localizado na Universidade Tecnológica de Gdansk-Po. Os dados foram processados usando o CrysAlisPro (Oxford Diffraction). Os experimentos foram realizados a 298 K. A correção de absorção empírica foi feita utilizando harmônicos esféricos, implementado no algoritmo de escalonamento SCALE3 ABSPACK do pacote CrysAlisPro. Um modelo de estrutura inicial foi obtido usando “*charge flipping*” (SUPERFLIP, Palatinus). Os cálculos foram realizados utilizando o sistema SHELX em ambiente WINGX. Os átomos de hidrogênio do tipo C-H foram localizados em posições calculadas e refinadas utilizando as restrições padrão. Os átomos de hidrogênio do tipo hidroxila foram refinados de acordo com o comprimento de ligação OH ($0,82 \text{ \AA}$). No centro da cucurbiturila foram encontradas duas densidades eletrônicas máximas, a cerca de $1 \text{ \AA}$ uma da outra, colocadas em ambos os lados do centro de inversão local. Elas foram interpretadas como uma molécula de água desordenada com fator de ocupação local igual a $\frac{1}{2}$. As imagens foram processadas usando o programa Diamond 3.0.

Cristais adequados dos compostos Ln-PDA foram selecionados para determinação de estrutura via difração de raios-X. Os dados foram coletados em um difratômetro Bruker CCD Smart APEX II com fonte de molibidênio, situado na Universidade de Brasília (UnB). O SADABS foi usado para dimensionar os dados e realizar as correções de absorção. As estruturas foram resolvidas por métodos diretos usando SHELXS-97, e mapas de Fourier de diferença subsequentes produziram as posições dos átomos, exceto os hidrogênios. O refinamento foi realizado utilizando SHELXL-97. Os átomos de hidrogênio das moléculas de água

não puderam ser localizados de forma confiável. As imagens foram geradas usando o programa Diamond 3.0.

1.3.9. Propriedades magnéticas

A susceptibilidade ac foi medida usando um analisador de propriedades físicas System-PPMS (Quantum Design), aplicando um campo magnético ac (H_{ca}), com frequências na faixa de $10 \leq f \leq 104$ Hz, com temperaturas entre 273 K e 5 K.

1.3.10. Ensaio biológico

Um total de oito camundongos *Mus musculus* albino suíço, machos, com 35g de peso corpóreo, mantidos sob condições normais de laboratório, com luminosidade em ciclos de claro/escuro de 12 h, nutridos com ração específica para a espécie e água “*ad libitum*”, foram submetidos ao protocolo experimental de atividade espontânea.

Após período de adaptação de 15 dias, os animais receberam uma dose de 66,66 mg/kg (i.p.) do Cu-PDA, sendo em seguida expostos a campo aberto para a observação da atividade espontânea por 100 minutos contínuos, sendo as principais respostas comportamentais registradas conjuntamente com os respectivos tempos de ocorrência. Os comportamentos registrados foram identificados.

Para a avaliação do potencial de inibição tumoral utilizado um grupo de cinco camundongos machos adultos, com 35 g de peso corpóreo, recebeu na região axilar direita $1,02 \times 10^6$ células ascíticas do tumor de Ehrlich. Após cinco dias da inoculação, estes animais receberam, em dose, 6,66 mg/Kg de Cu-PDA, sendo o crescimento tumoral monitorado, aferindo-se os diâmetros da área elipsoidal de intersecção do tumor na superfície externa do animal, por sete dias consecutivos. Os volumes finais do tumor obtidos foram comparados com o volume do tumor de cinco animais tumorados sem tratamento, que serviram de controle.

1.3.11. Simulação computacional

A estrutura do composto $[\text{Sm}(\text{PDA})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_4$ já publicada na literatura foi utilizado como arquivo entrada para a simulação do sistema de európio isoestrutural. A geometria do estado fundamental foi calculada com todas as três versões do modelo Sparkle. Os cálculos foram realizados considerando as condições de ligações periódicas com o objetivo de obter uma estrutura de estado sólido. Todos os cálculos foram realizados no software MOPAC 2009 e palavras-chave utilizadas foram as seguintes: AM1, PM3 ou PM6 (o Hamiltoniano usado), Sparkle (o modelo Sparkle usado para tratar os íons európio trivalente), MERS¼ (2,1,1) (número de células unitárias fundamentais usados), GNORM¼1 (usado para interromper os cálculos quando o gradiente normal ficar abaixo de 1) e DDMIN¼0.0 (raio mínimo de confiança 0,000 ang/rad).

CAPÍTULO 3:

*Síntese, estrutura e propriedades
magnéticas de redes de
coordenação contendo cobre e o
ácido iminodiacético*

1. INTRODUÇÃO

1.1. LIGANTES FLEXÍVEIS

Um ponto importante nas estratégias sintéticas utilizadas para a produção de redes de coordenação é a escolha de ligantes multifuncionalizados. A presença de vários grupos orgânicos doadores de elétrons em uma molécula é extremamente vantajosa, aumentando as possibilidades de coordenação com os íons metálicos e diversificando o número de estruturas finais acessíveis.

Dentro desse panorama, a hegemonia dos ligantes aromáticos, em especial policarboxilatos, é notável uma vez que a rigidez dos anéis resulta em um direcionamento espacial preferencial dos grupos funcionais e consequentemente das ligações a serem formadas. Este direcionamento das ligações juntamente com as interações intermoleculares do tipo π - π entre os anéis aromáticos facilita a formação da rede tridimensional e por sua vez o crescimento do cristal [1-3]. Apesar destas vantagens, a utilização de estruturas mais flexíveis vem crescendo de maneira considerável nos últimos anos, tendo sido sintetizadas estruturas metal-orgânicas tanto com metais de transição quanto íons lantanídeos usando diversos ligantes, comerciais e sintetizados, dessa classe [4-8].

Ligantes flexíveis consistem em cadeias lineares saturadas, funcionalizadas com grupos nucleofílicos, em especial ácidos carboxílicos e aminas, contudo, podem-se encontrar ainda grupamentos sulfetos, éter e ainda fosfatos [9-12]. A estrutura sem insaturações permite a rotação das ligações químicas ao longo de toda cadeia orgânica, isto é, essas podem adotar diversas conformações durante o processo de formação da estrutura da rede.

Assim, mesmo dentro de uma única estrutura cristalina, ligantes flexíveis podem apresentar diferentes conformações e diferentes modos de coordenação. Estes por sua vez multiplicam o número de produtos que podem ser obtidos, a depender das condições sintéticas utilizadas. Como exemplo, temos o trabalho publicado em nosso grupo com succinatos de túlio sintetizados em condições

hidrotermais em diferentes temperaturas (100 °C e 180°C) [13]. Quando a síntese é realizada a 100 °C temos a formação de um sistema triclinico contendo três íons succinato cristalograficamente distintos: dois com conformação trans com ângulo de torção de 180° entre os quatro carbonos da cadeia apresentando os modos de coordenação quelato e oxo-quelato e um com conformação gauche (ângulo de torção 72,8°) com modo de coordenação quelato. A Figura 3.1 ilustra as conformações semelhantes ao exemplificado encontradas nos compostos $[\text{Ho}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Ho}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, obtidos por Narda e colaboradores [8].

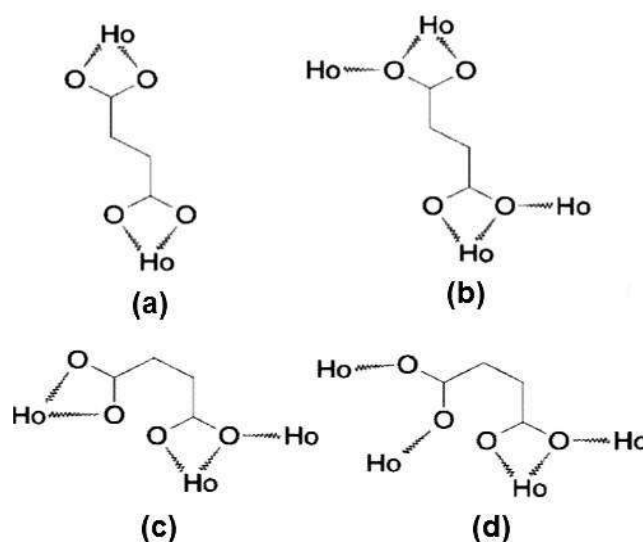


Figura 3.1: Conformações e modos de coordenação do ácido succínico com o Ho: Conformação trans com (a) modo de coordenação quelato e (b) oxo-quelato; Conformação Gauche com (c) modo de coordenação quelato/oxo-quelato e (d) modo ponte/oxo-quelato [8].

1.1.1. Ácido Iminodiacético

O ácido iminodiacético (H_2IDA , Figura 3.2) é um ligante flexível composto por uma cadeia heterogênea funcionalizada com um grupo amina e dois grupos ácido (β -aminodiácido). Industrialmente, é um importante precursor para a síntese de herbicidas vegetais [14] e seus métodos de obtenção tem sido bastante estudados [14,15]. Além disso, o H_2IDA é um poderoso agente quelante sendo aplicado em captura de metais como cobre, chumbo, cádmio e ferro [16,17].

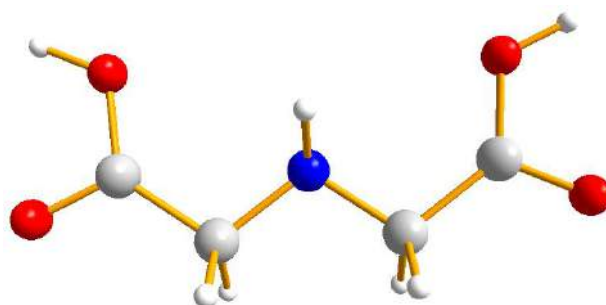


Figura 3.2: Estrutura do ácido iminodiacético.

1.2. REDES DE COORDENAÇÃO COM O H₂IDA: UMA REVISÃO

No que se refere às redes de coordenação, o H₂IDA tem sido empregado majoritariamente na síntese de estruturas mistas contendo íons lantanídeos e metais da série 3d tais como cobre [18-20], cromo [21] e níquel [22]. As redes formadas exclusivamente por metais de transição [23,24] ou lantanídeos [9,25,26] são menos explorados. Os métodos de síntese empregados são cristalização por evaporação do solvente e hidrotermal, tipicamente com pH reacional levemente ácido (entre 6-7).

1.2.1. Redes Mistas Heterometálicas 3d-4f

Os compostos heterobimetálicos 3d-4f contendo somente o ácido iminodiacético tipicamente apresentam fórmula molecular $[Ln_2M_3(IDA)_6]_n \cdot xH_2O$ (Ln = La [20], Ce [27], Nd [20], Sm [19], Eu [20], Gd [19], Tb [18], Dy [18] e Ho [27]; M = Cu) com x variando entre zero e oito moléculas de água de hidratação. Esses compostos são isoestruturais, cristalizando no sistema cristalino trigonal e com grupo espacial P-3c1. Os átomos de cobre têm geometria octaédrica distorcida, ligados a dois átomos de nitrogênio e quatro átomos de oxigênio provenientes de duas moléculas do ligante enquanto o íon lantanídeo está nona-coordenado com geometria prisma trigonal ligado exclusivamente por átomos de oxigênio. Cada molécula do ligante está totalmente desprotonada e apresenta os modos de coordenação bidentado em ponte e oxo-quelato nas carboxilas e interligam um íon lantanídeo aos íons cobre formando uma rede tridimensional com microporos hexagonais (Figura 3.3).

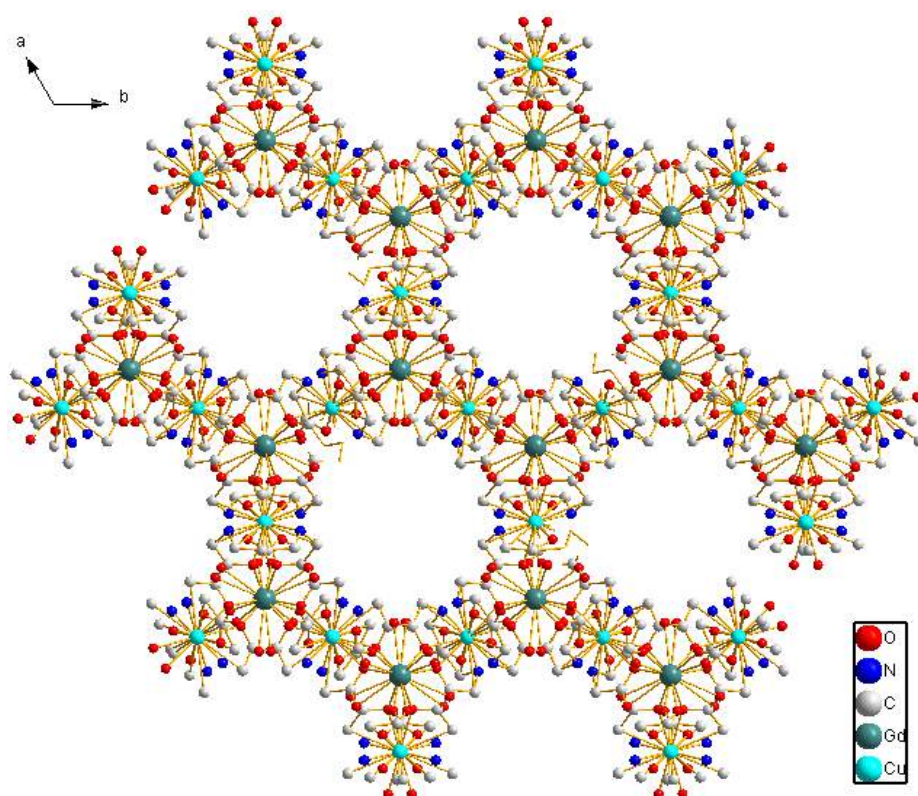


Figura 3.3: Empacotamento cristalino da rede $[\text{Gd}_2\text{Cu}_3(\text{IDA})_6]_n$ visto ao longo eixo c.

1.2.2. Redes Contendo íons Lantanídeos

Existem poucas estruturas contendo apenas íons lantanídeos e o ácido iminodiacético. Na rede $[\text{Pr}(\text{HIDA})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_3$ [28], o íon Pr^{3+} está coordenado por seis oxigênios do ligante e quatro moléculas de água com um número de coordenação igual a 10 e geometria antiprisma quadrado biencajado distorcido. Cada um dos íons iminodiacetato contidos na rede tem modo de coordenação oxo-quelato e interliga quatro *clusters* $[\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$ formando estruturas bidimensionais com os íons cloreto localizados entre as lamelas, empacotadas em um sistema cristalino monoclinico, $\text{P}2_1/\text{c}1$ (Figura 3.4). Esta é isoestrutural ao composto $[\text{Y}(\text{HIDA})(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_3$ [9].

Na rede $[\text{Ln}_2(\text{IDA})(\text{HIDA})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}$ e Pr) os íons lantanídeos estão nona-coordenados com geometria prisma quadrado monoencapado distorcido [29]. Os compostos cristalizam no sistema monoclinico $\text{P}2_1/\text{m}$. Os ligantes também se apresentam com modo de coordenação oxo-quelato,

com duas conformações diferentes semelhantes aos íons succinatos citados anteriormente. A rede os planos são conectados por moléculas do ácido na forma trans resultando em um arranjo final tridimensional [29].

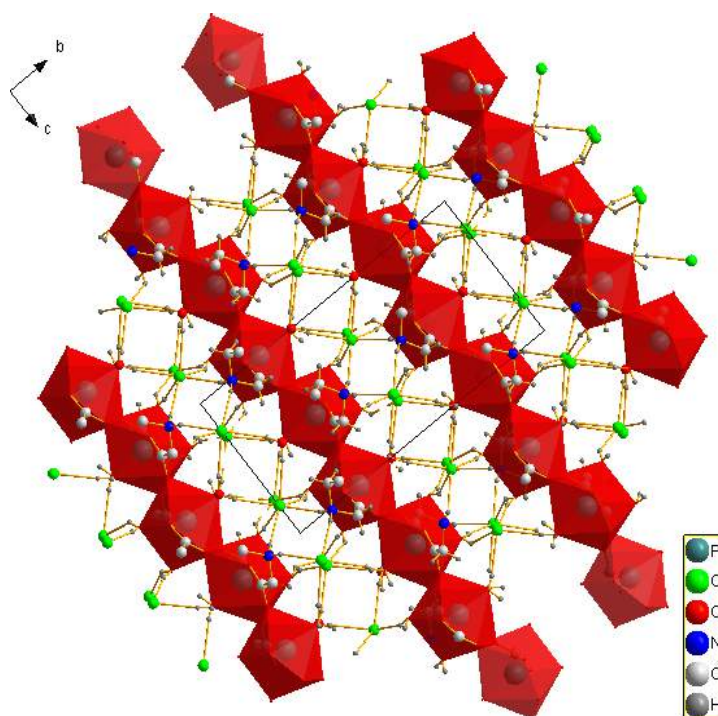


Figura 3.4: Rede $[\text{Pr}(\text{HIDA})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_3$ vista ao longo do eixo a e poliedros de coordenação em torno dos íons Pr^{3+} .

1.2.3. Redes Com Metais de Transição

Todos os sistemas encontrados na literatura contendo metais de transição 3d são distintos entre si, muito embora a maioria tenda a cristalizar no sistema ortorrômbico com número de coordenação seis. Cheetham e colaboradores obtiveram pelo método hidrotermal os compostos bidimensionais $[\text{Ni}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ e $[\text{M}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})]_n$ ($\text{M} = \text{Co}$ e Ni) a 150 °C e 140 °C respectivamente [30]. Zhou *et al* destacam em seu trabalho a importância de parâmetros como pH e proporção molar na obtenção de iminodiacetatos de zinco com estruturas bidimensionais e tridimensionais usando a cristalização por evaporação em meio aquoso [23]. Román-Alpiste sintetizou a rede 2D $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ muito similar ao composto de zinco obtido por Zhou [24]. Recentemente foi reportada a síntese hidrotermal do

$[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (Figura 3.5), em que os íons Cu^{2+} estão ligados a um íon IDA^{2-} na forma quelato, um oxigênio proveniente de uma molécula de água e um oxigênio de outro íon iminodiacetato, resultando em um pouco comum número de coordenação cinco com geometria piramidal de base quadrada. A rede de coordenação é unidimensional interligada por ligações de hidrogênio entre as moléculas de água e o ligante [31]. Outros compostos derivados de metais de transição podem ser encontrados na literatura [32-34].

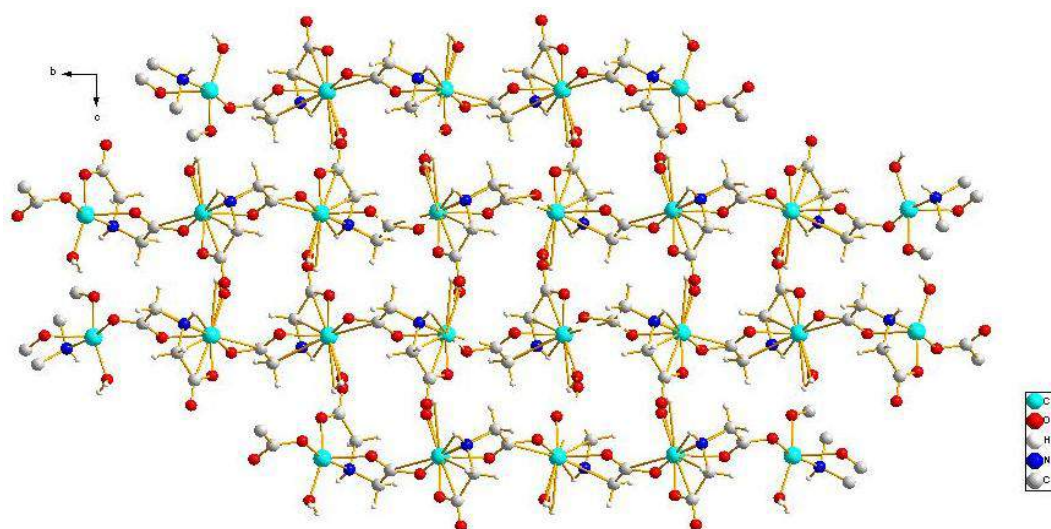


Figura 3.5: Estrutura lamelar da rede $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})]_n$ vista ao longo do eixo a.

1.3. H_2IDA : APLICAÇÕES

O ácido iminodiacético e seus compostos empregados em diversas áreas do conhecimento. Seus grupos funcionais, em especial o grupo amina, são muito reativos e assim passíveis de modificações estruturais. Dentro de suas utilizações mais convencionais está seu ancoramento em fases sólidas como nanotubos de carbono para extração de metais em fase aquosa [35]. Complexos de metais de transição e íons lantanídeos com ácido iminodiacético têm demonstrado ação catalítica em diversas reações orgânicas, como a reação de Heck [36], processos oxidativos [37] e de clivagem de ligações específicas [38]. Iwanek e Urbaniak utilizaram o ácido iminodiacético como catalisador em uma variação da reação de Mannich em uma proporção 10% em mol com rendimento chegando a 80% [39].

No tocante às redes de coordenação, o sistema $[\text{Mn}(\text{HIDA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ [40,41], foi aplicado como catalisador nos processos de oxidação de alcoóis e sulfetos convertendo-os à aldeídos e sulfóxidos, respectivamente [42]. As oxidações dos sulfetos foram feitas a temperatura ambiente usando uma solução uréia com peróxido de hidrogênio (UHP) como agente oxidante em uma solução metanol/diclorometano e uma proporção 20:1 substrato/catalisador, tendo rendimento chegando a 61% contra 6% sem catalisador. Os processos oxidativos dos alcoóis, também a 25°C foram realizados nas mesmas condições usando peroxomonossulfato de potássio (Oxone) como oxidante, tendo um aumento de até 34% no rendimento em relação à reação não catalisada. As reações também demonstraram boa seletividade em relação a outros subprodutos.

Dada a biocompatibilidade do H_2IDA , seus derivados destacam-se ainda em aplicações biológicas como a clivagem de DNA [43], muito embora este campo ainda seja quase inexplorado em especial para as redes de coordenação.

Tendo em vista o exposto acima, este capítulo se dedica a síntese, e caracterização de redes de coordenação com o ácido iminodiacético e íons cobre (II). Foram estudados influência de parâmetros experimentais (pH, contra-íon e proporção estequiométrica) na obtenção dos compostos. As redes foram caracterizadas e foram investigadas ainda as propriedades magnéticas e luminescentes dos materiais obtidos

2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.1. SOBRE AS SÍNTESES REALIZADAS

Apesar de ser amplamente explorado na literatura como ligante em compostos e redes de coordenação, ainda é pequeno o número de estruturas reportadas com o ácido iminodiacético contendo apenas um tipo de centro metálico, seja com íons lantanídeos ou metais de transição externos. Os breves estudos de Zhou [23] e Cheethan [22] a respeito de parâmetros experimentais tais como pH, proporção estequiométrica e temperatura, demonstram que o H₂IDA pode ser precursor para uma grande diversidade de estruturas. Nessa perspectiva, foram realizados experimentos visando observar a influência do pH inicial e do contra-íon para a formação de redes de coordenação com o ácido iminodiacético e íons Cu²⁺ em meio aquoso.

As reações de cristalização abertas foram feitas utilizando acetato, nitrato e cloreto de cobre com proporção 1:1 ligante/metál, em meio ácido (pH 2) e meio neutro (pH 7, ajustado com NaOH). Para experimentos conduzidos com nitrato de cobre e cloreto de cobre, não houve formação de cristais em meio ácido, apenas em meio neutro com rendimento de 21% e 70% respectivamente e tempo reacional de cinco dias em ambos os casos. Em contrapartida, as reações partindo de acetato de cobre foram bem sucedidas apenas em meio ácido (pH 2) formando um produto cristalino com rendimento de 92% e tempo reacional de dois dias.

Aminoácidos em meio ácido tendem a formar estruturas zwitteriônicas onde os átomos de nitrogênio encontram-se protonados impedindo a coordenação com os centros metálicos. A literatura apresenta exemplos de redes de coordenação com o H₂IDA e metais “3d” em meio ácido, tais como o [Mn(HIDA)₂(H₂O)₂] [40,41] e [Zn(HIDA)₂]_n4H₂O [23], onde os íons manganês e zinco estão coordenados apenas através das carboxilas gerando redes 2D e 3D, respectivamente. No caso do cobre, essa tendência não é observada uma vez que as reações partindo de ânions não hidrolisáveis (nitrato e cloreto) em meio ácido não acarretam a formação de produto, evidenciando que a coordenação com o nitrogênio, neste caso, parece ser um fator

determinante. No tocante às reações com o íon acetato, este em meio ácido sofre hidrólise formando ácido acético e íons hidroxila, aumentando o pH reacional resultando na formação do produto. Este mecanismo de desprotonação do ligante se mostrou mais eficiente, aumentando consideravelmente o rendimento reacional, contudo, foi ineficiente quando o pH inicial da reação é neutro.

Em todos os casos, as reações levaram a um produto com cristais prismáticos azuis correspondentes à mesma fase cristalina de fórmula mínima $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]$, e é idêntica à rede de coordenação obtida por Niclós-Gutiérrez e colaboradores [24]. Este resultado sugere que o contra-íon e o pH são determinantes para o rendimento e o tempo reacional, mas não para a fase cristalina obtida. Nesse sentido, partir do acetato de cobre em pH 2 constitui a rota de síntese mais adequada para obtenção desse composto, visto que esta apresenta maior rendimento e menor tempo reacional. Vale ressaltar que o procedimento supracitado mostrou-se mais rápido, simples e com o mesmo rendimento reacional em relação ao reportado na literatura [24]. A Figura 3.6 apresenta um resumo esquemático dos resultados descritos acima.

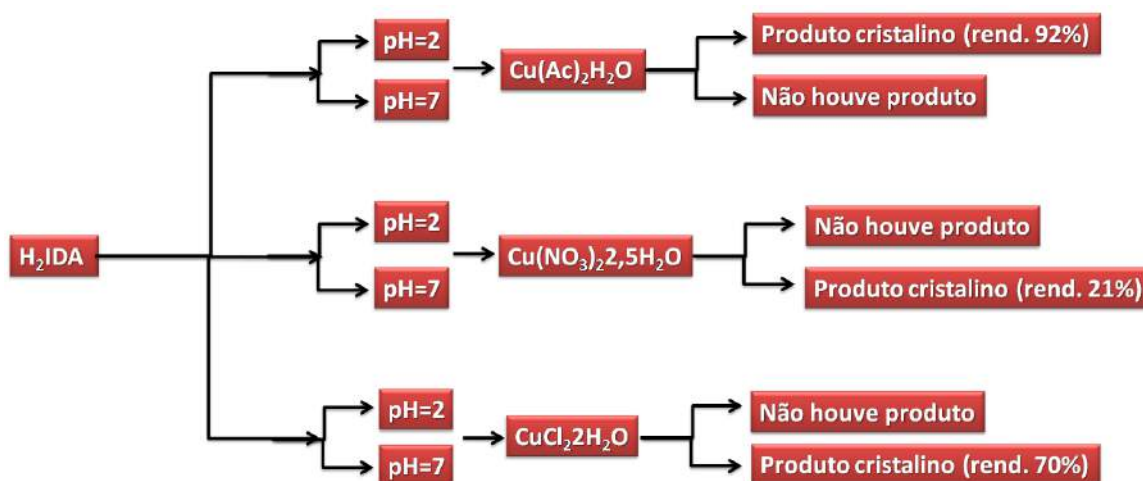


Figura 3.6: Resumo das sínteses realizadas partindo do ácido iminodiacético e sais de cobre em diferentes pHs iniciais.

Naturalmente, os metais de transição externos exibem uma forte tendência de coordenação com ligantes contendo oxigênio e nitrogênio como doadores de elétrons. Esta tendência se torna mais eficiente se o ligante é polidentado e permite

a formação de anéis de cinco ou seis membros, em virtude da estabilidade conferida pelo efeito quelato, como no caso dos compostos com o ácido iminodiacético [30-34]. Dentro desta perspectiva – considerando a ligação nitrogênio-cobre como um fator importante – foram realizadas reações com sistemas mistos com o ácido succínico (H_2Suc) e o ácido tartárico (H_2Tar), uma vez que estes apresentam estruturas similares ao H_2IDA .

Os experimentos foram conduzidos partindo de cloreto de cobre em pH 7 com mistura equimolar dos ligantes (H_2IDA/H_2Suc e H_2IDA/H_2Tar) e o metal. No caso do sistema misto H_2IDA/H_2Suc , obtivemos novamente cristais do composto $[Cu(IDA)(H_2O)_2]$ com rendimento idêntico à reação sem o ácido succínico, mas com tempo de reação maior: sete dias. Com o ácido tartárico, ocorre apenas a formação da fase cristalina $[Cu_2(Tar)_2(H_2O)_2]4H_2O$, com tempo reacional de uma semana e rendimento 11%. Este composto é isoestrutural ao obtido por Jian e colaboradores usando o método hidrotérmico [44].

Considerando os resultados acima, observamos uma preferência de coordenação com o ácido iminodiacético em relação ao ácido succínico, bem como com ácido tartárico em relação ao H_2IDA . Note que a presença dos grupos hidroxila e dos grupos carboxila ao longo da cadeia carbônica do ácido tartárico permite a coordenação do tipo quelato em duas posições distintas. Sendo assim, o efeito quelato justifica a preferência pela coordenação entre estes diácidos.

2.2. CARACTERIZAÇÃO DAS REDES $[Cu(IDA)(H_2O)_2]$ E $[Cu_2(Tar)_2(H_2O)_2]4H_2O$

2.2.1. Composição Química: AE, IV

Os cristais dos compostos foram submetidos à análise elementar CHN e os resultados estão mostrados na Tabela 3.1. Experimentalmente, os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio estão em boa concordância com as formulas mínimas dos compostos indicando a ausência de impurezas nas amostras.

Tabela 3.1: Composição elementar, calculada e experimental, para as redes $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]$ e do $[\text{Cu}_2(\text{Tar})_2(\text{H}_2\text{O})_2]4\text{H}_2\text{O}$

	Carbono	Hidrogênio	Nitrogênio
$[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]$	20,8%	3,9%	6,1%
(a) Experimental	20,5%	4,4%	6,0%
(b) Experimental	20,9%	4,7%	6,0%
(c) Experimental	19,8%	3,9%	5,7%
(d) Experimental	21,3%	4,1%	6,1%
$[\text{Cu}_2(\text{Tar})_2(\text{H}_2\text{O})_2]4\text{H}_2\text{O}$	17,9%	3,7%	0,0%
Experimental	18,2%	4,3%	0,0%

(a) Síntese partindo do cloreto; (b) síntese partindo do acetato; (c) Síntese partindo do nitrato; (d) Síntese partindo de ácido succínico e ácido iminodiacético.

A Figura 3.7 apresenta os espectros de infravermelho do $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]$ cristalizado a partir do acetato de cobre e do ligante livre. Os espectros dos compostos cristalizados nas demais condições (Figura A1, Anexo 1) apresentam os mesmos sinais designados abaixo. No espectro da rede, observamos as principais bandas de absorção do ligante livre, indicando a conservação da estrutura do mesmo durante o processo de síntese. Notamos ainda uma leve diminuição no número de modos vibracionais em relação ao ligante livre devido ao menor grau de liberdade apresentado pelo ligante em virtude da estrutura rígida do sólido.

Na região de alta frequência, observamos um conjunto de bandas próximo a 3300 cm^{-1} característica do estiramento assimétrico da ligação O-H em sistemas estruturados por ligações de hidrogênio [45]. Esta observação é reforçada pela presença do pico em 932 cm^{-1} relativo às ligações de hidrogênio intermoleculares do composto. O sinal relacionado ao estiramento simétrico da ligação N-H aparece em 2938 cm^{-1} , deslocado 160 cm^{-1} do ligante livre em virtude da coordenação do centro metálico com o nitrogênio. Na região de menor frequência, observamos o

estiramento simétrico (dubleto 1386/1403 cm^{-1}) e assimétrico (1575 cm^{-1}) do grupo carboxila, o estiramento assimétrico C-N (1319 cm^{-1}), novamente deslocados em relação ao ácido iminodiacético devido à formação das ligações coordenadas. Notamos ainda a ausência do pico correspondente à deformação angular fora do plano C-O-H (em 1583 cm^{-1} no ligante livre), indicando que os grupos ácidos estão desprotonado, assim como a ausência de sinais próximos a 1680 cm^{-1} mostrando que o H_2IDA não se encontra na forma de íon dipolar e sim na sua forma aniônica. Todos os sinais estão em boa concordância com a literatura [46-48].

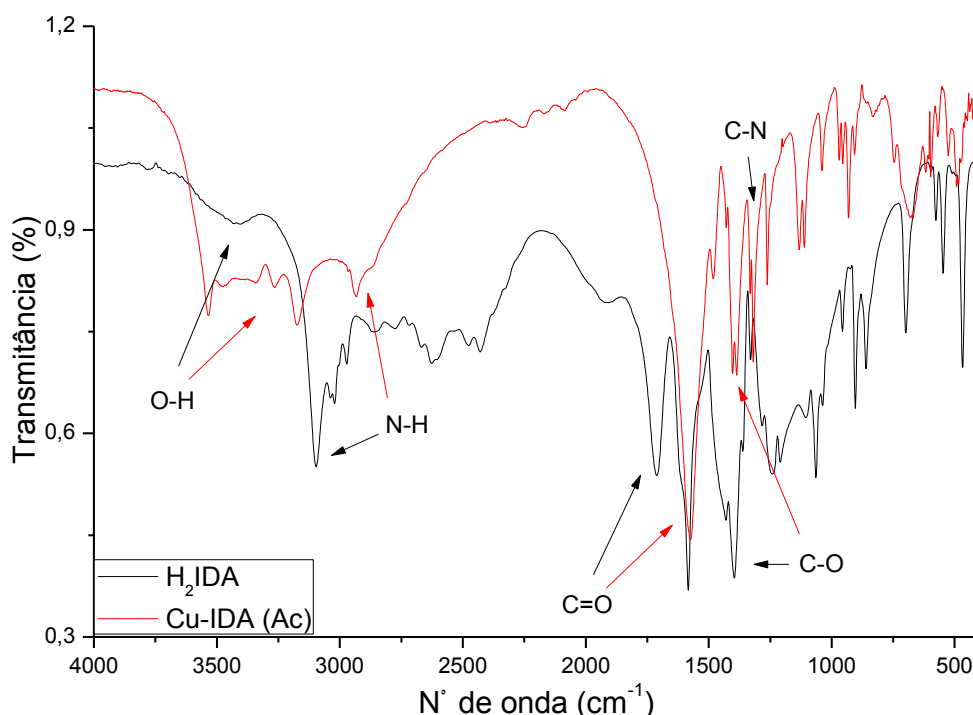


Figura 3.7: Espectro de infravermelho no estado sólido a temperatura ambiente do $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]$ obtido usando acetato de cobre (em vermelho) e do ácido iminodiacético (em preto) destacando os principais modos vibracionais.

No espectro de infravermelho do $[\text{Cu}_2(\text{Tar})_2(\text{H}_2\text{O})_2]4\text{H}_2\text{O}$ (Figura 3.8), observamos a presença das principais bandas do ligante, indicando a presença do mesmo na estrutura. Na região de alta frequência, observamos duas largas bandas sobrepostas centradas em 3430 cm^{-1} e 3262 cm^{-1} , correspondentes aos estiramentos assimétricos O-H das moléculas de água e dos grupos hidroxíla do ácido tartárico, respectivamente. Notam-se ainda as deformações axiais simétricas e

assimétricas dos grupos CH_2 , respectivamente em 2991 cm^{-1} e 2848 cm^{-1} . O estiramento assimétrico da carbonila aparece como um duplete em 1614 cm^{-1} e 1601 cm^{-1} , devido à presença de dois íons tartaratos distintos na estrutura, mostrados abaixo na análise cristalográfica. Observamos ainda os picos em 1389 cm^{-1} , 1104 cm^{-1} e 993 cm^{-1} , relacionados com o estiramento simétrico C-O, a deformação angular fora do plano C-H e as ligações de hidrogênio O–H---O, respectivamente. Os sinais acima relatados estão de acordo com a literatura [46,49,50].

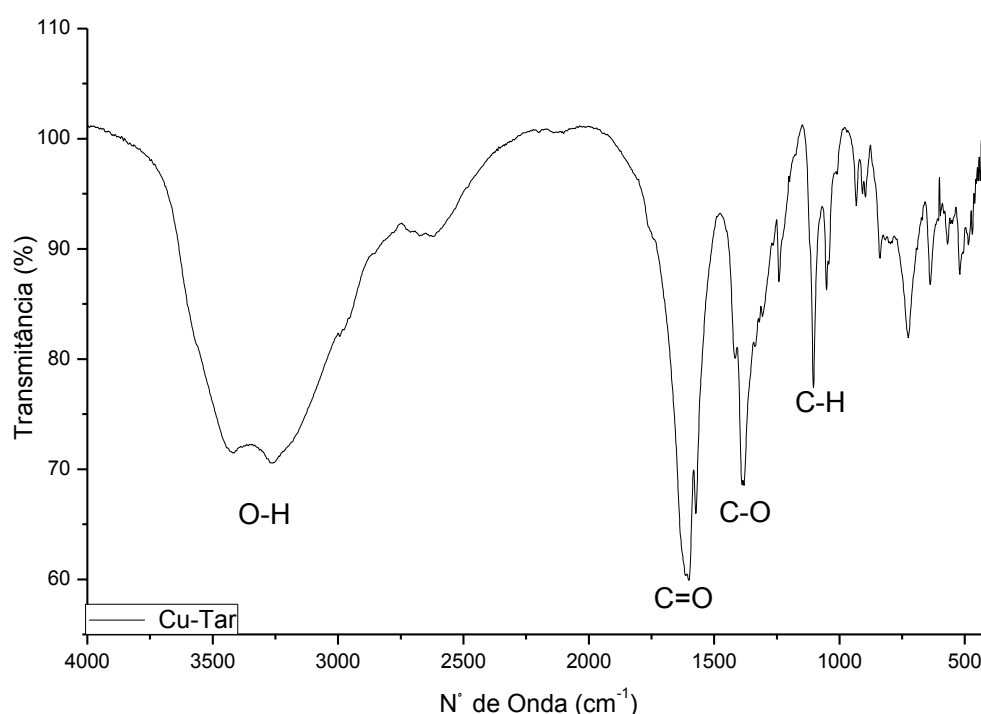


Figura 3.8: Espectro de infravermelho no estado sólido à temperatura ambiente do $[\text{Cu}_2(\text{Tar})_2(\text{H}_2\text{O})_2]4\text{H}_2\text{O}$ destacando os principais modos vibracionais.

2.2.2. Estrutura Cristalina: DRX de pó e monocristal

O difratograma de raios-X de pó do $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]$ obtido a partir do acetato de cobre está mostrado na Figura 3.9, juntamente ao calculado a partir do arquivo CIF da literatura [24].

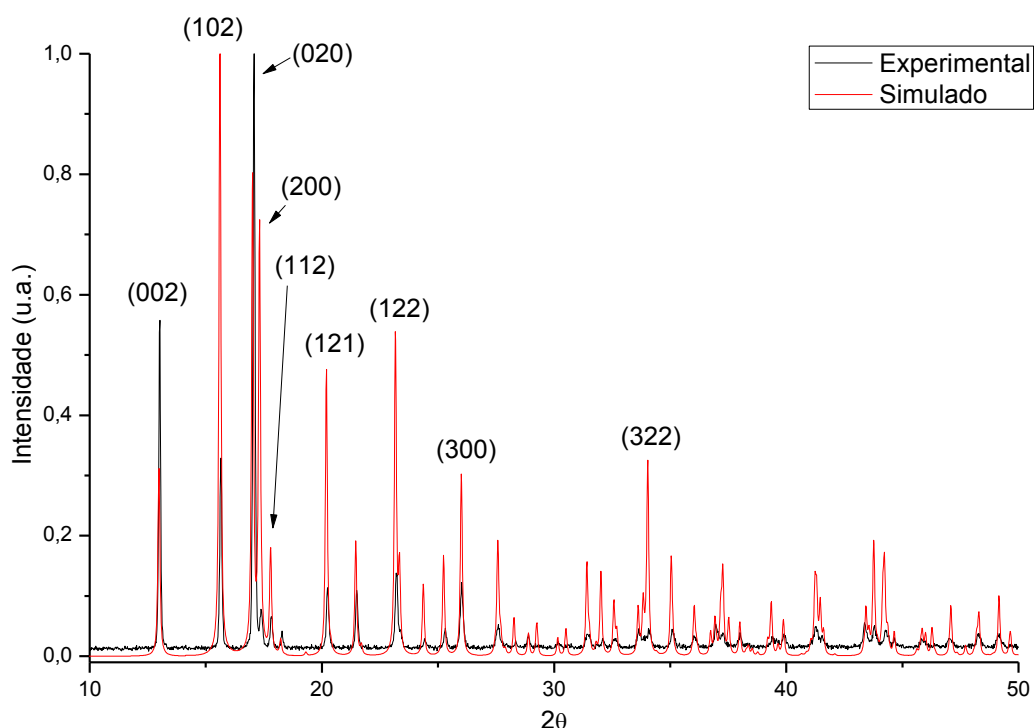


Figura 3.9: Padrão de difração de pó do $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]$ cristalizado a partir do acetato de cobre (em preto) e simulado da estrutura cristalográfica (em vermelho). Em destaque, os principais planos de difração do composto.

Observamos uma grande sobreposição dos dois padrões de difração, confirmando que a fase cristalina obtida corresponde à estrutura reportada na literatura. A ausência de picos adicionais no padrão de pó experimental indica o alto grau de pureza do produto, não havendo resíduos de reagente de partida ou fases cristalinas secundárias. Notamos ainda que a síntese com acetato levou a um crescimento cristalino preferencial na direção do plano (020), diferentemente na literatura onde o composto apresenta o pico mais intenso relativo ao o plano (102). Os padrões de difração dos demais produtos estão mostrados na Figura A2, Anexo 1 e são idênticos ao mostrado na Figura 3.9.

A análise cristalográfica do $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]$ obtido nas síntese revela que o composto apresenta estrutura ortorrômbica com grupo espacial Pbca , similar ao reportado na literatura [14]. A Tabela 3.2 contém os principais parâmetros estruturais do composto.

Tabela 3.2: Parâmetros experimentais de difração de raios-X de monocristal do $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]$ e do $[\text{Cu}_2(\text{Tar})_2(\text{H}_2\text{O})_2]4\text{H}_2\text{O}$

	$[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]$	$[\text{Cu}_2(\text{Tar})_2(\text{H}_2\text{O})_2]4\text{H}_2\text{O}$
Fórmula química	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_6\text{Cu}$	$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_{18}\text{Cu}_2$
M (g mol⁻¹)	230,66	531,32
Temperatura (K)	296	296
Comprimento de onda	0,71073	0,71073
Sistema cristalino	Ortorrômico	Monoclinico
Grupo Espacial	Pbca	P2 ₁
a (Å)	10,2339(2)	8,367
b (Å)	10,4151(2)	8,800
c (Å)	13,6288 (3)	12,130
α (°)	90	90
β (°)	90	104,425
γ (°)	90	90
V (Å³)	1452,65(5)	869,6(3)
Tamanho do cristal (mm)	0,240 x 0,290 x 0,340	----
Z	4	2
Densidade (g/cm⁻³)	2,109	2,029
$\theta_{\text{max}}; \theta_{\text{min}}$	27,76; 2,99	24,5; 1,73
Coefficiente de absorção (mm⁻¹)	2,999	2,541
GooF	1,140	1,021
R1 (todos os dados)	0,0423	0,0738
wR2 (todos os dados)	0,1171	0,1583

Na estrutura, todos os íons cobre são cristalograficamente idênticos. Cada cátion está em um ambiente octaédrico com distorção tetragonal (Figura 3.10a) coordenado a um átomo de nitrogênio e cinco átomos de oxigênio, provenientes de duas moléculas de água e dois ânions IDA^{2-} . As distâncias de ligação Cu-O estão entre 2,496 e 1,949 Å, enquanto a ligação Cu-N é 2,022 Å. O plano equatorial do octaedro é ocupado por três átomos de oxigênio e um átomo de nitrogênio não coplanares com ângulo de torção N1-O1-O3-O6 de 8,64°. O plano axial é formado por dois oxigênios, sendo um oriundo de uma molécula de água e o outro do ligante, juntamente com o átomo de cobre. Neste eixo as distâncias de ligação Cu-O são maiores (2,496 Å e 2,417 Å), isto é, o eixo onde ocorre a distorção Jahn-Teller. As

distâncias e ângulos de ligações observadas estão de acordo com outros compostos de metais de transição e o ácido iminodiacético [30-34]. A Figura 3.10b destaca o ambiente químico de coordenação do composto.

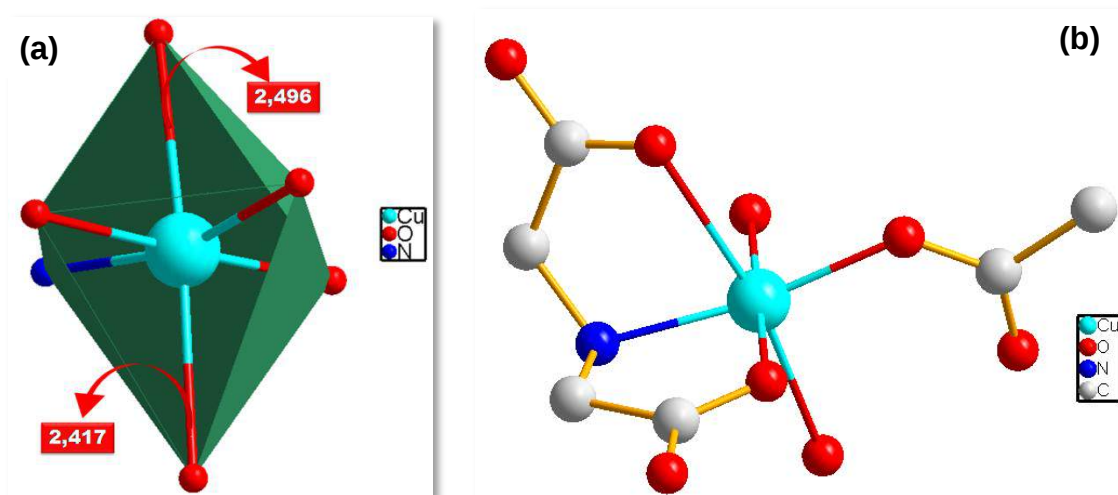


Figura 3.10: (a) Poliedro de coordenação do átomo de cobre na rede $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]$. Em destaque, as distâncias de ligação no eixo da distorção tetragonal. (b) Ambiente de coordenação dos íons Cu^{2+} na rede de coordenação $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]$. Os átomos de hidrogênio estão omitidos para melhor visualização.

Estruturalmente, o composto consiste em uma rede de coordenação unidimensional estendida ao longo do eixo a . Os íons Cu^{2+} da cadeia estão equidistantes de 5,569 Å, contudo, a distância entre cátions em cadeias distintas varia entre 11,352 e 8,012 Å. As sequências 1D interagem entre si através de ligações de hidrogênio entre as moléculas de água e os oxigênios não coordenados do ligante formando uma estrutura bidimensional, como mostrado na Figura 3.11. Tais interações são fundamentais para o crescimento do cristal e formação da estrutura 3D final.

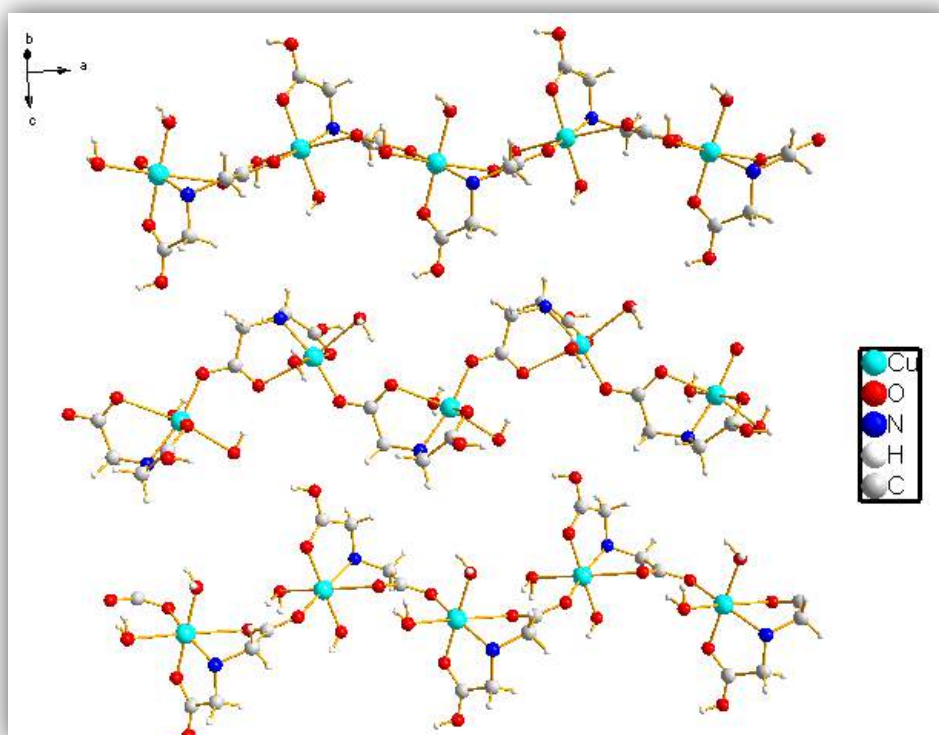


Figura 3.11: Estrutura 2D formada pelas interações entre as cadeias unidimensionais do composto $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]$.

O composto $[\text{Cu}_2(\text{Tar})_2(\text{H}_2\text{O})_2]4\text{H}_2\text{O}$ cristalizou no sistema monoclinico P2_1 (Tabela 3.2). Em termos de estrutura, o composto contendo ácido tartárico é descrito como uma rede de coordenação bidimensional, formada por planos (lamelas) interligados entre si por ligações de hidrogênio feitas pelas moléculas de água localizadas entre os mesmos.

Na estrutura observamos dois cátions Cu^{2+} cristalograficamente distintos. Em ambos os casos, o átomo de cobre está coordenado por átomos de oxigênio provenientes de três moléculas do ligante e uma molécula de água, formando uma geometria octaédrica com distorção tetragonal ao redor do íon, como mostrado na Figura 3.14. No caso do Cu1 (Figura 3.12a), as ligações no plano equatorial do octaedro são formadas por oxigênios de dois ânions Tar^{2-} e uma molécula de água com distâncias de ligação entre 1,927 e 2,015 Å. No Cu2 (Figura 3.12b), a molécula de água encontra-se no eixo da distorção Jahn-Teller com uma distância de ligação de 2,400 Å.

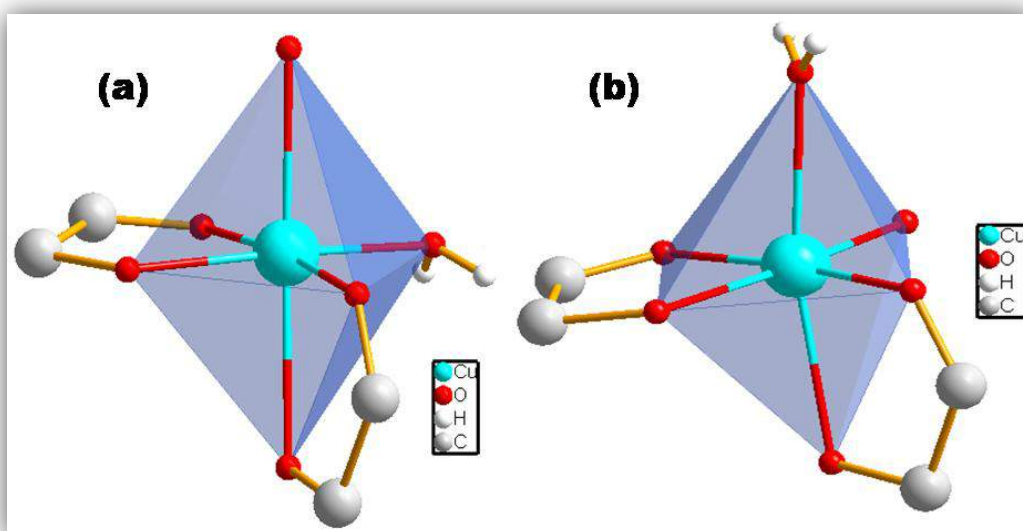


Figura 3.12: Poliedros de coordenação do (a) Cu1 e do (b) Cu2 na rede 2D $[\text{Cu}_2(\text{Tar})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Assim como os cátions, foram identificados dois ânions cristalograficamente independentes. O Tar1 (Figura 3.13a) está ligado a quatro cátions (dois Cu1 e dois Cu2) através das carboxilas e dos grupos hidroxila da molécula, resultado em um modo de coordenação ponte bidentado *syn-anti* em relação ao grupo ácido, e tipo quelato em relação ao grupo O-H. Para o Tar2 (Figura 3.13b), observamos a coordenação com apenas dois íons cobre (um de cada tipo), ambos com modo de coordenação tipo quelato através dos oxigênios da carboxila e da hidroxila. Novamente, os modos de coordenação e as distâncias de ligação estão de acordo com outros tartaratos de metais de transição relatados na literatura [51,52]. Vale salientar ainda que o ácido tartárico conserva sua estereoquímica durante a síntese.

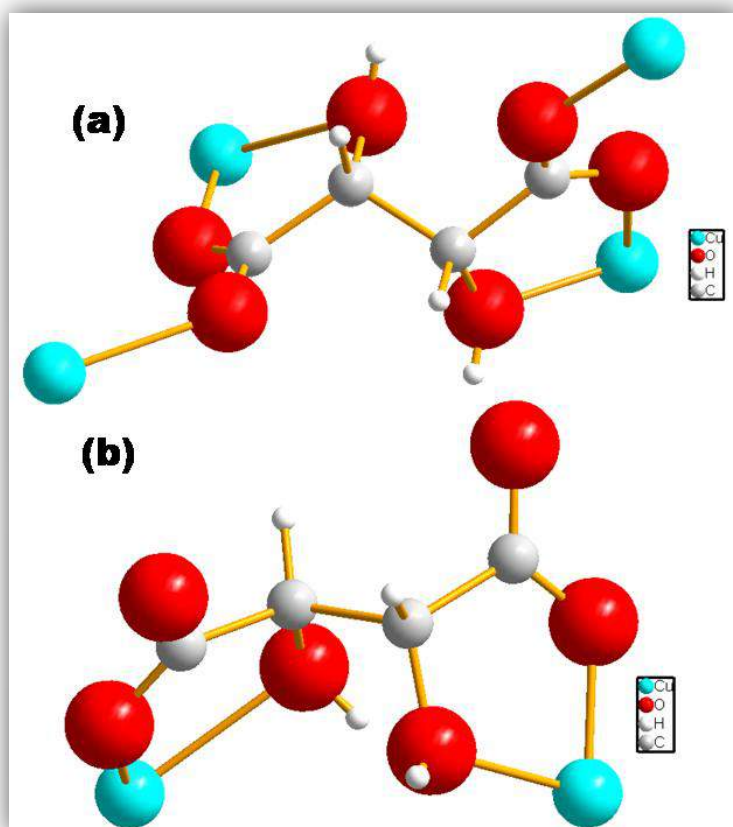


Figura 3.13: Diferentes tipos de ligantes contidos na rede $[\text{Cu}_2(\text{Tar})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e seus respectivos modos de coordenação.

Cada Cu1 adjacente está ligado pelos Tar1 através dos oxigênios que ocupam posições equatoriais, em contrapartida aos Cu2 vizinhos que se conectam pelos oxigênios do Tar1 em posições equatoriais e axiais (Figura 3.14). A conexão entre os diferentes íons cobre é feita pelo Tar2. As distâncias entre os cobres são: 5,391 Å (Cu1-Cu1); 5,173 Å (Cu2-Cu2) e 5,298 Å (Cu1-Cu2).

Estas ligações coordenadas se estendem formando uma estrutura lamelar, como mostrado na Figura 3.15. Tais sequências 2D estão interligadas por moléculas de água localizadas nos interstícios das mesmas gerando o empacotamento final do composto.

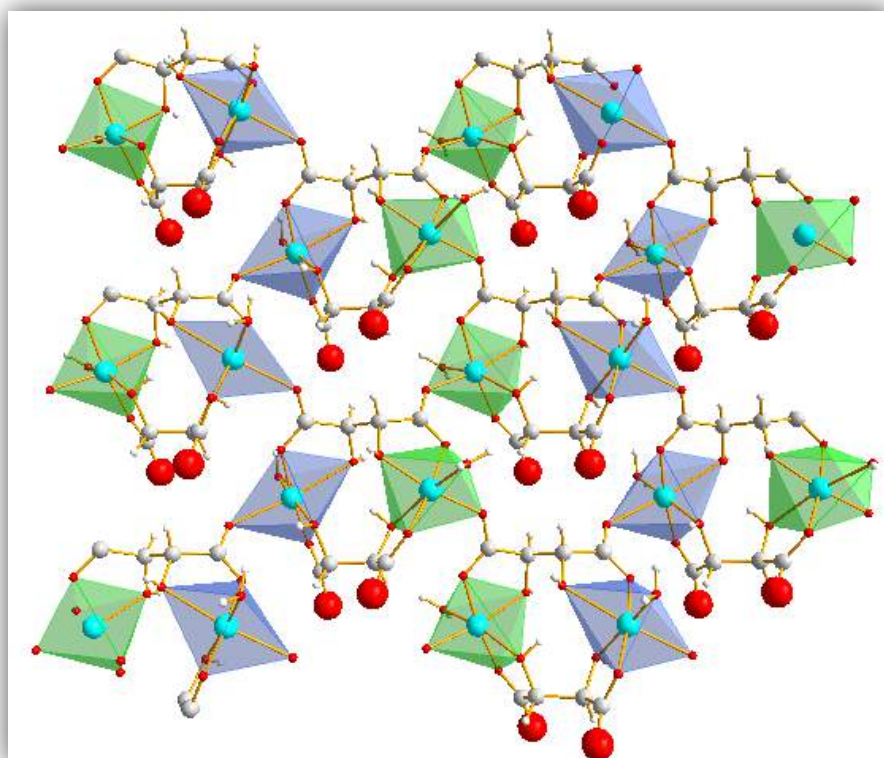


Figura 3.14: Estrutura 2D da rede $[\text{Cu}_2(\text{Tar})_2(\text{H}_2\text{O})_2]4\text{H}_2\text{O}$, destacando as posições do Cu1 (poliedro azul) e do Cu2 (poliedro verde).

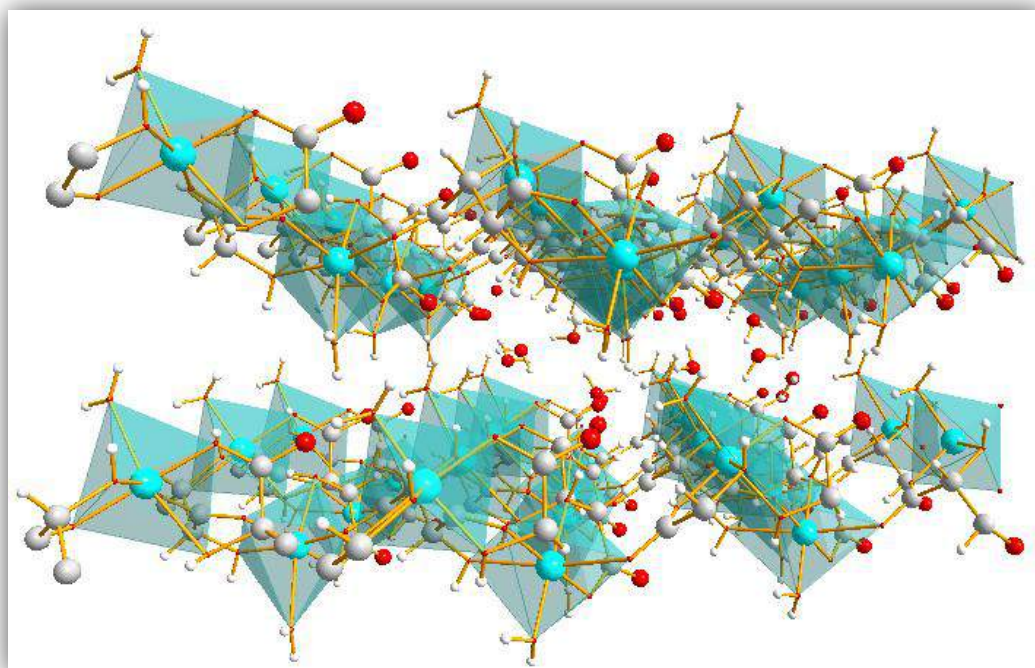


Figura 3.15: Empacotamento das sequências 2D na rede $[\text{Cu}_2(\text{Tar})_2(\text{H}_2\text{O})_2]4\text{H}_2\text{O}$, mostrando as moléculas de água na região interplanar.

2.2.3. Propriedades Físico-Químicas: TGA, Luminescência e Magnetismo

As redes $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Cu}_2(\text{Tar})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ foram aquecidas sob atmosfera de nitrogênio e as curvas termogravimétricas obtidas estão mostradas nas Figuras 3.16 e 3.17. Para o composto contendo o ácido iminodiacético, a decomposição térmica inicia-se entre 110 e 208 °C com perda de massa de 15,25% relativa às duas moléculas de água coordenadas (15,61% calculado). Em seguida, ocorre um conjunto de quatro perdas de massa equivalentes a 50,23% correspondente à degradação da parte orgânica (49,86% calculado), restando 34,52% de massa devido à formação do óxido de cobre (II) (34,52% calculado). A concordância nos valores experimentais e calculados indica a pureza do composto obtido, já observada na difração de raios-X de pó. As amostras obtidas nas demais condições apresentaram comportamento similar e os resultados estão mostrados na Figura 3, Anexo 1.

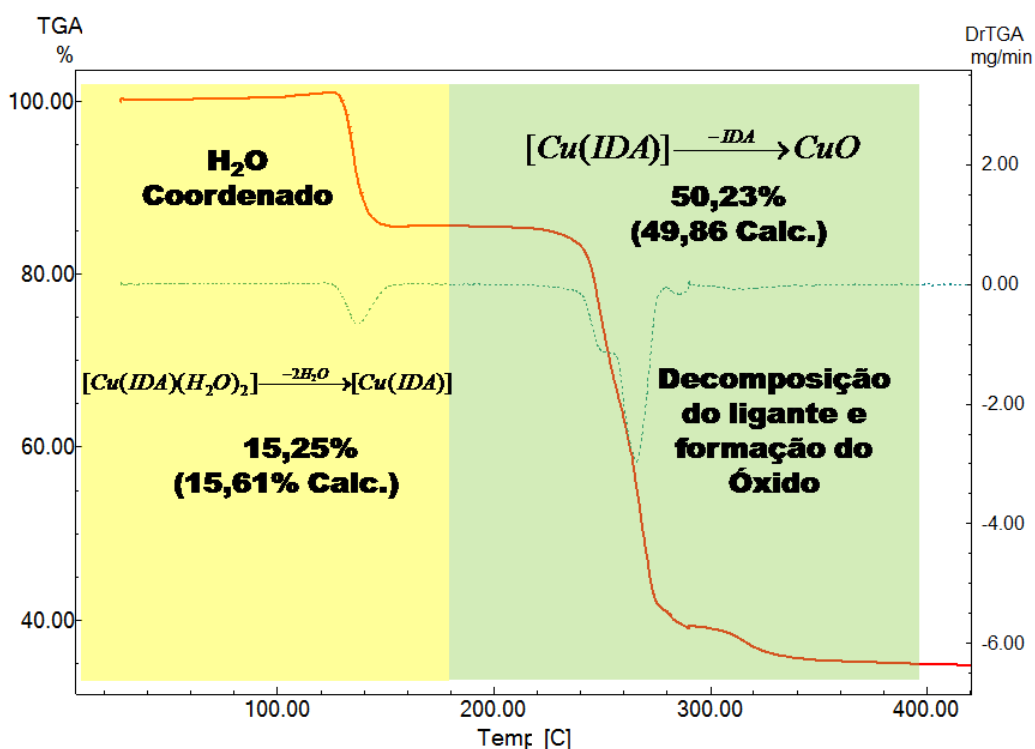


Figura 3.16: Curva Termogravimétrica em atmosfera de N_2 do composto $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]$, destacando os processos de decomposição em cada faixa de temperatura.

A rede de coordenação $[\text{Cu}_2(\text{Tar})_2(\text{H}_2\text{O})_2]4\text{H}_2\text{O}$ se mostrou termicamente menos estável. Observamos uma perda de massa de 17,30% entre 25°C e 205°C relativa à desidratação completa do composto (17,18% calculado). Esse evento é sucedido por uma perda de 51,78% entre 205-360°C, devido à decomposição do ligante (52,30% calculado), resultando novamente na formação de CuO (30,92%; 30,52% calculado).

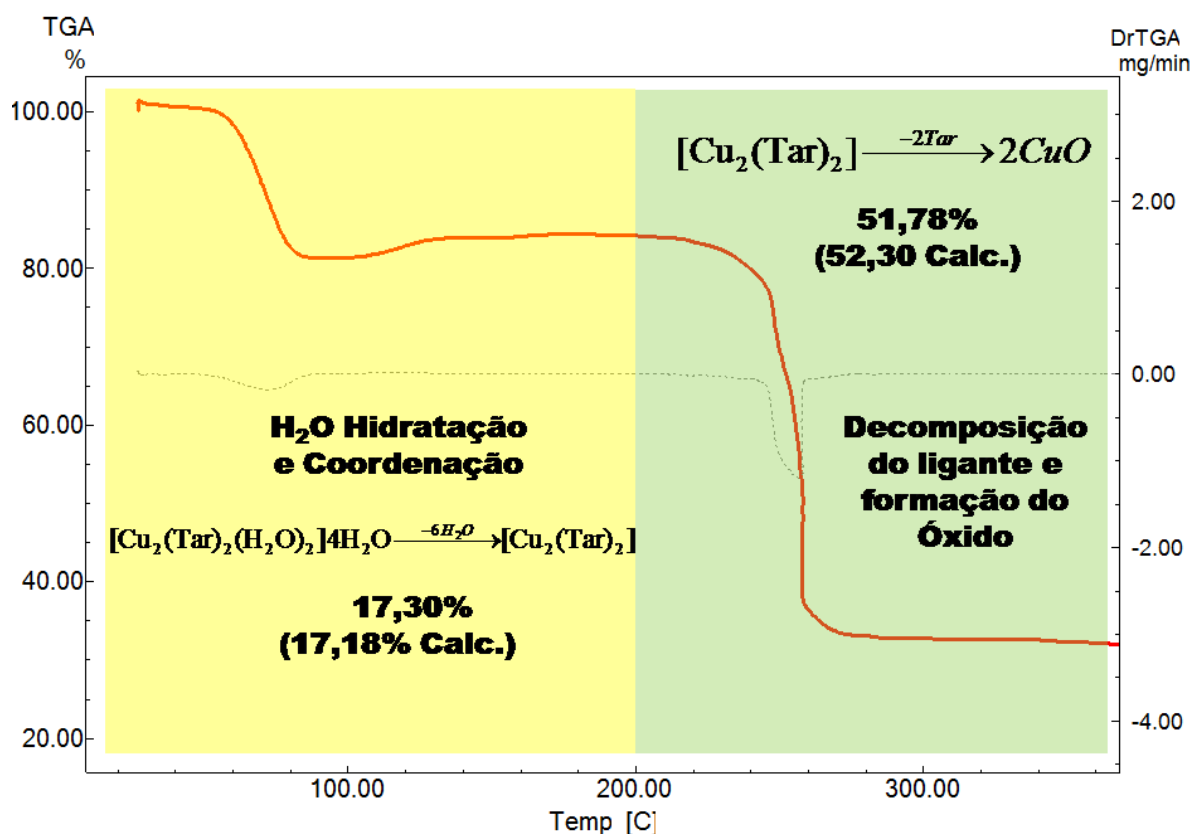


Figura 3.17: Curva Termogravimétrica em atmosfera de N_2 do composto $[\text{Cu}_2(\text{Tar})_2(\text{H}_2\text{O})_2]4\text{H}_2\text{O}$, destacando os processos de decomposição em cada faixa de temperatura.

Foram medidas as propriedades luminescentes do composto $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]$ em estado sólido à temperatura ambiente e os resultados estão mostrados na Figura 3.18. Uma vez que o composto não apresenta bons grupos cromóforos, os processos de excitação e emissão se concentram nos íons Cu^{2+} . No espectro de excitação, observamos uma larga banda centrada em 400 nm, correspondente às transições entre os níveis de campo ligante do íon cobre do composto. A excitação

do composto nesse comprimento de onda resultou em um espectro de emissão com três bandas, sendo o pico máximo localizado na região do azul (509 nm).

Considerando íon Cu^{2+} em ambiente octaédrico com distorção tetragonal, os níveis de campo ligante para este íon serão B_{1g} ($d_{x^2-y^2}$); A_{1g} (d_{z^2}); B_{2g} (d_{xy}) e E_g (d_{xz} ; d_{yz}) [53,54]. Para uma configuração d^9 , temos que os sinais observados no espectro de emissão correspondem às transições eletrônicas entre tais estados, sendo o B_{1g} o nível emissor do composto.

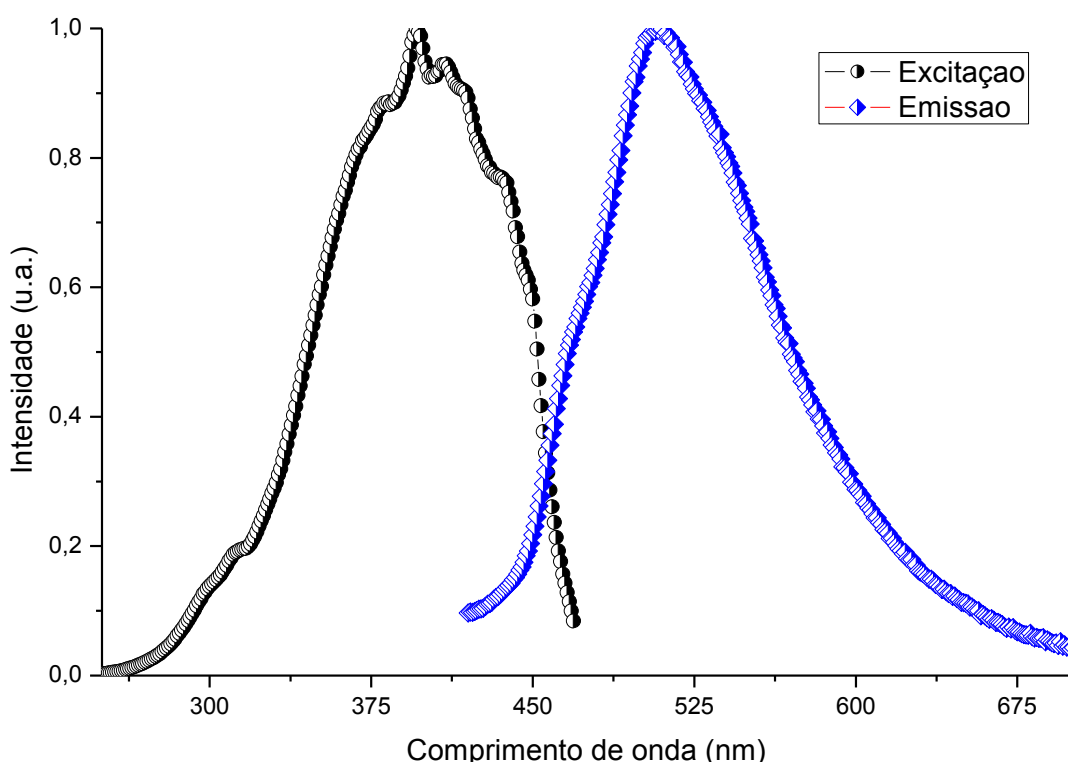


Figura 3.18: Espectro de excitação (em preto) e emissão (em azul) do $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]$ sólido à temperatura ambiente.

Ainda para o $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]$, foram realizadas medidas de susceptibilidade magnética em função da temperatura e os resultados estão mostrados na Figura 3.19. A amostra apresentou comportamento típico de materiais ferromagnéticos com fraco acoplamento entre os cátions do sistema [24,40], um decaimento da magnetização em função da temperatura, bem como um intervalo longo a partir de 150 K onde a susceptibilidade magnética é independente da temperatura (paramagnetismo de van Vleck) [55].

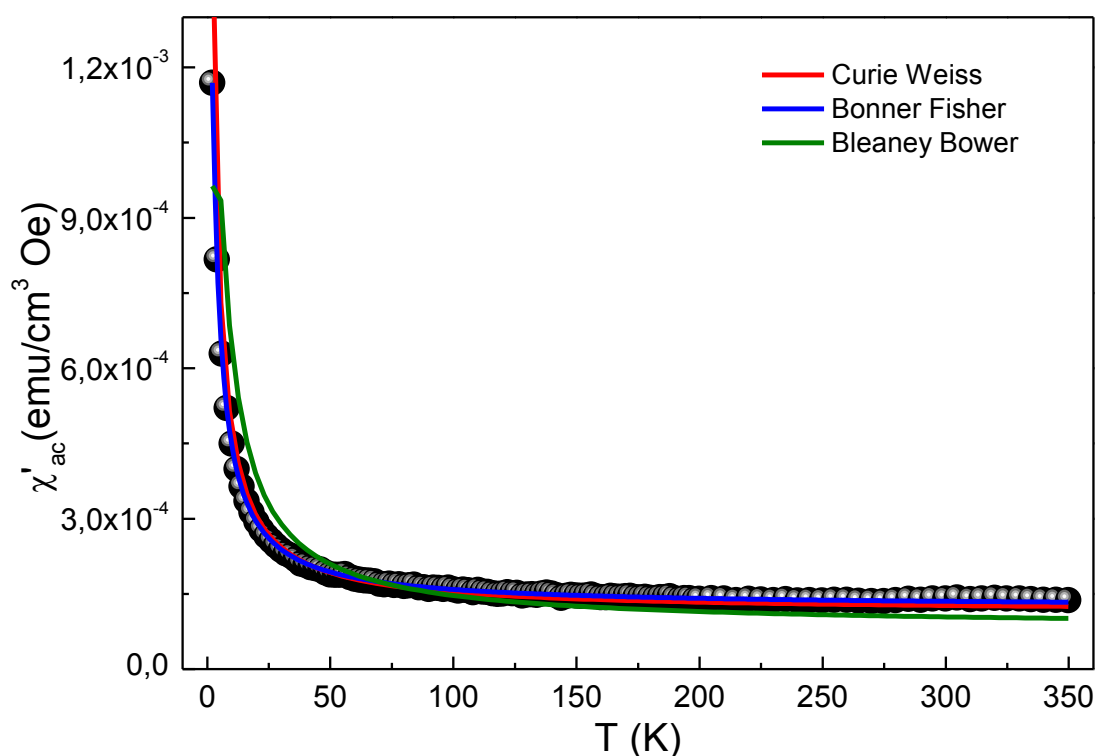


Figura 3.19: Susceptibilidade magnética em função da temperatura do $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]$. Em destaque, os modelos matemáticos utilizados para o ajuste da curva experimental.

A curva da Figura 3.19 foi ajustada utilizando os modelos propostos por Bonner-Fisher [56], Curie-Weiss [55] e Bleaney-Bowers [57]. Notamos uma boa correlação nos dois primeiros ($R^2 = 0,999$ e $R^2 = 0,945$, respectivamente) o que concorda com as premissas experimentais, uma vez que o modelo de Bleaney-Bowers considera uma forte interação de troca entre os cátions do composto. Vale salientar que o modelo de Curie-Weiss parte do princípio de que os momentos magnéticos interagem fracamente e que essas interações podem ser descritas através de um campo médio. Em contrapartida, a descrição de Bonner-Fisher considera acoplamentos fracos entre os cátions distribuídos em cadeias lineares.

Embora a perspectiva de campo médio seja mais simples, parece descrever bem o sistema, em comparação ao modelo de cadeia linear utilizado com frequência em redes de coordenação unidimensionais [24,40]. A Tabela 3.3 apresenta os valores de R^2 em cada modelo, bem como os parâmetros experimentais (momento magnético efetivo e constante de acoplamento) obtidos em cada um.

Tabela 3.3: Valores de constante de acoplamento, momento magnético efetivo e R^2 para os modelos utilizados

	Constante de Acoplamento (J/μ_B)	Momento magnético efetivo (P_{eff})	R^2
Bonner-Fisher	0,89	$1,90 \times 10^{-20}$	0,999
Curie-Weiss	0,89	$1,74 \times 10^{-20}$	0,945
Bleaney-Bowers	2,51	$1,81 \times 10^{-20}$	0,784

Considerando o modelo de Curie-Weiss, por exemplo, o valor de J encontrado está de acordo com a literatura para íons Cu^{2+} ligados a grupos carboxilatos com fraco acoplamento ferromagnético [25]. Os valores de P_{eff} estão em concordância com o valor teórico do cobre, $1,60 \times 10^{-20}$, para a constante $g = 2$ e $s = \frac{1}{2}$ [56].

3. CONCLUSÕES PARCIAIS

Neste capítulo, foram realizados estudos experimentais para obtenção de redes de coordenação baseadas em íons cobre e o ácido iminodiacético usando o método de cristalização a temperatura e pressão ambiente. Observamos que a mudança nos parâmetros experimentais estudados (pH, contra-íon) influenciam diretamente no tempo e rendimento de reação.

Todos as condições testadas levaram à mesma fase cristalina, $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]$, sendo a reação realizada partindo do acetato de cobre em pH 2, a condição ideal para obtenção do composto. Observa-se que o efeito quelato a partir da coordenação com o nitrogênio parece ser um fator determinante para reações deste ligante com íons cobre. Este efeito foi investigado utilizando outros ligantes flexíveis com estruturas similares (ácido succínico e ácido tartárico). A reação com ácido tartárico e ácido iminodiacético levou a um produto de cristalização contendo apenas o primeiro, $[\text{Cu}_2(\text{Tar})_2(\text{H}_2\text{O})_2]4\text{H}_2\text{O}$.

Os produtos obtidos foram caracterizados e suas propriedades físico-químicas foram investigadas. O $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]$ se apresenta como uma rede de coordenação 1D, enquanto o $[\text{Cu}_2(\text{Tar})_2(\text{H}_2\text{O})_2]4\text{H}_2\text{O}$ é uma rede bidimensional, sendo termicamente mais instável. Os padrões de difração indicam um alto grau de pureza obtido nas sínteses e os espectros de emissão estão de acordo com as geometrias encontradas nos íons cobre. A luminescência do material está de acordo com o ambiente de coordenação do íon cobre. As propriedades magnéticas do $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]$ indicam um fraco acoplamento ferromagnético entre os cátions. Ressalta-se ainda que a curva de susceptibilidade magnética do composto têm uma boa correlação com o modelo de campo médio de Curie-Weiss, em contra-partida ao modelo de Bonner-Fisher, tradicionalmente utilizado para redes de coordenação 1D.

REFERÊNCIAS

- [1] Domasevitch, K.V., Gural'skiy, I. A., Solntsev, P. V., Rusanov, E. B., Krautscheid, H., Howard, J. A. K., Chernega, A. ***N. 4,4-Bipyridazine: A New Twist for the Synthesis of Coordination Polymers.*** Dalton Transactions, 2007, 3140-3148;
- [2] Yaghi, O. M., O'keefe, M., Ockwig N. W., Chae, H. K., Eddaoudi, M., Kim J. ***Reticular Synthesis and the Design of New materials.*** Nature, 423, 2003, 705-714.
- [3] Wanderley, K. A., Júnior, S. A., Paiva-Santos, C. O. ***Síntese Hidrotermal Assistida por Micro-ondas como Metodologia Sintética Eficiente para Obtenção da Rede Metalorgânica [Zn(BDC)(H₂O)₂]_n.*** Química Nova, 34, 2001, 434-438.
- [4] Liu, M-L., Ren, P., Shi, W., Cui, J. Z., Cheng, P., Gao, H-L. ***Synthesis, Structures and Magnetic Proprieties of 1D to 3D Coordinated Polymers Based on Series of Flexible Sulfides Ligands.*** Inorganica Chimica Acta, 378, 2011, 56-65.
- [5] Dong, Y-B., Jiang, Y-Y., Li, J., Ma, J-P., Liu, F-L., Tang, B., Huang, R-Q., Batten, S, R. ***Temperature-Dependent Synthesis of Metal-Organic Frameworks Based on a Flexible Tetradentate Ligand with Bidirectional Coordination Donors.*** Journal of the American Chemical Society, 129, 2007, 4520-4521.
- [6] Zhang, M-Y., Shan, W-J., Han, Z-B. ***Syntheses and Magnetic Proprieties of Three Mn (II) Coordination Polymers Based on a Tripoidal Flexible Ligand.*** Crystal Engineering Communications, 14, 2012, 1568-1574.
- [7] Li, X., Guo, X., Weng, X., Lin, S. ***Two Novel 2D cadmium (II) MOFs Based on Flexible Bis(imidaxoly) and zwitterionic Dicarboxylate Ligands.*** Crystal Engineering Communications, 14, 2012, 1412-1418
- [8] Bernini, M. C., Brusau, E. V., Narda, G. E., Echeverria, G. E., Pozzi, C. G., Punte, G., Lehmann, C. ***Effect of Hydrothermal and Non-Hydrothermal Synthesis on de Formation of Holmium (III) Succinate Hydrate Frameworks.*** European Journal of Inorganic Chemistry, 2007, 684-693.

- [9] Kremer, C., Torres, J., Domínguez, S. **Lanthanide Complexes with oda, ida and nta: From Discrete Coordination Compounds to Supramolecular Assemblies.** Journal of Molecular Structure, 879, 2008, 130-149.
- [10] Rocha, J., Paz, F. A. A., Shi, F.-N., Ananias, D., Silva, N. J. O., Carlos, L. D., Trindade, T. **Mixed-Metal d-f Phosphonate Frameworks – Photoluminescence and Magnetic Properties.** European Journal of Inorganic Chemistry, 2011, 2035-2044.
- [11] Manna, S. C., Zangrando, E., Bencini, A., Benelli, C., Chaudhuri, N. R. **Syntheses, Crystal Structure and Magnetic Properties of $[Ln^{III}_2(\text{Succinate})_3(\text{H}_2\text{O})_2]0.5\text{H}_2\text{O}$ [$Ln = \text{Pr, Nd, Sm, Eu, Gd e Dy}$] Polymeric Networks: Unusual Ferromagnetic Coupling in Gd Derivative.** Inorganic Chemistry, 45, 22, 2006,
- [12] Wu, M.-C., Lee, C.-S. **Synthesis and Thermal Decomposition of $\text{Zn}(\text{tda})\text{H}_2\text{O}$ [$\text{tda} = \text{S}(\text{CH}_2\text{COO})_2^{2-}$].** Inorganic Chemistry, 45, 2006, 9634-9636.
- [13] Oliveira, C. A. F., Silva, F. F., Malta, V. R. S., Dutra, J. D. L., Costa Jr, N. B. C., Freire, R. O., Junior, S. A. **Synthesis, Characterization and Theoretical Studies of Two New Lanthanide Metal-Organic Frameworks Based on the Tm(III) Ion and Succinate Ligand.** Solid State Chemistry (In process).
- [14] Zhang, J.-F., Liu, Z.-Q., Zheng, Y.-G., Shen, Y.-C. **Screening and Characterization of Microorganisms Capable of Converting Iminodiacetonitrile to Iminodiacetic Acid.** Engineering in Life Sciences, 12, 1, 2012, 69-78.
- [15] Ochoa, J. R. **Electrosynthesis of Iminodiacetic acid from Nitrilotriacetic acid.** Journal of Applied Electrochemistry, 23, 9, 1993, 910-914.
- [16] Gao, Z., Wang, L., Qi, Q., Chu, J., Zhang, T., **Synthesis, Characterization and Cadmium (II) Uptake of Iminodiacetic Acid-Modified Mesoporous SBA-15.** Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 204, 2007, 77-81.
- [17] Cui, Y., Hu, Z.-J., Yang, J.-X. **Novel Phenyl-iminodiacetic Acid Grafted Multiwalled Carbon Nanotubes for Solid Phase Extraction of Iron, Copper and Lead Ions from Aqueous Medium.** Microchimica Acta, 176, 3-4, 2012, 359-366.

- [18] Ma, J-X., Huang, X-F., Song, X-Q., Zhou, L-Q., Liu, W-S. **Syntheses and Characterization of 3D Heterometallic (3d-4f) Metal-Organic Frameworks: Reversible de- and Rehydration Performance and Magnetic Properties.** *Inorganica Chimica Acta*, 362, 2009, 3274-3278.
- [19] Manna, S. C., Konar, S., Zangrando, E., Ribas, J., Chaudhuri, N. R. **3D Heterometallic (3d-4f) Coordination Polymers: A Ferromagnetic Interaction in a Gd(III)-Cu(II) Couple.** *Polyhedron*, 26, 2007, 2507-2516.
- [20] Ren, Y-P., Long, L-S., Mao, B-W., Yuan, Y-Z., Huang, R-B., Zheng, L-S. **Nanoporous Lanthanide-Copper (II) Coordination Polymers: Syntheses and Crystal Structure of $[M_2Cu_3(\text{iminodiacetate})_6 8H_2O]_n$ ($M = La, Nd, Eu$).** *Angewandte Chemie*, 115, 5, 2003, 550-553.
- [21] Zhai, B., Yi, L., Wang, H-S., Zhao, B., Cheng, P., Liao, D-Z., Yan, S-P., **Frist 3D 3d-4f Interpenetrating Structure: Synthesis, Reaction and Characterization of $[LnCr(IDA)_2(C_2O_4)]_n$.** *Inorganic Chemistry*, 45, 2006, 8471-8473.
- [22] Kong, X-J., Ren, Y-P., Long, L-S., Huang, R-B., Zheng, L-S., Kurmoo, M. **Influence of Reaction Conditions on the Channel Shape of 3d-4f Heterometallic Metal-Organic Frameworks.** *Crystal Engineering Communications*, 10, 2008, 1309-1314.
- [23] Ni, L-B., Zhang, R-H., Liu, Q-X., Xia, W-S., Wang, H., Zhou, Z-H. **pH- and mol-ratio Dependent Formation of Zinc (II) Coordination Polymers with Iminodiacetic Acid: Synthesis, Spectroscopic, Crystal Structure and Thermal Studies.** *Journal of Solid State Chemistry*, 182, 2009, 2698-2706.
- [24] Román-Alpiste, M. J., Martín-Ramos, J. D., Castineiras-Campos, A., Bugella-Altamirano, E., Sicilia-Zafra, A. G., Gonzalez-Peres, J. M., Niclos-Gutierrez, J. **Synthesis, XRD Structures and Properties of Diaqua(iminodiacetato)copper(II), $[Cu(IDA)(H_2O)_2]$, and Aqua(benzimidazole)(iminodiacetato)copper(II), $[Cu(IDA)(HBzIm)(H_2O)]$.** *Polyhedron*, 18, 1999, 3341-3351.
- [25] Kremer, C., Morales, P., Torres, J., Castiglioni, J., Gonzalez-Platas, J., Hummert, M., Schumann, H., Dominguez, S. **Novel Lanthanide-Iminodiacetate Frameworks with Hexagonal Pores.** *Inorganic Chemistry Communications*, 11, 2008, 862-864.

- [26] Zhang, L., Yu, N., Zhang, K. Qiu, R., Zhao, Y., Rong, W., Deng, H. **Syntheses, Structure and Properties of a Series of Three-Dimensional Lanthanide-Based Hybrid Frameworks**. Inorganica Chimica Acta, 400, 2013, 67-73.
- [27] Torres, J., Morales, P., Domínguez, S., Gonzalez-Platas, J., Faccio, R., Castiglioni, J., Mombrú, A. W., Kremer, C. **Comparative Study of Nanoporous Ln-Cu Coordination Polymers Containing Iminodiacetate as Bridging Ligand**. Journal of Molecular Structure, 1004, 2001, 215-221.4
- [28] Li, J-R., Wang, Z-M., Yan, C-H., Zhou, L-P., Jin, T-Z. **Poly[[tetraaquapraseodymium(III)- μ -(iminodiacetato-O,O':O':O'',O''':O''')]dichloride hydrate]**. Acta Crystallographica, C55, 1999, 2073-2075.
- [29] Albertsson, J. Oskarsson, A. **Structural Studies on the Rare Earth Carboxylates. 23. The Crystal Structure of Tetra-aquobis(hydrogeniminodicaetato)-(iminodiacetatodipraseodymium(3+) Dichloride Tridhydrate at – 50 °C**. Acta Chemica Scandinavica, A28, 1974, 347-355.
- [30] Forster, P. M., Cheetham, A. K. **The role of Reaction Conditions and Ligand Flexibility in Metal-Organic Hybrid Materials – Examples from Metal Diglycolates and Iminodiacetates**. Microporous and Mesoporous Materials, 73, 2004, 57-64.
- [31] Zhong, Q., Wang, Y-H., Zhang, X-T. **Catena-Poly[aquacopper(II)]- μ_2 -iminodiacetato- κ^4 O,N,O':O']**. Acta Crystallographica, E67, 2011, m1528.
- [32] Burshtein, I. F., Poznyak, A. L. **Crystal Structure of Catena-Poly[di aqua(μ -iminodiacetato-N,O,O':O'')Cobalt(II)]**. Crystallography Reports, 45, 2000, 422-423.
- [33] Liu, B-X., Xu, D-J. **Redetermination of Catena-Poly[[diaquamanganese(II)]- μ -iminodiacetato- κ^4 N.O.O':O']**. Acta Crystallographica Section E, E60, 2004, m1570-1572.
- [34] Wang, H., Wang, Z., Han, J-Y. **Poly[μ_3 -iminodiacetato-manganese (II)]**. Acta Crystallographica Section E, E62, 2006, m1344-m1345.
- [35] Cui, Y., Hu, Z-J., Yang, J-X., Gao, H-W. **Novel Phenyl-iminodiacetic Acid Grafted Multiwalled Carbon Nanotube for Solid Phase Extraction of Iron**,

Copper and Lead Ions from Aqueous Medium. *Microchimica Acta*, 176, 2012, 359-366.

[36] Zhang, J., Zhang, W. Wang, Y., Zhang, M. ***Palladium-Iminodiacetic Acid Immobilized on pH-Responsive Polymeric Microspheres: Efficient Quasi-Homogeneous Catalyst for Suzuki and Heck Reactions in Aqueous Solution.*** *Advanced Synthesis & Catalysis*, 350, 2008, 2065-2076.

[37] Wang, C-C., Chen, H-C., Bin, H-H., Chen, C-Y. ***Peroxidation of Benzaldehyde Catalyzed by Cobalt(II)-Chelated Copolymer.*** *Polymers for Advanced Technologies*, 14, 2003, 349-354.

[38] Andrea, T., Neverov, A. A., Brown, R. S. ***Efficient Methanolytic Cleavage of Phosphate, Phosphonate and Phosphonothioate Esters Promoted by Solid Supported Lanthanide Ions.*** *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49, 2010, 7027-7033.

[39] Urbaniak M., Iwanek, W. ***Synthesis of Alkoxymethyl Derivatives of Resorcinarene via the Mannich Reaction Catalysed with Iminodiacetic Acid.*** *Tetrahedron*, 62, 2006, 1508-1511.

[40] Zhao, Q. ***Synthesis, Crystal Structure and Magnetic Properties of $[Mn(LH)_2(H_2O)_2]_n$ with a Two-dimensional Layered Structure and Three-Dimensional Hydrogen Bonding Network.*** *Transition Metal Chemistry*, 28, 2003, 220-223.

[41] Yong, G-P., Jiang, C., Wang, Z-Y. ***A 2D Acentric Coordination Polymer, $[Mn(HIDA)_2(H_2O)_2]$, with a Strong Second-Order Nonlinear Optical Effect.*** *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 629, 2003, 1898-1900.

[42] Bagherzadeh, M., Amini, M., Boghaei, D., Najafpour, M. M., Mckee, V. ***Synthesis, X-ray Structure, Characterization and Catalytic Activity of a Polymeric Manganese(II) Complex with Iminodiacetate.*** *Applied Organometallic Chemistry*, 25, 2011, 559-563.

[43] Lin, G-W., Wang, Y., Jin, Q-M., Yang, T-T., Song, J-M., Lu, Y., Huang, Q-J., Song, K., Zhou, J., Lu, T. ***Synthesis, Structures and the Biological Activity study on the Metal Complexes of 2-(4-Aminophenyl)Benzothiazole Derivative.*** *Inorganica Chimica Acta*, 382, 2012, 35-42.

- [44] Jian, F., Zhao, P. Wang, Q. **Synthesis and Crystal Structure of a Novel Tartarate Copper(II) Two-dimensional Coordination Polymer: $\{[Cu_2(C_4H_4O_6)_2(H_2O)_2]4H_2O\}$** . Journal of Coordination Chemistry, 58, 2005, 1133-1138.
- [45] Silva, F. F. **Substituição Sistemática de Centros Metálicos em Complexos de Metais de Transição**. Dissertação de Mestrado, UFPE, 2008.
- [46] Silverstein, R. M., Webster, F. X. **Identificação Espectrofotométrica de Compostos Orgânicos**. LTC, 6ª edição, 1998.
- [47] Rai, C. Moolya, B. N., Dharmaprakash, S. M. **Iminodiacetic Acid Doped Ferroelectric Triglycine Sulphate Crystal: Crystal Growth and Characterization**. Physica B, 406, 2011, 1-7.
- [48] Nakamoto, K., Morimoto, Y., Martell, A. E. **Infrared Spectra of Aqueous Solutions. II. Iminodiacetic Acid, N-Hydroxyethyliminodiacetic Acid and NitroloTriacetic Acid**. Journal of the American Chemical Society, 84, 1962, 2081-2084.
- [49] Want, B., Ahmad, F., Kotru, P. N. **Crystal Growth and Characterization of Gadolinium Tartrate Trihydrate: $Gd(C_4H_4O_6)(C_4H_5O_6)3H_2O$** . Materials Science and Engineering: A. 431, 2006, 237-247.
- [50] Kozhevina, L. I., Skrayabina, L. G., Tselinkii, Y. K. **The Interpretation of The Infrared Spectrum of Tartaric Acid**. Journal of Applied Spectroscopy, 33, 1980, 1347-1351.
- [51] Tabatabaee, M., Gholamighavamabad, A., Khabiri, E., Parvez, M. **Two Tartarate-Pillared Coordination Polymers: Hydrothermal Preparation, Crystal Structures, Spectroscopic and Thermal Analyses of $\{[M_2(\mu-C_4H_4O_6)_2(H_2O)]3H_2O\}$ ($M = Mn, Cd$)**. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers, 21, 2011, 627-633.
- [52] Lu, J., Liu, H-T., Wang, D-Q., Niu, M-J., Wang, S-N. **Two Novel Three-dimensional Networks Constructed by Mn or Cd ions and Tartarate: Syntheses, Structure and Properties**. Journal of Chemical Crystallography, 41, 2011, 641-648.
- [53] Fleischauer, P. D., Fleischauer, P. **Photoluminescence of Transition Metal Coordination Compounds**. Chemical Reviews, 70, 1970, 199-230.

- [54] Farias, R. F. ***Química de Coordenação: Fundamentos e Atualidades***. 2ª Edição, Bookman, 2009, 240-254.
- [55] Kittel, C. ***Introdução a Física do Estado Sólido***. 5ª Edição, Editora Guanabara Dois S. A., 1978, 445-484.
- [56] Bonner, J. C., Fisher, M. E. ***Linear Magnetic Chains with Anisotropic Coupling***. Physical Review, 135, 1964, A640-A658.
- [57] Bleaney, B., Bowers, K. D. ***Anomalous Paramagnetism of Copper Acetate***. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, 1952, 451-465.

CAPÍTULO 4:

*Síntese, caracterização e
aplicações farmacológicas de
compostos de coordenação*

1. INTRODUÇÃO

1.1. COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO EM APLICAÇÕES FARMACOLÓGICAS

A Química Medicinal engloba aspectos de química, biologia e farmacologia visando o planejamento, síntese e/ou isolamento de compostos com atividades biológicas específicas, bem como a relação dessa atividade com a estrutura do fármaco [1]. Nessa perspectiva, o desenvolvimento de novos compostos com melhor desempenho frente às diversas patologias é um desafio e simultaneamente uma necessidade.

Apesar do papel desempenhado em sistemas biológicos por metais de transição tais como Cu, Co, Zn, Ni, etc., já está bem estabelecido na literatura [2], a descoberta da atividade antitumoral da cisplatina no meio do século XX foi um marco inicial para as aplicações medicinais dos compostos de coordenação [2,3].

Diversos complexos de metais de transição têm se destacado no tocante a atividade farmacológica. Compostos de coordenação a base de cobre, por exemplo, têm se mostrado interessantes para atividades antitumorais [4], como o reportado recentemente por Jadeja e colaboradores [5]. Em seu trabalho, os autores relatam a síntese e estrutura cristalina do complexo $[\text{Cu}(\text{TMCPMP-TS})(\text{Phen})]$ (TMCPMP-TS = (Z)-2-((1-(3-clorofenil)-3-metil-5-oxo-4,5-dihidro-1Hpirazol-4-il)(p-tolil)metileno)hidrazinacarbotioamida; Phen = 1,10-fenantrolina). Os ensaios antitumorais com este composto mostraram um percentual de inibição tumoral de 96,85% para uma concentração de 0,240 μM , frente à células de carcinoma de pulmão A549 [5].

Outros sistemas bastante difundidos são os compostos de vanádio (IV) que atuam no sistema de transporte de glicose mimetizando os efeitos da insulina, atuando no combate de diabetes [6]. Alguns complexos de zinco, em especial a base de α -aminoácidos, apresentam propriedades similares [6]. Outra atividade bastante explorada é a propriedade bactericida dos compostos com Ti(IV) atuando

no processo de duplicação celular incapacitando o metabolismo e inibindo a ação enzimática das células bacterianas [2]. Podemos encontrar ainda outras aplicações de compostos de coordenação na literatura como combate a artrite, pressão arterial, desordens psiquiátricas, etc. [7].

1.2. LIGANTES EM REDES DE COORDENAÇÃO

Por outro lado, dentro do panorama da Química de Coordenação moderna a escolha do ligante orgânico é um fator importante. Para um dado centro metálico alvo, tipicamente com propriedades já bem delineadas, os ligantes podem adicionar características interessantes como biocompatibilidade, estabilidade térmica, condutividade elétrica, atividade biológica específica, etc.

Visto a relevância desse ponto no processo de síntese de novos compostos, a obtenção de ligantes inéditos aparece como uma vertente forte dentro da química inorgânica sintética. Métodos clássicos de síntese orgânica têm sido importantes na obtenção de novas moléculas com propriedades específicas. Entretanto, tanto o custo quanto o tempo envolvidos nesses processos ainda são um desafio dentro da dinâmica da pesquisa científica atual. Assim, novos processos de síntese com menor manipulação, menor tempo e maiores rendimentos são intensamente desejados.

1.3. ÁCIDO 2,5-PIPERAZINADIONA-1,4-DIACÉTICO (H₂PDA)

Em 2003, Silva e colaboradores sintetizaram um interessante derivado do ácido iminodiacético denominado ácido 2,5-piperazinadiona-1,4-diacético, neste trabalho designado pela sigla (H₂PDA) [8]. A reação consistiu no simples aquecimento a 60°C do ácido iminodiacético na presença de cloreto de níquel em uma mistura de etanol/água e posterior evaporação do solvente para cristalização do produto em um mês, contendo ainda impurezas do catalisador. Mais recentemente foi reportada a produção deste mesmo derivado *in situ* via método hidrotérmico [9]. A síntese teve como precursores o ácido iminodiacético, ácido oxálico, ácido nítrico e o óxidos de lantanídeos resultando em redes de coordenação tridimensionais

$[\text{Ln}_2(\text{ox})_2(\text{PDA})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ e Y ; $\text{ox} = \text{oxalato}$). Zheng e colaboradores obtiveram ainda a condição ideal para a produção dos cristais do H_2PDA usando o método hidrotérmico catalisado apenas pelo ácido oxálico com rendimento reacional de 85% [9].

O Ácido 2,5-Piperazinadiona-1,4-diacético, representado na Figura 4.1, consiste em um anel dilactama de seis membros, *N*-substituídos com grupos. A parte cíclica da estrutura é semi-rígida não planar enquanto as carboxilas apresentam certa flexibilidade em virtude dos grupos metílenos que os separam do anel. Do ponto de vista de coordenação, o ligante apresenta seis pontos que podem se conectar aos íons metálicos. Considerando que esses centros de coordenação podem se ligar de maneira independente, podem-se obter uma grande diversidade de estruturas de acordo com as condições de síntese utilizadas. A Figura 4.2 abaixo ilustra alguns modos de coordenação do H_2PDA relatados na literatura [10].

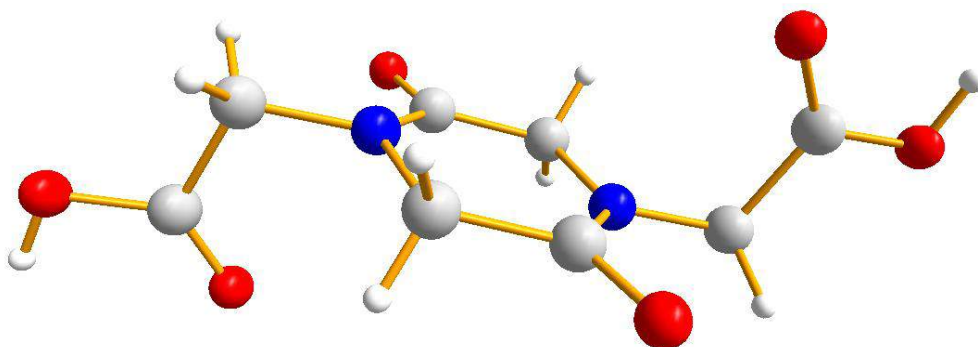


Figura 4.1: Estrutura do ácido 2,5-piperazinadiona-1,4-diacético.

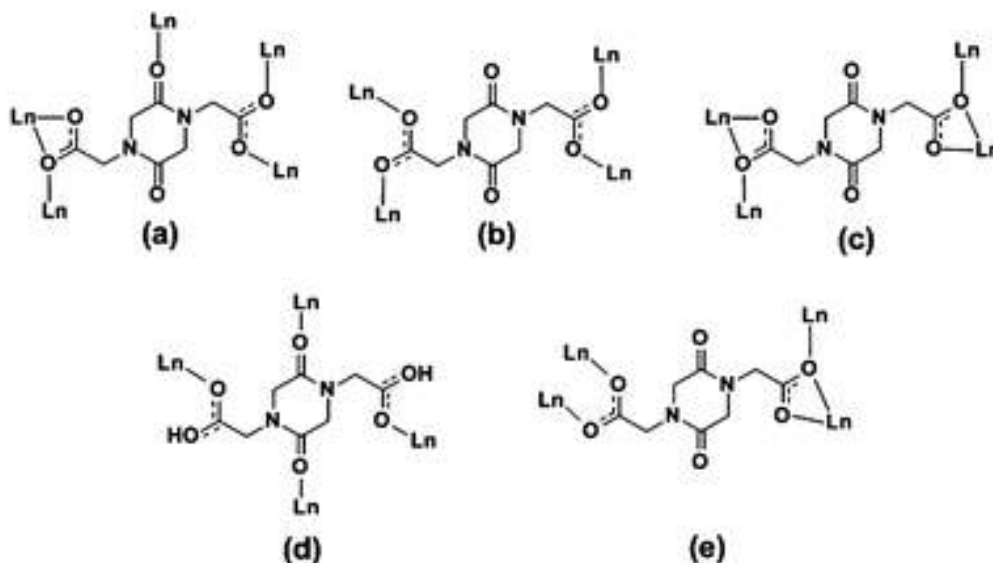


Figura 4.2: Modos de coordenação do H₂PDA encontrados em redes de coordenação sintetizadas com íons lantanídeos [10].

O ácido 2,5-piperazinadiona-1,4-diacético pertence à classe das 2,5-dicetopiperazinas. Estas moléculas são dipeptídeos cíclicos encontrados como subprodutos da degradação de proteínas e polipeptídeos e de alguns antibióticos [11]. Além disso, esses compostos têm sido usados como modelos para estudos de proteínas [8], tendo também grande destaque na área farmacológica devido a suas aplicações como precursores para drogas antivirais [12] e agentes antitumorais [13]. Em virtude dessas aplicações, a síntese desses compostos tem sido extensamente estudada seguindo os métodos convencionais da Química Orgânica sintética [11,13,14]. Nesse contexto, o método hidrotérmico relatado na literatura [9] nos parece uma excelente alternativa para a produção do ácido H₂PDA, sendo um método prático, eficiente e com rendimento satisfatório.

Este capítulo aborda a síntese e caracterização do H₂PDA utilizando síntese hidrotermal. Realizamos a síntese de compostos de cobre com o referido ligante e suas caracterizações. Para o composto Cu-PDA foram realizados ensaios biológicos *in vivo* de atividade espontânea a fim de verificar os efeitos fisiológicos dos mesmos. Verificamos ainda sua atividade antitumoral. Vale salientar que ainda não foi explorado para aplicações dessa natureza para as compostos de coordenação derivadas desse ligante.

2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.1. SOBRE AS SÍNTESES REALIZADAS

Os experimentos envolvendo a síntese do H₂PDA foram adaptados da síntese proposta por Zheng [9] que se mostrou prático e reprodutível em relação ao anteriormente publicado [8]. Nossa metodologia diferenciou-se apenas no resfriamento da reação que ocorreu com taxa fixa em apenas uma etapa diretamente para a temperatura ambiente. Ao término da reação, o processo de cristalização se inicia rapidamente em atmosfera ambiente na solução mãe findando completamente após um dia, com rendimento reacional de 50%, inferior ao encontrado na literatura. O ligante se cristalizou na forma de blocos cúbicos incolores de formas bem definidas insolúveis em água, álcool e baixa solubilidade em dimetilformamida a temperatura ambiente.

A reação segue o mecanismo de ciclodesidratação catalisada por ácido (Figura 4.3) em virtude da condensação intermolecular com duas espécies do H₂IDA. Nesse processo há duas adições dos nitrogênios às carbonilas ácidas gerando dois grupos lactamas. Segundo a literatura, este mecanismo é comumente encontrado em reações de aminoácidos ou aminoésteres para gerarem seus respectivos produtos cíclicos [8].

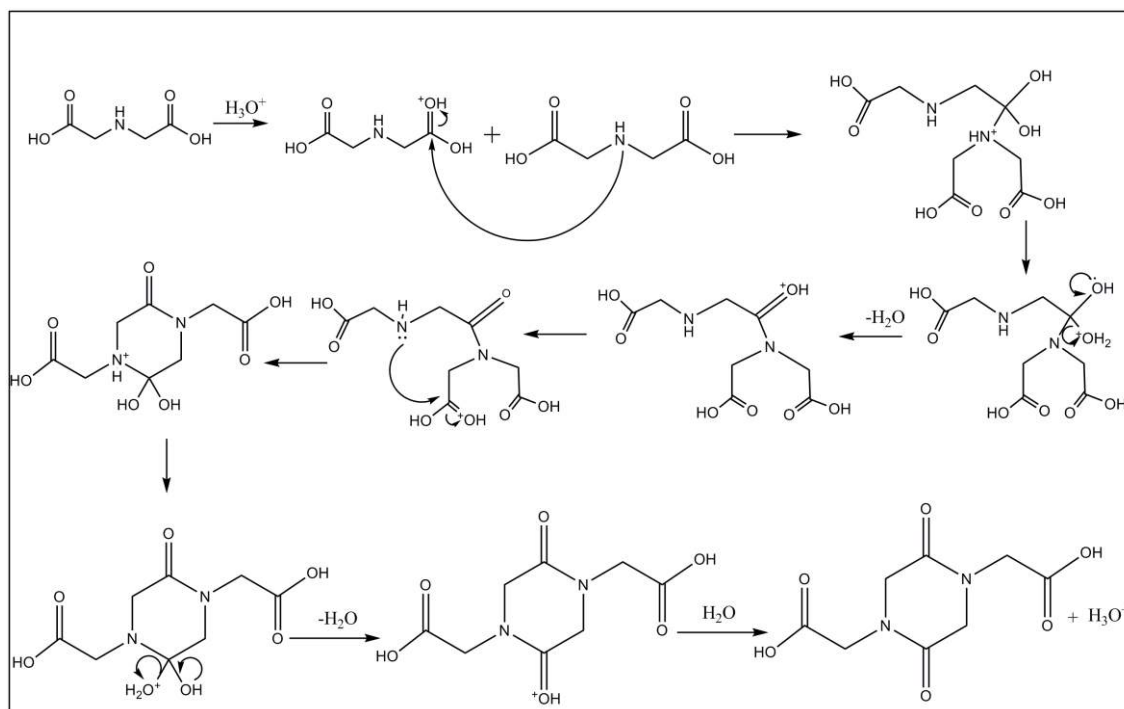


Figura 4.3: Mecanismo de ciclodesidratação intermolecular de formação do H₂PDA.

Os compostos de cobre e o H₂PDA foram obtidos usando cristalização em temperatura e pressão ambiente. Tentativas de obtenção de cristais pelo método hidrotérmico não foram bem sucedidas uma vez que a presença do metal parece catalisar a decomposição do ligante em temperaturas elevadas. Os cristais foram obtidos tanto usando água e dimetilformamida como solvente, embora a utilização de água seja mais vantajosa uma vez que o tempo reacional é menor, além da toxicidade inferior. Os cristais de ambos os procedimentos apresentaram as mesmas morfologias e colorações e os rendimentos em torno de 30%.

2.2. CARACTERIZAÇÃO DO H₂PDA

2.2.1. Composição Química: AE, IV e RMN

Após a síntese, o ácido 2,5-piperazinadiona-1,4-diacético foi submetido à combustão para a determinação da composição química elementar CHNS. A Tabela 4.1 expressa comparativamente os valores experimentais e calculados das percentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio do composto.

Tabela 4.1: Percentagens de análise elementar, experimentais e calculadas do H₂PDA.

	Carbono	Hidrogênio	Nitrogênio
Experimental	41,79%	4,69%	12,44%
Calculado*	41,74%	4,35%	12,17%

*com base na fórmula molecular C₈H₁₀O₆N₂

Observamos uma boa correlação entre os dados experimentais e calculados, mostrando um bom grau de pureza do composto obtido e a eficiência do método de síntese empregado resultando em um único produto de reação.

O espectro de infravermelho do ligante H₂PDA, Figura 4.4, apresenta as principais bandas de absorção referentes aos grupos funcionais presentes em sua estrutura. Podemos notar a presença da intensa banda do estiramento assimétrico das carbonilas dos ácidos carboxílicos na forma de um dubleto em 1678 cm⁻¹ e 1737 cm⁻¹ mostrando uma sutil diferença entre as carbonilas dos dois grupos. Esta observação pôde ser confirmada na estrutura de monocristal do composto, uma vez que carboxilas não são cristalograficamente idênticas estando em uma conformação trans em relação a plano formado pelo anel da molécula [8].

A banda referente ao estiramento assimétrico das carbonilas das amidas aparece em 1636 cm⁻¹. Na região de frequência maior observamos a banda, tipicamente larga, do estiramento no plano da ligação O-H centrada em 3120 cm⁻¹ sobreposta pelos picos referentes à deformação axial das ligações C-H em 2993 e 2958 cm⁻¹. Os grupos metilênicos da molécula provocam duas absorções de média intensidade em 1500 cm⁻¹ e 664 cm⁻¹, correspondentes às deformações angulares no plano, simétrica e assimétrica respectivamente. O grupo carboxíla ainda é responsável pelos sinais em 1404 cm⁻¹ do estiramento simétrico da ligação C-O; em 1353 cm⁻¹ relacionado com a deformação angular fora do plano da ligação C-O-H; e também em 955 cm⁻¹ devido às ligações de hidrogênio intermoleculares presentes no sólido. Temos ainda o intenso pico localizado em 1295 cm⁻¹ da ligação C-N do grupo amida, e dois sinais localizados em 1207 cm⁻¹ e 1187 cm⁻¹, possivelmente referentes a vibrações do próprio anel de cinco membros. Todos os sinais estão de acordo com o esperado na literatura [13,16].

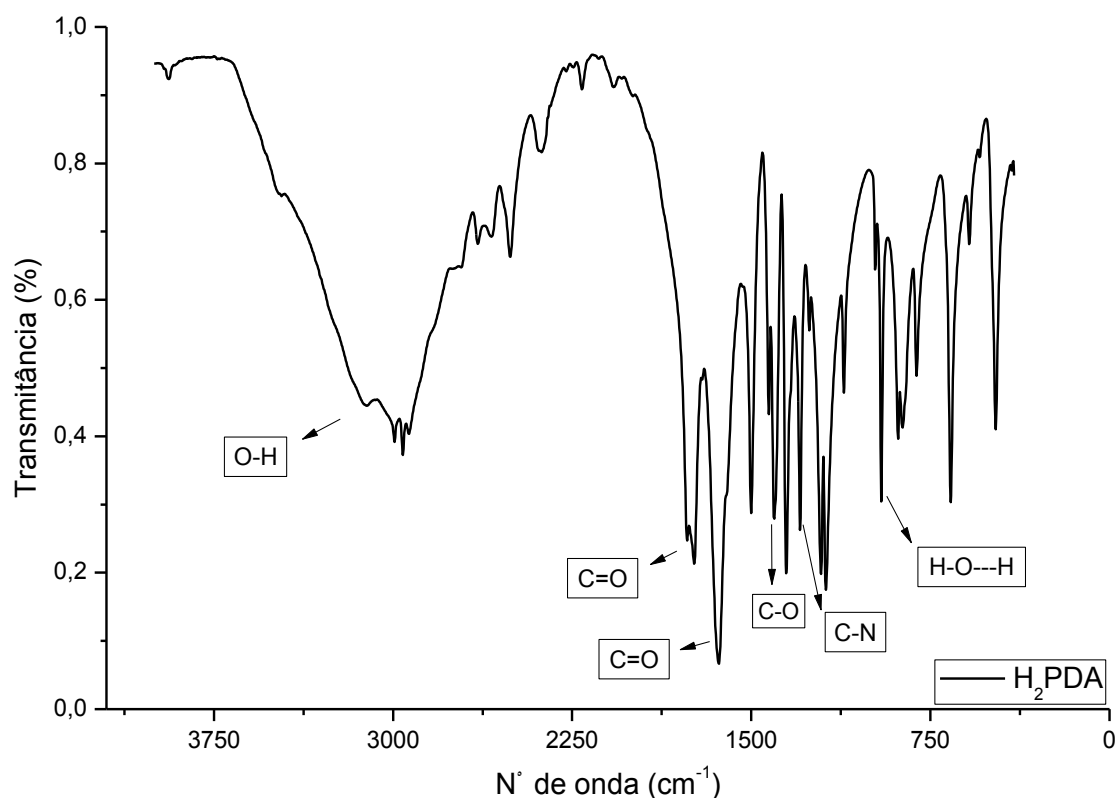


Figura 4.4: Espectro de absorção no infravermelho do ligante H₂PDA em estado sólido à temperatura ambiente. Em destaque, as bandas de absorção dos principais grupos funcionais presentes no composto.

As Figuras 4.5 e 4.6 mostram os espectros de RMN ¹H e ¹³C, respectivamente, realizados em dimetilsulfóxido. No espectro de hidrogênio observamos o sinal referente aos prótons ácidos localizados em 13 ppm assim como os sinais dos grupos metilênicos equivalentes nas proximidades de 4 ppm. Notamos ainda a presença de mais dois picos que correspondem a água residual (3,4 ppm) e aos prótons residuais do solvente deuterado (2,5 ppm). A ressonância de ¹³C contém quatro sinais como esperado de acordo com a estrutura. Os carbonos ligados diretamente aos átomos de oxigênios apresentaram deslocamento químico maior em relação aos demais. Os carbonos carboxílicos têm seu sinal em 169 ppm enquanto os situados no ciclo encontram-se em 164 ppm. Os carbonos metilênicos estão localizados em 50 ppm e 46 ppm, sendo o primeiro sinal referente aos carbonos situados fora do anel entre o átomo de nitrogênio e a carboxila uma vez que este se apresenta mais desblindado, enquanto o segundo sinal (46 ppm) é relacionado com os átomos de carbonos dos grupos metilenos que compõe o ciclo

de seis membros. O septeto centrado em 40 ppm corresponde aos carbonos do solvente. Novamente, todos os sinais estão de acordo com o esperado na literatura [16].

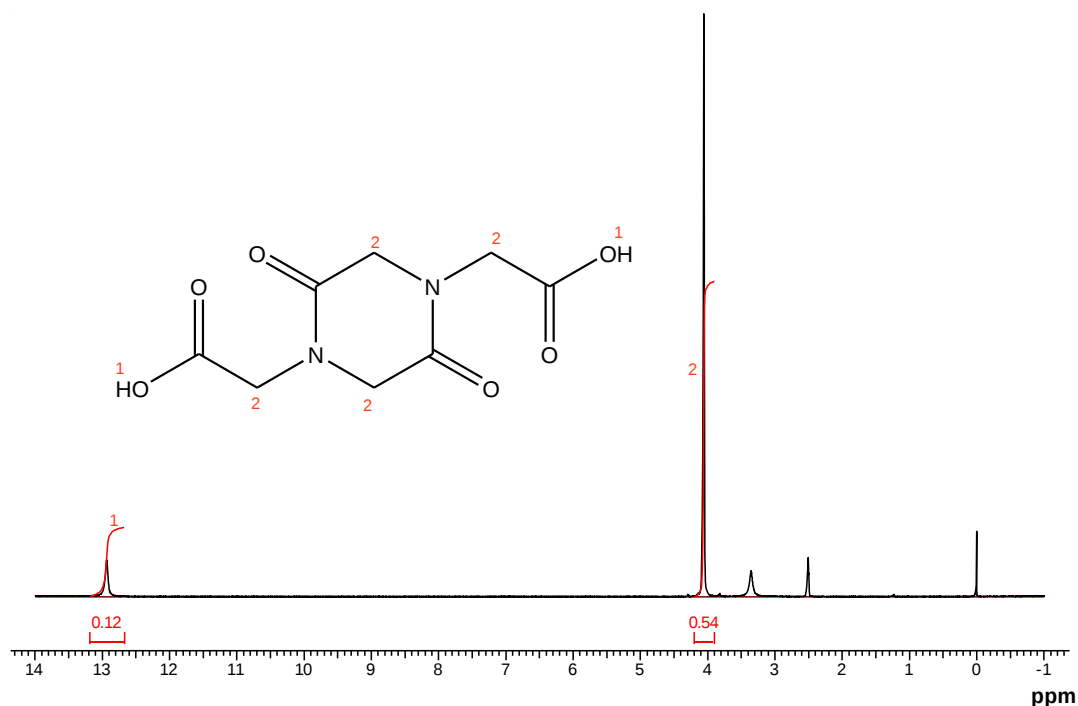


Figura 4.5: Espectro de ressonância magnética nuclear de ^1H do H_2PDA em DMSO .

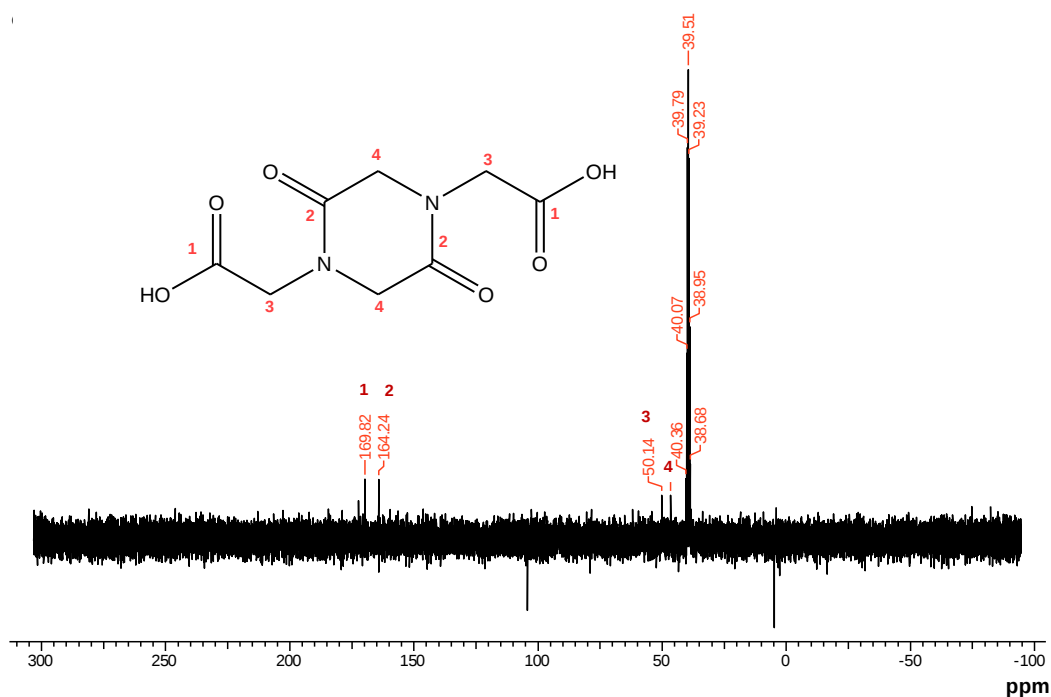


Figura 4.6: Espectro de ressonância magnética nuclear de ^{13}C do H_2PDA em DMSO .

2.2.2. Estrutura e Morfologia: MEV e DRX de pó

A morfologia dos cristais do H₂PDA foi analisada através da microscopia eletrônica de varredura. As imagens obtidas demonstram que os cristais têm padrões geométricos bem definidos na forma cúbica com dimensões na ordem de 100 µm de lado. Por outro lado, ainda se observam nas superfícies das partículas imperfeições e pequenos fragmentos do composto, resultado de falhas comuns nos processos de cristalização. A Figura 4.7 retrata um monocristal obtido na síntese.

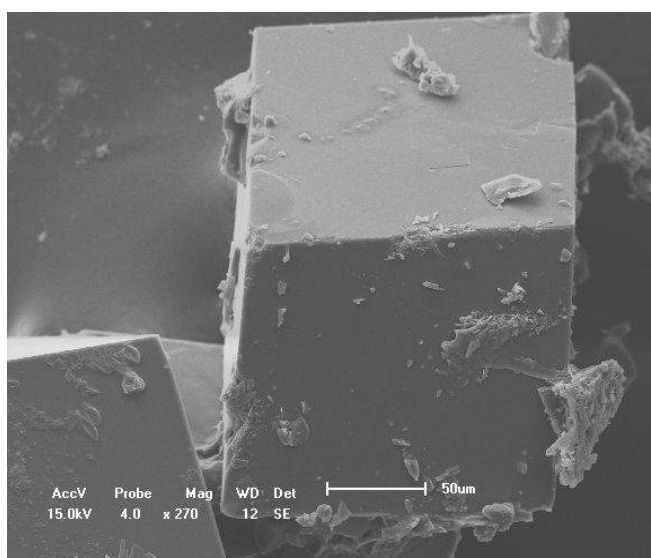


Figura 4.7: Micrografia eletrônica enfocando o monocristal do ácido 2,5-piperazinadiona-1,4-diacético.

A difração de raios-X de pó do composto apresentada na Figura 4.8 confirma a alta cristalinidade do composto observada na microscopia eletrônica, devido aos picos bem definidos. A análise comparativa do padrão de difração obtido experimentalmente e calculado da estrutura anteriormente publicada mostra uma estreita correlação entre as mesmas, o que nos permite afirmar que a fase obtida corresponde à encontrada na literatura [8]. Em ambos os casos, a orientação de maior intensidade é o plano (12-1). As intensidades relativas permaneceram as mesmas, exceto em dois casos, (121) e (011).

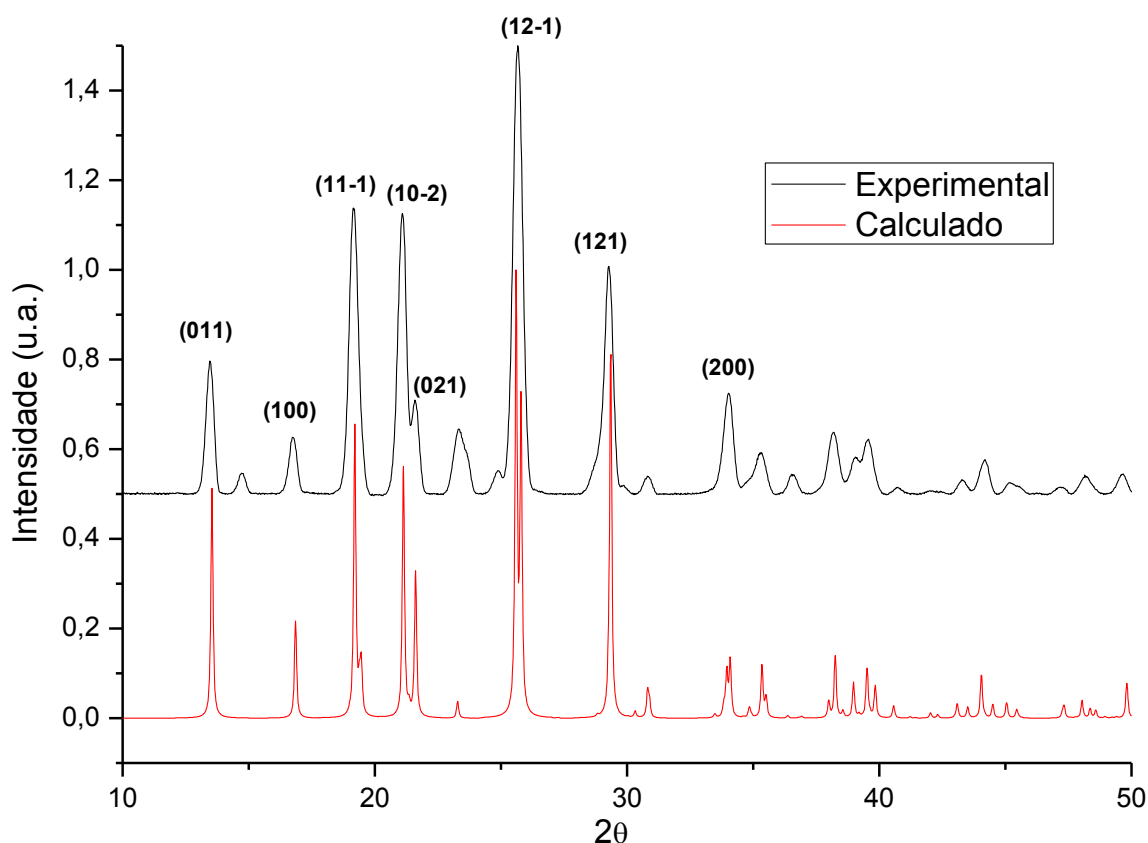


Figura 4.8: Difratogramas experimental e calculado do ácido H₂PDA destacando os principais planos de difração.

Segundo a literatura [8,9], o composto cristaliza em sistema cristalino monoclinico com grupo espacial $P2_1/c$ com a célula unitária constituída de duas espécies moleculares. Os átomos que compõem o anel são quase coplanares com ângulo de torção $7,6^\circ$, embora as carboxilas estejam em conformação trans em relação ao plano do anel. O cristal cresce a partir das ligações de hidrogênio intermoleculares entre os hidrogênios ácidos e os oxigênios do grupo carbonila da amida, formando uma estrutura em zig-zag. A Figura 4.9 abaixo mostra a estrutura do monocristal do ácido H₂PDA.

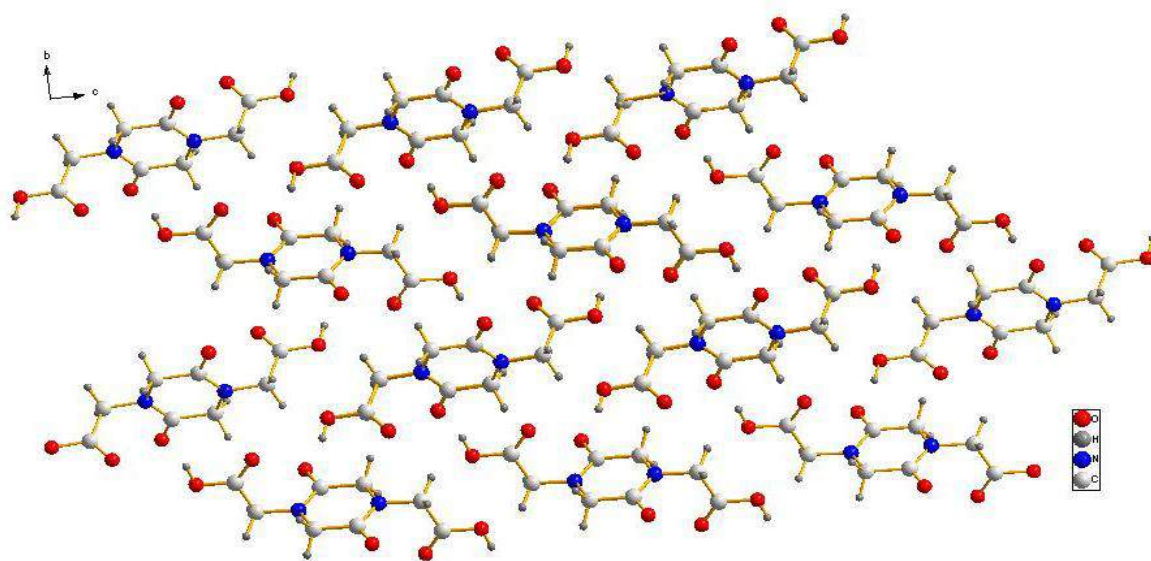


Figura 4.9: Estrutura do H₂PDA no estado sólido.

2.2.3. Propriedades Físico-Químicas: TGA/DTA e Luminescência

A Figura 4.10 mostra as curvas de análise térmica da amostra. O procedimento foi realizado em atmosfera inerte, e mostra que o ligante em estado sólido é estável até cerca de 170 °C, devido à estrutura rígida formada pelas ligações de hidrogênio presentes na estrutura. Nessa temperatura, inicia-se a decomposição da amostra com perda de massa de 4,9% em um processo endotérmico, findado em 260 °C. Em seguida, temos duas perdas de massa entre 267 °C e 615 °C, sendo o primeiro processo endotérmico e o segundo exotérmico. Cada um destes eventos corresponde a aproximadamente 47% de perda de massa. Vale ressaltar que não se obteve informações significativas que nos permitissem inferir a respeito do mecanismo de decomposição, sendo necessárias futuras investigações neste sentido.

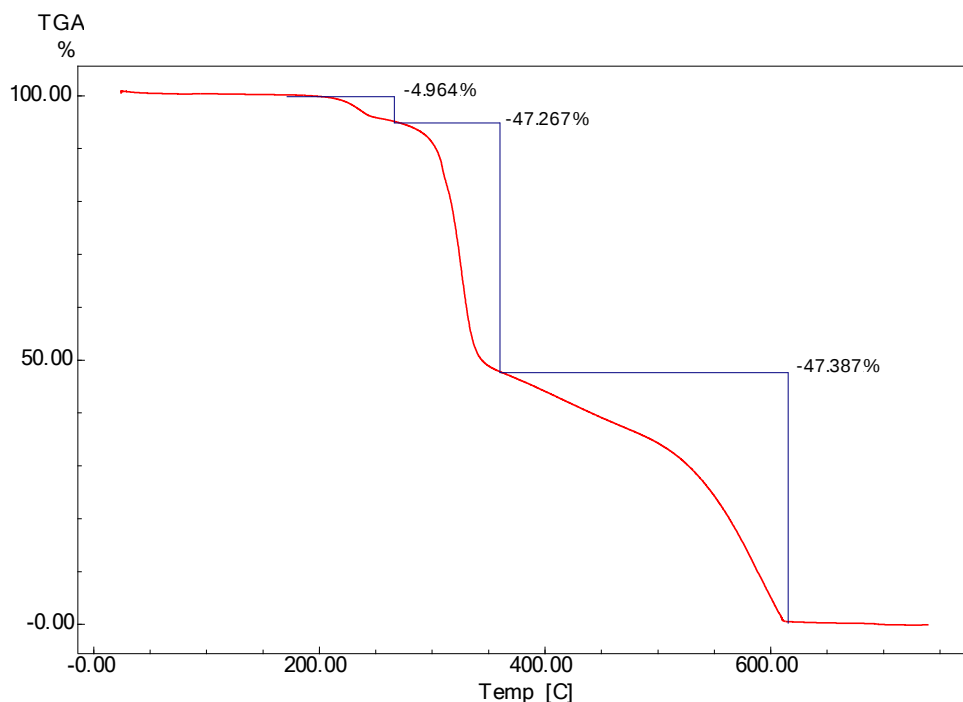


Figura 4.10: Curva TGA do ligante em atmosfera inerte de N₂.

As propriedades fotofísicas do H₂PDA foram analisadas através dos espectros de fotoluminescência, mostrados na Figura 4.11. O espectro de excitação da amostra mostrou uma banda larga centrada em 346 nm na região do ultravioleta próximo. Visto que os únicos grupos cromóforos presente nas moléculas são as carbonilas, os processos de excitação/emissão visualizados estarão concentrados nos mesmos, isto é, as transições vistas nos espectros são do tipo $n \rightarrow \pi^*$, típicos de grupos ácidos e amidas [17]. Uma vez que o produto é incolor, não deverá apresentar absorção na região do visível, o que nos leva a crer que a banda localizada em 346 nm seja a única banda de absorção do composto na região UV-VIS.

A excitação da amostra em 346 nm resultou em uma emissão com máximo em 407 nm na região do azul. Como esperado, a emissão apresenta uma larga banda, devido aos acoplamentos dos níveis eletrônicos aos níveis vibracionais, também denominadas transições vibrônicas, comuns em sistemas orgânicos. A intensidade absoluta da transição é muito baixa, devido aos baixos coeficientes de absorção molar dos grupos carboxilas ($41 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) e amida ($60 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), em

comparação a bons cromóforos como sistemas aromáticos ($60000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Portanto, o ligante não apresenta mecanismos eficientes de absorção de radiação, tornando o processo de emissão pouco intenso [17]. A análise comparativa desses dados não pôde ser realizada uma vez que não foi encontrado na literatura espectros de luminescência deste composto, bem como semelhantes.

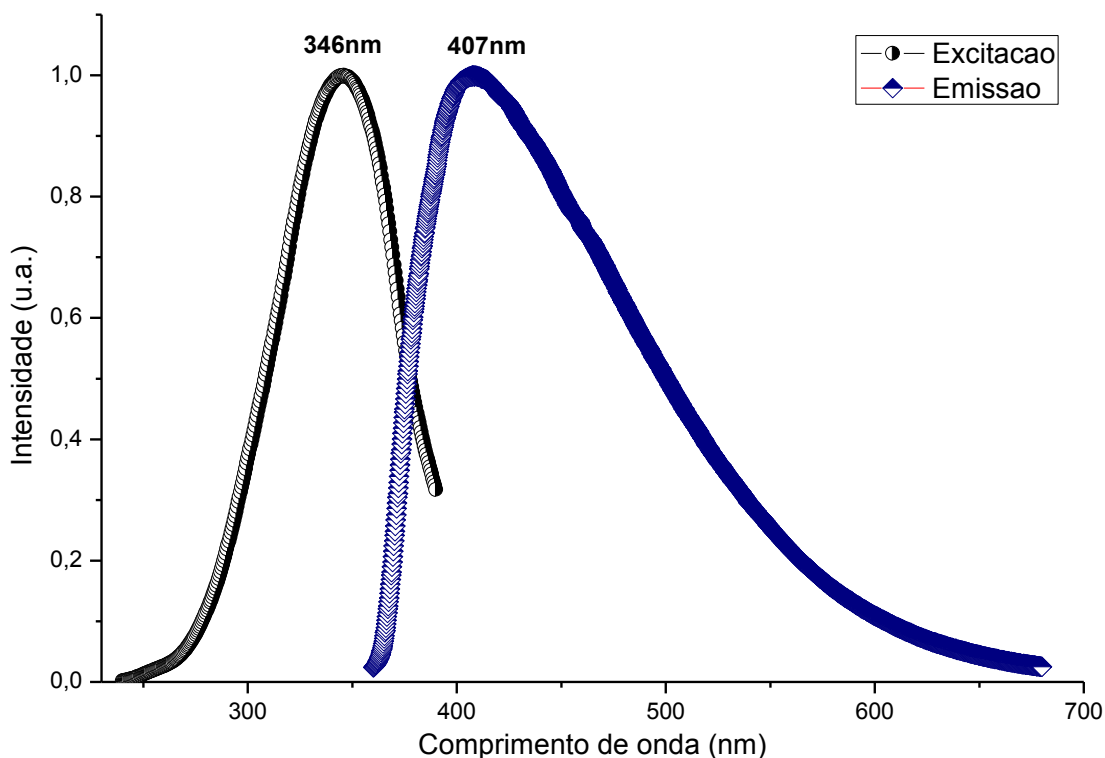


Figura 4.11: Espectros normalizados de excitação e emissão do H₂PDA.

2.3. SISTEMA Cu-PDA

2.3.1. Composição Química: AE e IV

Os cristais obtidos com íons Cu^{2+} no processo de evaporação do solvente, tanto em DMF quanto em H_2O , foram submetidos à análise elementar para determinação de suas fórmulas mínimas. Os compostos apresentaram grande semelhança em sua composição química, sendo ambos relacionados com a fórmula $[\text{Cu}(\text{PDA})(\text{H}_2\text{O})_{2,5}]$. A Tabela 4.2 mostra os resultados obtidos experimentalmente para cada um dos compostos, comparativamente ao calculado usando a fórmula proposta. De modo geral, observamos uma boa concordância entre os resultados,

exceto na percentagem de hidrogênio na síntese em água, possivelmente devido a excesso de água de hidratação no composto.

Tabela 4.2: Percentagens de análise elementar experimentais dos compostos de cobre comparadas com o calculado para a fórmula $[\text{Cu}(\text{PDA})(\text{H}_2\text{O})_{2,5}]$.

	Carbono	Hidrogênio	Nitrogênio
$[\text{Cu}(\text{PDA})(\text{H}_2\text{O})_{2,5}]$	28,52%	3,86%	8,32%
Cu-PDA em água	28,98%	5,22%	8,17%
Cu-PDA em DMF	28,67%	3,90%	8,37%

A análise dos espectros de absorção no infravermelho (Figura 4.12) de ambos os compostos reforça mais uma vez as similaridades entre eles, observando em ambos os casos os mesmos sinais. Os picos e bandas apresentados foram os esperados, correspondentes aos sinais do ligante, indicando que a estrutura do mesmo permanece intacta durante a formação da rede de coordenação. Dentre as bandas dos principais grupos funcionais podemos destacar os picos das carbonilas em 1658 cm^{-1} (ácido) e 1565 cm^{-1} (amida), deslocados para frequências menores possivelmente devido ao enfraquecimento das ligações $\text{C}=\text{O}$ oriundo da coordenação com os íons metálicos. O estiramento simétrico da ligação $\text{C}-\text{O}$ encontra-se deslocado de 15 cm^{-1} aparecendo em 1390 cm^{-1} , indicando outro sítio de coordenação. O estiramento simétrico da ligação $\text{C}-\text{N}$ aparece em 1321 cm^{-1} enquanto a larga banda do estiramento $\text{O}-\text{H}$ encontra-se centrada em 3168 cm^{-1} . São notórios ainda os picos referentes aos grupos metilenos (1495 cm^{-1}) e às ligações de hidrogênio (966 cm^{-1}), assim como o desaparecimento do sinal correspondente à deformação simétrica no plano $\text{C}-\text{O}-\text{H}$. Esta última observação confirma que o ligante se encontra totalmente desprotonado no composto, como indica a fórmula proposta pela análise elementar.

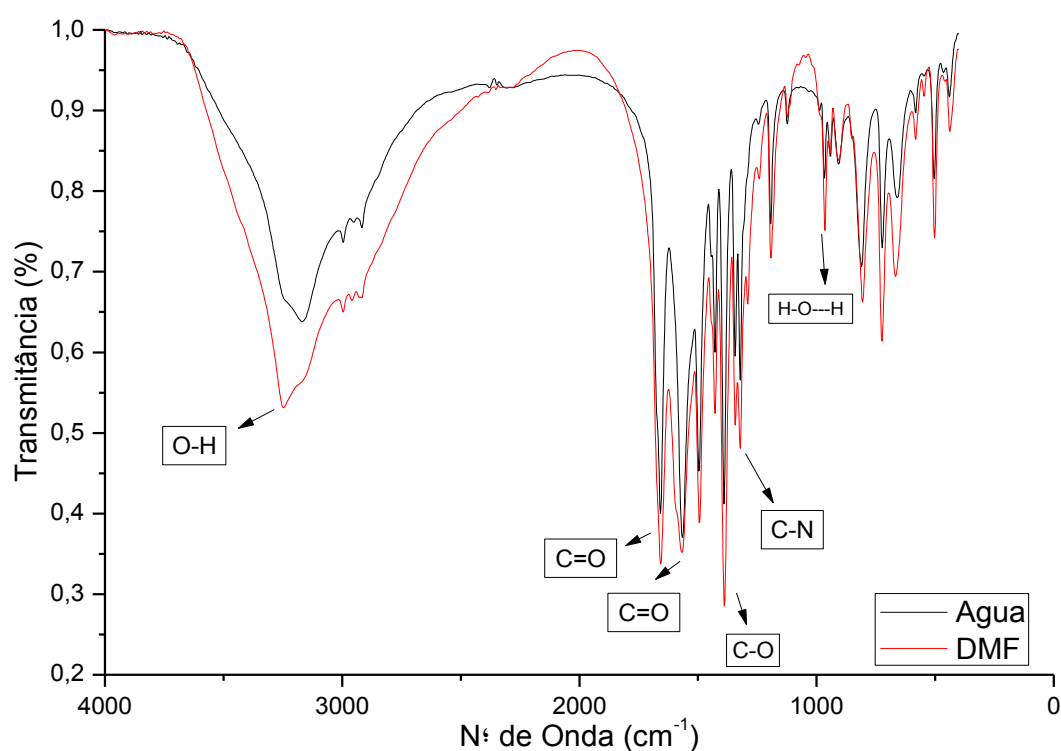


Figura 4.12: Espectros de Infravermelho do composto $[\text{Cu}(\text{PDA})(\text{H}_2\text{O})_{2.5}]$ em água (preto) e em DMF (vermelho).

2.3.2. Estrutura e Morfologia: MEV e Difração de Raios-X de pó

As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura de ambos os compostos (Figura 4.13) mostram que os cristais dos produtos de síntese são semelhantes se apresentando na forma de finas agulhas com comprimentos na ordem de dezenas de micrômetros. Observamos a formação de monocristais na forma de agulhas, embora ainda não sejam adequados para a resolução de estrutura via difração raios-X de monocristal. Visto isso, são necessárias mudanças nas condições de síntese a fim de obter cristais de melhor qualidade.

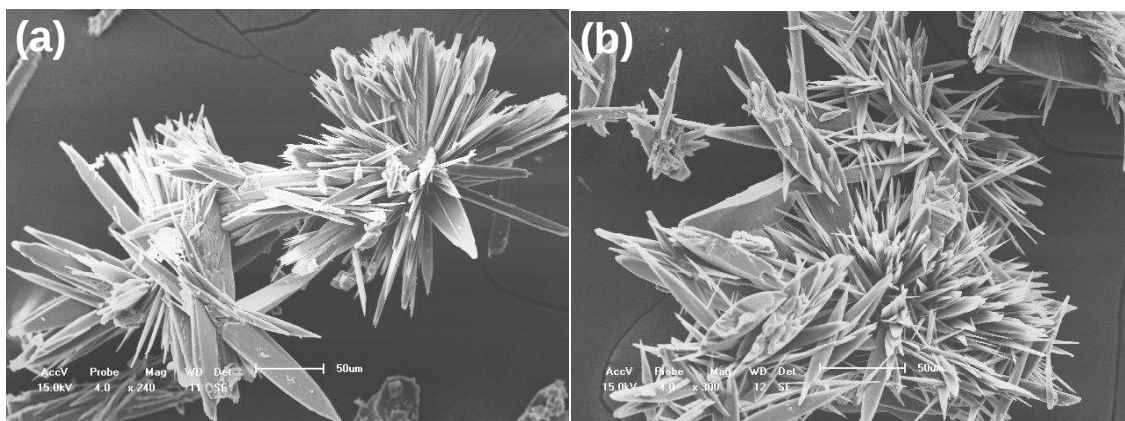


Figura 4.13: Imagens de MEV do $[\text{Cu}(\text{PDA})(\text{H}_2\text{O})_{2,5}]$ (a) sintetizado em DMF e (b) sintetizado em água.

As amostras de ambos os métodos de síntese foram pulverizadas e submetidas à difração de raios-x de pó a fim de verificar comparativamente os planos de difração de cada um dos compostos. A Figura 4.14 mostra a sobreposição dos dois difratogramas obtidos à temperatura ambiente.

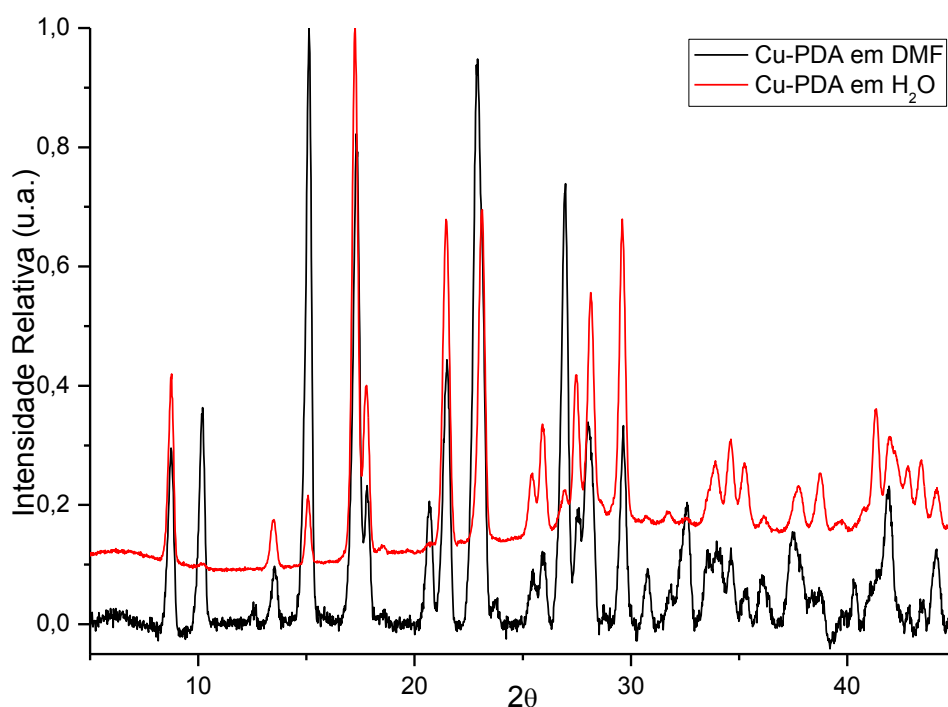


Figura 4.14: Difratogramas normalizados de pó dos produtos obtidos em água e em DMF.

Comparativamente, observamos que o produto obtido por evaporação em DMF apresenta os mesmos planos de difração contidos na fase obtida em água com alguns picos adicionais, possivelmente provenientes de impurezas dos reagentes ou

produtos secundários formados durante o processo de cristalização. Note que, embora tenham as mesmas fases cristalinas majoritárias, os diferentes solventes usados favorecem diferentes orientações de crescimento dos cristais, sendo o produto cristalizado água com orientação preferencial para o plano de difração associado ao ângulo de 17° e a cristalização em DMF em 15° . Os picos de difração, em ambos os casos, apresentam largura a meia altura semelhantes, o que indicam tamanhos de cristalitos próximos nas duas amostras, observação esta já identificada nas micrografias apresentadas anteriormente.

2.3.3. Propriedades Físico-Químicas: TGA e Luminescência

As Figuras 4.15 e 4.16 mostram as curvas termogravimétricas em atmosfera inerte dos produtos obtidos em água e DMF, respectivamente, e retratam as propriedades térmicas dos compostos. Em ambos os casos, observamos os perfis típicos encontrados em muitas decomposições térmicas de redes de coordenação compostos por eventos correspondentes a perdas de água (coordenação e/ou cristalização), degradação do ligante e formação do óxido metálico.

No tocante ao sistema cristalizado em água, observamos dois eventos endotérmicos até 230°C devido à perda das moléculas de água da estrutura. O primeiro evento, de 4,08%, é resultado da liberação de uma molécula de água de hidratação (4,8% calculado) e o segundo, de 7,8%, ligado à perda de águas coordenadas (7,2% calculado). Uma vez que as águas coordenadas estão diretamente ligadas aos centros metálicos, a quebra de tais ligações exige uma maior energia, ocorrendo em temperaturas maiores no termograma.

Após a desidratação, inicia-se a decomposição das cadeias poliméricas em três eventos, sendo os dois primeiros endotérmicos e o último exotérmico somando uma perda de massa de 61,45% (62,9% calculado) restando como produto de degradação 26,5% em massa de óxido de cobre (24% calculado). Como citado acima, a decomposição do composto cristalizado em DMF segue a mesma dinâmica, embora se encontre uma menor correspondência dos resultados experimentais em relação à fórmula proposta, o que reforça a hipótese da formação de fases secundárias e de que a síntese em água fornece uma única fase. A Tabela

4.3 mostra os dados experimentais obtidos na análise térmica e as percentagens calculadas pela fórmula proposta.

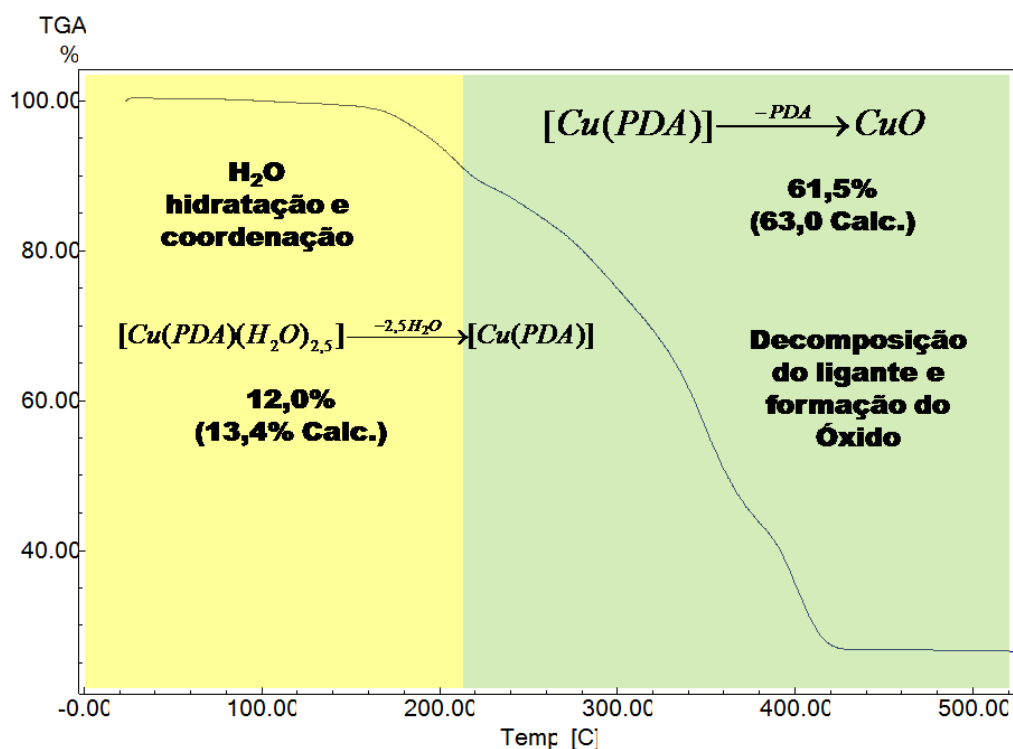


Figura 4.15: Curvas termogravimétrica do composto $[Cu(PDA)(H_2O)_{2.5}]$ sintetizado em água.

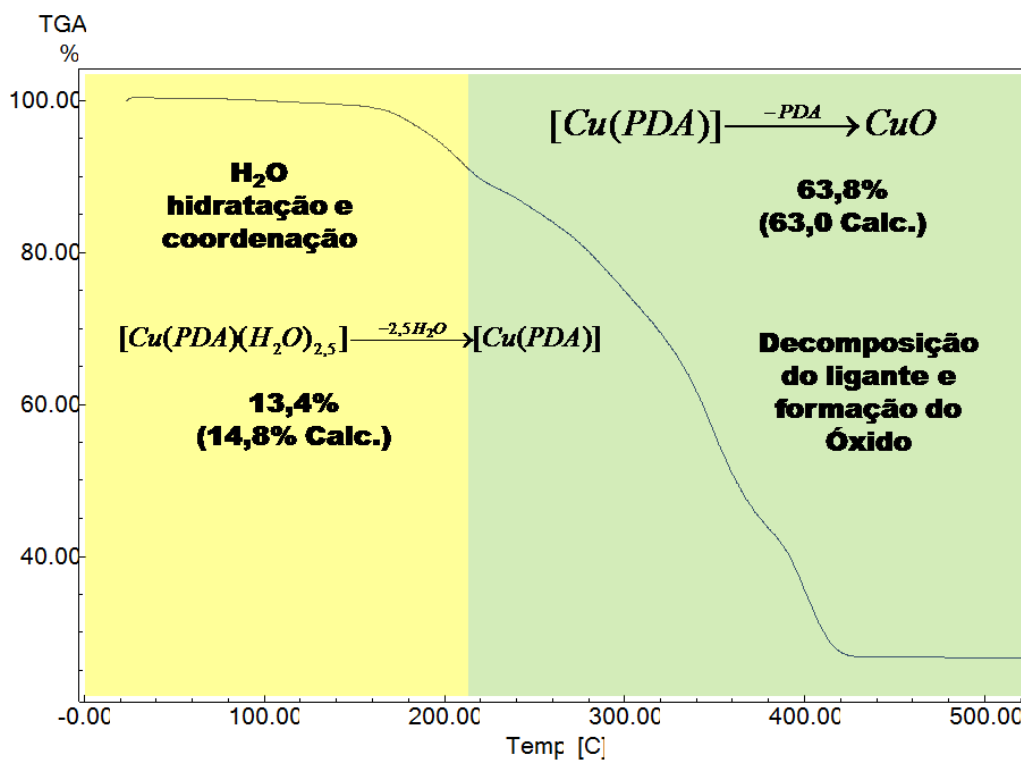


Figura 4.16: Curvas termogravimétrica do composto $[Cu(PDA)(H_2O)_{2.5}]$ sintetizado em DMF.

Tabela 4.3: Percentagens de perda de massa obtidas experimentalmente em comparação com os dados calculados pela fórmula proposta.

	Água	Ligante	CuO
[Cu(PDA)(H ₂ O) _{2,5}]	13,37%	62,98%	23,59%
Cu-PDA em água	12,0%	61,45%	26,55%
Cu-PDA em DMF	14,77%	63,83%	21,72%

Novamente, as propriedades fotofísicas foram estudadas via espectro de luminescência (excitação/emissão) a fim de obter informações na análise comparativa dos espectros do ligante livre. Como já mencionado anteriormente, o ácido H₂PDA não se comporta como um eficiente cromóforo, logo, os processos em ambos os espectros (excitação e emissão) das redes de coordenação se concentram nos fenômenos eletrônicos dos íons cobre presentes.

No espectro de excitação em estado sólido dos cristais obtidos em meio aquoso (Figura 4.17 em preto) mostra três picos localizados em 256 nm, 335 nm e 376 nm. A primeira banda de excitação, mais intensa, corresponde à banda de transferência de carga ligante-metal (LMCT), comumente localizado nessa região em complexos de coordenação de metais de transição [18] enquanto as demais se referem à excitação nas bandas d-d do cobre. O aparecimento de duas bandas d-d indica que o cobre deve estar coordenado em um ambiente tetragonal, visto que a configuração eletrônica d⁹ com simetria O_h ou T_d confere apenas uma transição d-d (T_{2g}→E_g). Assim, em virtude do efeito Jahn-Teller, ocorre a quebra de degenerescência devido a diminuição da simetria do sistema, provocando um aumento no número de transições acessíveis aos íons Cu²⁺. A excitação relacionada com a transição A_{1g}→B_{1g} não é observada, uma vez que o comprimento de onda de excitação correspondente deve ser grande, devido à pequena diferença de energia entre esses níveis [17,18]. Na excitação do produto cristalizado em DMF observamos o mesmo comportamento, entretanto também não se observou a banda da transição B_{2g}→B_{1g}.

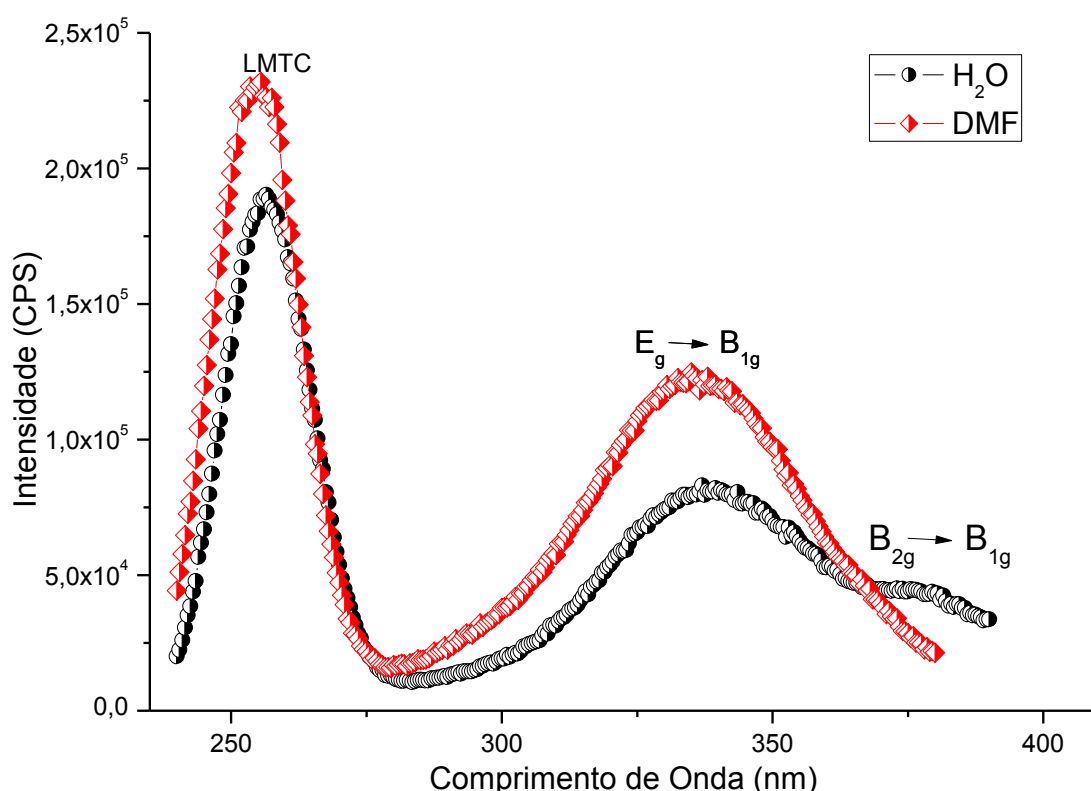


Figura 4.17: Espectro de excitação dos produtos a temperatura ambiente no estado sólido destacando as respectivas transições do campo ligante.

Os espectros de emissão dos produtos de ambas as reações estão mostrados nas Figuras 4.18 e 4.19, e exibem as bandas de emissão oriundas da excitação nos diversos máximos encontrados no espectro de excitação (Figura 4.17). Novamente, observamos as bandas características do campo ligante do íon Cu^{2+} em ambiente tetragonal. A irradiação da amostra cristalizada em água no comprimento de onda de 256 nm leva aos processos de excitação e emissão na banda de transferência de carga LMCT. Quando o processo de excitação se dá em 337 nm, observamos três bandas de emissão referentes ao decaimento do nível B_{1g} excitado para os níveis E_g , B_{2g} e A_{1g} , respectivamente em 384 nm, 404 nm e 436 nm. A mudança no comprimento de onda de excitação para 376 nm leva a um deslocamento batocrômico (*redshift*) do espectro de emissão, muito embora o padrão de emissão permaneça o mesmo, ocorrendo também uma maior definição das bandas. O espectro de emissão do produto obtido em DMF apresenta padrão idêntico ao cristalizado em água.

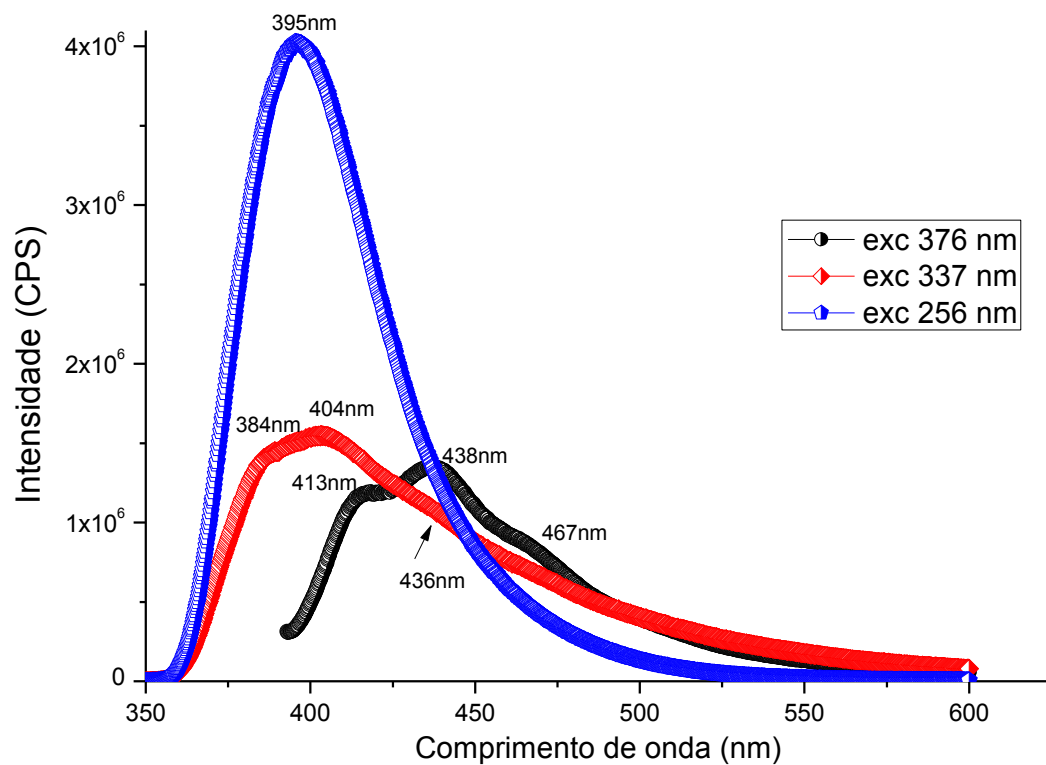


Figura 4.18: Espectro de Emissão em estado sólido à temperatura ambiente do $[\text{Cu}(\text{PDA})(\text{H}_2\text{O})_{2.5}]$ em água sob diferentes comprimentos de onda de excitação.

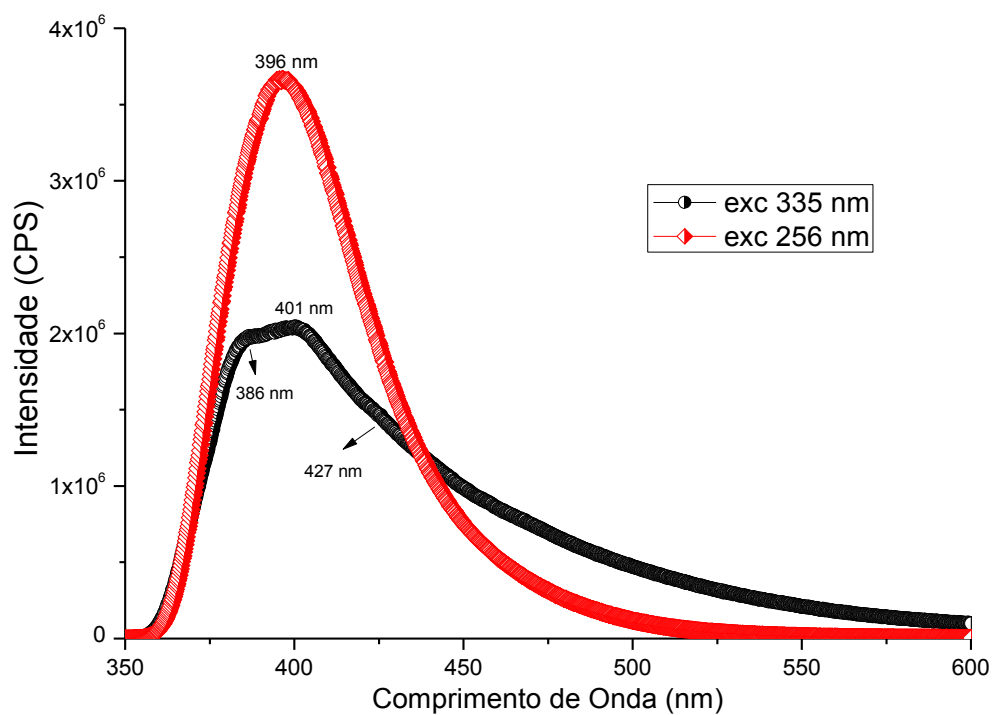


Figura 4.19: Espectro de emissão em estado sólido à temperatura ambiente do $[\text{Cu}(\text{PDA})(\text{H}_2\text{O})_{2.5}]$ obtido em DMF sob diferentes comprimentos de onda de excitação.

2.4. ENSAIOS DE ATIVIDADE ESPONTÂNEA

Da atividade espontânea verificou-se que os camundongos que receberam uma dose de 66,66 mg/kg do composto Cu-PDA cristalizado em água apresentaram um conjunto de respostas comportamentais em períodos de ocorrência característicos. As principais respostas foram de caráter excitatório (30%) e depressoras (26,67%) do Sistema Nervoso Central (SNC), efeitos sobre o Sistema Nervoso Autônomo (16,67%) além de outras respostas comportamentais (26,66%). Todas estas respostas foram organizadas e interpretadas tomando-se como referência as orientações sugeridas nos trabalhos de Malone [19] e Almeida [20].

Para os comportamentos excitatórios, verificamos que o composto promoveu muita excitabilidade no SNC no período inicial de observação, perdurando até pelo menos 40 min. Os animais saltitavam e apresentavam atividade exploratória intensa. Após esta fase, seguiram-se alterações na sensibilidade do tato, ficando os animais hipersensibilizados, como também mudanças de estrutura da cauda.

Estas alterações comportamentais são compatíveis com o aumento da sensibilidade, com os animais demonstrando comportamento mais agressivo. O aumento da sensibilidade tátil está relacionado com a estimulação das células do tipo A δ que atuam sobre determinados compartimentos neurais do sistema nociceptivo, responsáveis pela percepção de dor no organismo [19,20]. Verificamos ainda contração abdominal relacionada com a estimulação dos nociceptores em áreas adjacentes ao peritônio, em virtude do caráter ácido do ligante. Apesar disto somente um único animal exibiu espasmos abdominais intensos em episódios característicos ao longo de todo o período de observação direta.

Uma importante observação foi a ocorrência de tremores na cabeça, resposta semelhante àquela observada quando camundongos são estimulados com potencializadores serotoninérgicos que atuam sobre regiões como o Sistema Estriado e Substância Nigra do SNC [21]. Estas regiões estão normalmente associadas ao controle de atividades motoras do organismo, cujos distúrbios estão associados às doenças como o Parkinson ou Alzheimer [21].

As respostas depressoras mais proeminentes foram hipotermia, associada à queda de atividade metabólica, principalmente do componente catabólico decorrente

da presença do estímulo protagonizado pela Cu-PDA. Houve reações de espasmos na musculatura da base da cauda, em torno do ânus, similar à proporcionada por opióides ou agonistas serotoninérgicos, assim como ptose zero, denunciando respostas semelhantes à ação de neurolépticos ou mesmo analgésicos de ação central. Observamos ainda redução da força sobre a musculatura na região lombar, ou seja, a ocorrência de flacidez envolvendo os músculos denominados de antigravitacionais, o que por sua vez denuncia prejuízos neuronais nos núcleos reticulares pontinos localizados no tronco cerebral [20,21].

Sobre o Sistema Nervoso Autônomo (SNA) verificou-se aumento da pressão arterial sistêmica persistente, sendo estas respostas relacionadas com um aumento da atividade simpática direta, ou por ações indiretas sobre os centros carotídeos ou de controle bulbares da atividade respiratória dos animais afetados, similar a drogas que, em princípio, apresentam uma ação estimulante sobre o sistema nervoso central. Alguns agonistas opióides que atuam sobre receptores do tipo κ poderiam também protagonizar este tipo de efeito [22].

Das demais respostas observadas, destacamos a ocorrência, em diferentes regiões, do prurido (coceira), assinalando que sistema Cu-PDA ou os produtos da sua biotransformação promovem estímulos sobre células nervosas nociceptiva do tipo C, em períodos bem característicos, em muitos dos animais estimulados. Também foi observada em todos os organismos a formação de edema de focinho, ao longo de toda etapa de observação inicial, denunciando a presença de respostas pró-inflamatórias acionadas à substância testada, ou a seus resíduos de biotransformação. Também é importante assinalar que na dose empregada de 66,66 mg/kg ocorreu um óbito em 24 horas e dois óbitos em 72 horas de observação.

Ao final dos cem minutos de observação da atividade espontânea foram realizados testes de equilíbrio onde todos os animais apresentaram sinais de afetamento, apresentando dificuldades de manterem os aspectos posturais, sendo em que em 50% deles verificou-se a ocorrência de cauda em Straub e em 25% dificuldade de orientação e tombamento para a direita. Estes sinais denunciam ações do composto sobre o SNC nos circuitos relacionados com o controle postural, bem como acentuando respostas sobre a base da cauda de uma grande quantidade de animais testados, denunciando ações semelhantes aos agonistas opióides e serotoninérgicos.

2.5. ATIVIDADE ANTITUMORAL

Foi verificada a atividade de inibição tumoral do Cu-PDA frente ao tumor sólido de Ehrlich, aplicando-se nos camundongos transplantados 6,66 mg/kg, uma dose dez vezes menor do que a dose utilizada nos ensaios de atividade espontânea.

Sete dias após a confirmação do desenvolvimento inicial do tumor, verificou-se que o volume médio do tumor dos animais do grupo tratado apresentava um volume final de $7,03 \pm 1,76 \text{ mm}^3$ contra um volume médio de $19,00 \pm 8,75 \text{ mm}^3$ para o tumor dos animais do grupo controle. O percentual de inibição tumoral estimado foi de $\%IT = 63,01 \pm 55,25$. Este valor sugere um efeito inibitório sobre o crescimento tumoral, embora se deva levar em consideração, que ao final dos sete dias de acompanhamento haviam ocorrido seis óbitos decorrentes do crescimento tumoral excessivo.

Na Figura 4.20 pode ser observada a variação temporal de volume do tumor de Ehrlich em camundongos tratados com Cu-PDA. Nesta figura observamos que o tumor apresentou um comportamento característico, quando comparado ao crescimento do tumor do grupo controle, sendo este crescimento descrito por uma função do tipo $V = 2,12e^{0,2t}$ ($R^2 = 0,960$), onde V é o volume do tumor e t é o tempo de crescimento do respectivo tumor dos animais do grupo controle e $V = 0,35e^{0,3t}$ ($R^2 = 0,780$) para os animais do grupo tratado. Portanto, o tratamento fez o tumor crescer de forma mais intensa, em relação ao grupo controle. Este efeito geralmente ocorre quando o tumor é sensibilizado pela presença de substâncias químicas que interagem com sítios específicos do mesmo, estimulando-os a uma resposta agressiva, ou seja, aumentando anormalmente a taxa de divisão e proliferação celular.

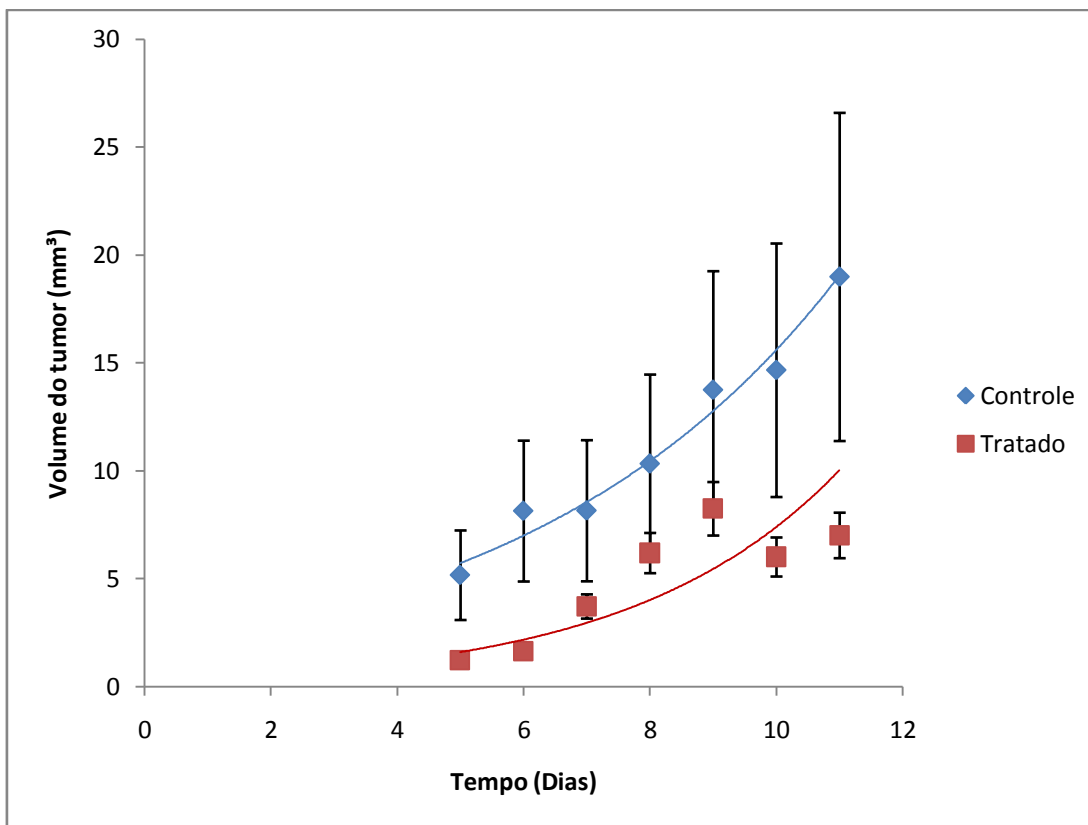


Figura 4.20: Variação temporal do crescimento de tumores de Ehrlich de camundongos tratados com Cu-PDA na dose de 6,60 mg/Kg.

Observou-se também que animais tumorados tratados com o Cu-PDA apresentaram aumento significativo de peso relativo de órgãos como fígado e pulmão, para um valor de $p < 0,05$ (Tabela 4.4). Em princípio, este aumento de peso pode estar relacionado tanto ao aumento da atividade metabólica de ambos os tecidos como também com relação à retenção de fluidos decorrentes da instalação de um processo edematoso, e conseqüentemente de um processo de intoxicação instalando-se nos organismos avaliados.

Tabela 4.4. Peso médio relativo (g/g de peso corpóreo) de diferentes órgãos de camundongos tumorados estimulados com Cu-PDA, na dose de 6,6 mg/kg.

Órgão	Controle	Tratado	Probabilidade
Fígado	0,0450±0,0040	0,0513±0,0007	0,043
Rim direito	0,0060±0,0003	0,0061±0,0003	0,132
Rim esquerdo	0,0056±0,0015	0,0057±1,6810 ⁻⁰⁵	0,459
Baço	0,0060±0,0068	0,0080±0,0014	0,359
Coração	0,0048±0,0012	0,0042±0,0007	0,269
Pulmão	0,0048±0,0008	0,0050±0,0006	0,001

Obs: Diferença significativa para um valor de $p < 0,05$.

3. CONCLUSÕES PARCIAIS

Nesta etapa, foi realizada a síntese e caracterização do ligante H₂PDA, com rendimento e pureza satisfatórios. Foi utilizado o método hidrotermal e a reação segue o mecanismo de ciclodesidratação em meio ácido. O ligante cristalizou no mesmo sistema monoclinico P2₁/c, já relatado na literatura

Foi realizada a coordenação desta molécula com íons cobre em diferentes condições experimentais, sendo a cristalização em água se apresentando como a melhor rota sintética. A caracterização do composto indica o cobre coordenado pelos grupos carboxila e carbonila do ligante em um ambiente octaédrico com distorção tetragonal. Embora tenhamos obtidos amostras monocristalinas, estes não se mostraram adequados para resolução estrutural via difração de raios-X de monocristais.

Para o sistema Cu-PDA cristalizado em água, foram realizados ensaios *in vivo* de atividade espontânea e antitumoral. Observamos que o composto teve um impacto importante sobre camundongos em modelo de atividade espontânea, promovendo preferencialmente ações excitatórias sobre o sistema nervoso central, mas também promovendo óbitos na dose de 66,66 mg/kg. Dentro das principais ações verificadas, o composto apresenta potenciais propriedades de analgesia central.

Verificamos também que uma dose de 6,6mg/kg Cu-PDA não inibiu o tumor de Ehrlich sólido em camundongos transplantados, potencializando a taxa de crescimento do tumor, como também protagonizou um aumento de peso relativo em órgãos como fígado e pulmão. Portanto, novos ensaios serão necessários para se caracterizar parâmetros farmacológicos como a DL50, relações de dose efeito, bem como outros ensaios de atividade de inibição tumoral em outras concentrações mais efetivas.

REFERÊNCIAS

- [1] Lima, L. M. **Química Medicinal Moderna: Desafios e Contribuições Brasileiras**. Química Nova, 30, 2007, 1456-1468.
- [2] Schwietert, C. W., McCue, J. P. **Coordination Compounds in Medicinal Chemistry**. Coordination Chemistry Reviews, 184, 1999, 67-89.
- [3] Long, D. F., Repta, J. **Cisplatin: Chemistry, Distribution and Biotransformation**. Biopharmaceutics & Drugs Deposition, 2, 2006, 1-16.
- [4] Ruiz-Azuara, L., Bravo-Gómez, M. E. **Copper Compounds in Cancer Chemotherapy**, Current Medicinal Chemistry, 17, 2010, 3606-3615.
- [5] Vyas, K. M., Jadeja, R. N., Patel, D. Devkar, R. V., Gupta, V. K. **A New Pyrazolone Based Ternary Cu(II) Complex: Synthesis, Characterization, Crystal Structure, DNA Biding, Protein Binding and Anti-Cancer Activity Towards A549 Human Lung Carcinoma Cells with a Minimum Cytotoxicity to Non-Cancerous Cells**. Polyhedron, 65, 2013, 262-274.
- [6] Sakurai, H., Kojima, Y., Yoshitawa, Y., Kawabe, K., Yasui, H. **Antidiabetic Vanadium (IV) e Zinc (II) Complexes**. Coordination Chemistry Reviews, 26, 2002, 187-198.
- [7] Ochiai, E-I., Bakhtiar, R. **Pharmacological Applications of Inorganic Complexes**. General Pharmacology, 32, 1999, 525-540.
- [8] Silva, M. R., Beja, A. M., Paixão, J. A., Sobral, A. J. F. N., Cabral, L. M. L., Gonsalves, A. M. d'A. **$R_4^4(30)$ Rectangular Rings in 2,5-Dioxo-piperazine-1,4-diacetic Acid**. Acta Crystallographica, C59, 2003, o562-o563.
- [9] Kong, X-J., Zhuang, G-L., Ren, Y-P., Long, L-S., Huang, R-B., Zheng, L-S. **In situ cyclodehydration of Iminodiacetic Acid into 2,5-Diketopiperazine-1,4-Diacetate in Lanthanide-Based Coordination Polymers**. Dalton Transactions, 2009, 1707-1709.
- [10] Zhuang, G-Lin, Kong, X-J., Long, L-S., Huang, R-B., Zheng, L-S. **Effect of Lanthanide Contraction on Crystal Structure of Lanthanide Coordination Polymers with 2,5-Piperazinedione-1,4-diacetic Acid**. Crystal Engineering Communications, 12, 2010, 2691-2694.

- [11] Tapia-Benavides, A. R., Tlahuext, H., Contreras, R. **Syntheses of N-Substituted 2,5-Piperazindiones**. *Heterocycles*, 54, 9, 1997, 1679-1686.
- [12] Mas, V., Falco, A., Brocal, I., Perez, L., Coll, J. M., Estepa, A. **Identification of Selective Inhibitors of VHSV from Biased Combinatorial Libraries of N,N'-Disubstituted 2,5-Piperazinediones**. *Antiviral Research*, 72, 2006, 107-115.
- [13] van der Merwe, E., Huang, D., Peterson, D., Kilian, G., Milne, P J., van de Venter, M., Frost, C. **The Synthesis and Anticancer Activity of Selected Diketopiperazines**. *Peptides*, 29, 2008, 1305-1311.
- [14] Gong, X., Yang, X. X., Wang, D. X., **A New Route for the Synthesis of N-Substituted Diketopiperazine Derivatives**. *Chinese Chemical Letters*, 17, 4, 2006, 469-472.
- [15] Dinsmore, C. J., Beshore, D. **Recent Advances in the Synthesis of Diketopiperazines**. *Tetrahedron* 58, 2002, 3297-3312.
- [16] Silverstein, R. M., Webster, F. X. **Identificação Espectrofotométrica de Compostos Orgânicos**. LTC, 6º edição, 1998.
- [17] Farias, R. F. **Química de Coordenação: Fundamentos e Atualidades**. Editora Átomo, 1º Edição, 2005.
- [18] Lever, A. B. P. **Inorganic Eletronic Spectroscopy**. Elsevier, 2º Edição, 1984.
- [19] Malone, M. H. **The Pharmacological Evaluation of Natural Products – General and Specific Approache to Screening Ethnopharmaceuticals**. *Journal of Ethnopharmacology*, 1983, 8, 127-147.
- [20] Almeida, R. N. **Psicofarmacologia, Fundamentos Práticos**. Guanabara Koogan S. A. 2006.
- [21] Rang H. P.; Dale, M. M.; Ritter, J. M.; Flower, R. J. **Farmacologia: Doenças neurodegenerativas**. Churchill Livingstone–Elsevier, 6º Edição. 2007.
- [22] Vizi, E. S. **Role of High Affinity Receptors and Membrane Transportes in Nonsynaptic: Communication and Drug Action in the Central Nervous System**. *Pharmacological Reviews*. 2000, 52, 63-89.

CAPÍTULO 5:

*Estudo teórico e experimental da
luminescência de redes de
coordenação 3D contendo íons
 Ln^{3+}*

1. INTRODUÇÃO

1.1. PARADIGMA TEORIA X EXPERIMENTO

Inerente à sua natureza, o surgimento e o desenvolvimento das bases da Química como ciência se deu majoritariamente em função das observações experimentais. O modelo empírico de pesquisa e o método indutivo tiveram uma influência fundamental para a elaboração das bases da Química moderna como conhecemos atualmente [1,2]. Entretanto, o processo de racionalização e interpretação dos fenômenos microscópicos se tornou uma necessidade para a construção de modelos científicos sólidos capazes de explicar e prever o comportamento dos sistemas químicos.

O avanço nas técnicas experimentais permitiu a quantificação de diversas propriedades físico-químicas, contudo, em diversas áreas ainda é possível encontrar muitas barreiras para determinação de certas variáveis, como por exemplo, a estrutura de intermediários de reações químicas com velocidades elevadas. Nesse sentido, os avanços nos métodos de Química Teórica Computacional propiciaram novas ferramentas para análise e interpretação de dados experimentais, através de informações que por diversas vezes não são passíveis de ser obtidas experimentalmente, ou na previsão de propriedades diversas [3].

A literatura apresenta uma variedade de exemplos de trabalhos nesta interface, tanto no trato como na previsão resultados experimentais. Lin, por exemplo, destaca a importância dos modelos de ligações químicas mais complexas no desenvolvimento da química organometálica de metais de transição [4]. Outras áreas têm sido beneficiadas devido a esta interação tais como eletroquímica [5], química de materiais [6], compostos de coordenação [7], biologia molecular [8], entre outras.

1.1.1. Compostos com íons lantanídeos

Nosso grupo de pesquisa tem sido bem sucedido na previsão teórica das propriedades luminescentes de compostos com íons lantanídeos, em especial, complexos contendo európio e térbio. Isso permite a simulação estrutural e cálculo de propriedades espectroscópicas experimentais visando o design de dispositivos moleculares de alta luminescência [9].

Recentemente, a cooperação junto ao grupo de Química Computacional da UFS tem se mostrado bastante frutíferas em simulação de estruturas estendidas como as redes de coordenação [10,11]. Como exemplo, podemos citar a simulação estrutural de compostos isomorfos de túlio e ácido succínico obtidos experimentalmente [12]. Utilizando métodos semi-empíricos Sparkle/AM1 e Sparkle/PM3 foi possível reproduzir a rede cristalina com erros variando entre 0,7% e 1,3% na comparação com os valores experimentais dos parâmetros de cela e volume de célula unitária [12]. Resultados similares foram obtidos para succinatos de Ce^{3+} e Yb^{3+} [13].

1.2. COMPOSTOS Ln-H₂PDA

Como citado no Capítulo 4, o ácido 2,5-piperazinadiona-1,4-diacético (H₂PDA) foi sintetizado e sua estrutura determinada pela primeira vez em 2003 por Silva [14]. Entretanto, Kong e colaboradores deram início na síntese e caracterização de redes de coordenação com este ligante [15].

Atualmente, apenas as referências [15-18] reportam redes de coordenação contendo este ligante. Como supracitado, os primeiros a serem sintetizados foram os compostos $[\text{Ln}_2(\text{ox})_2(\text{PDA})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (Ln = Dy, Ho, Er e Y; ox = oxalato) [15]. Neles, cada lantanídeo está ligado a dois oxalatos no modo quelato e uma molécula de água formando uma sequência 1D $[\text{Ln}(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})]^+$. Cada íon PDA^{2-} conecta quatro clusters metálicos pelos átomos de oxigênio: dois dos grupos carboxilas e dois das carbonilas, formando uma rede 3D, sistema triclinico com grupo espacial P-1 [15]. Outro trabalho de Kong *et al* relata a síntese de redes $[\text{Ln}(\text{PDA})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})]_x\text{H}_2\text{O}$ (Ln = La, Pr, Sm, Ho e Er e x = 1, 2 e 4) [16]. Embora apresentem fórmulas mínimas

idênticas, todos apresentam estruturas distintas entre si, exceto os compostos de Ho e Er que são isoestruturais. Isto se deve aos modos de coordenação do ligante, que se diferenciam de um composto para o outro resultado da influência da contração lantanídica [16]. O esquema da Figura 5.1 abaixo retrata esquematicamente as estruturas citadas.

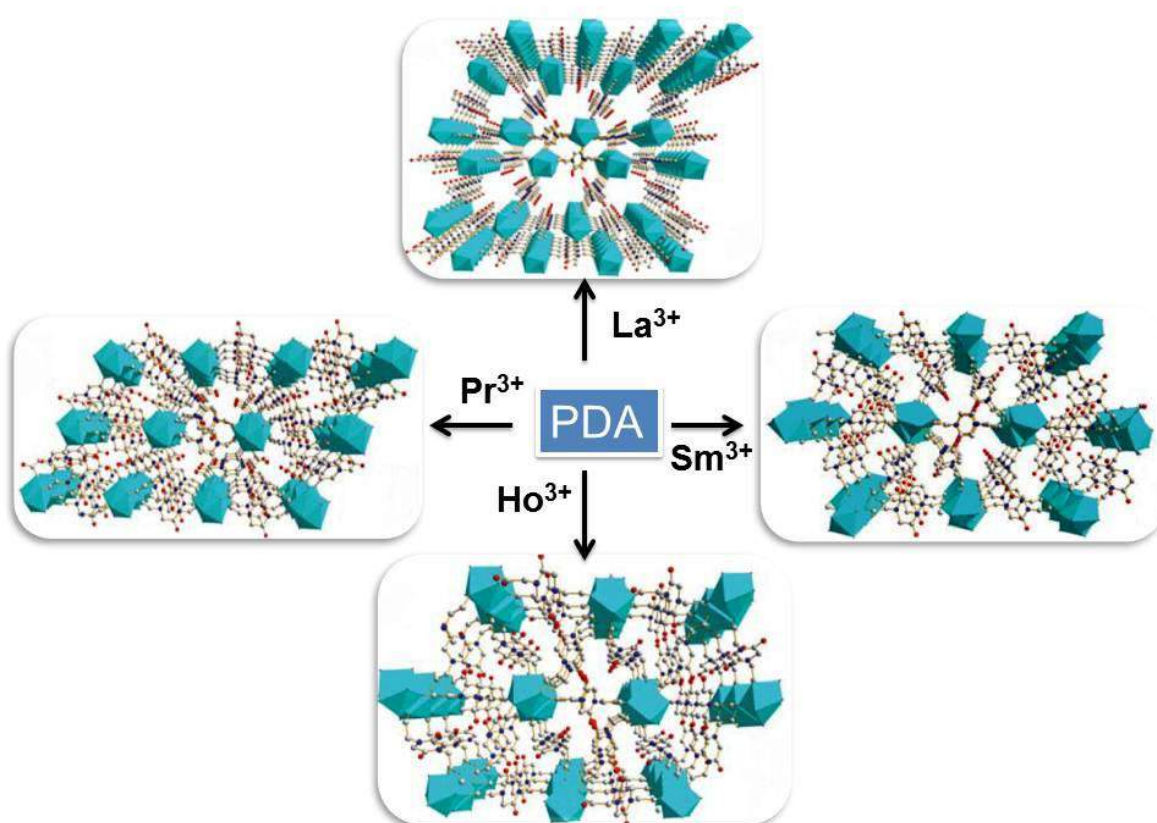


Figura 5.1: Estruturas obtidas sob as mesmas condições sintéticas para diferentes íons lantanídeos com o ácido H_2PDA .

Considerando as potencialidades ainda não exploradas deste ligante no âmbito das redes de coordenação, este capítulo se dedica a síntese e caracterização estrutural de novas redes de coordenação com o H_2PDA e íons lantanídeos. Nos resultados abaixo, adicionalmente, foram exploradas experimentalmente e computacionalmente as propriedades luminescentes destes materiais.

2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.1. SOBRE AS SÍNTESES REALIZADAS

Para os compostos Ln-PDA, foram obtidos cristais com gadolínio e európio via síntese hidrotérmica com rendimentos em torno de 50%. Compostos com outros íons lantanídeos e este ligante foram sintetizados de maneira semelhante [16]. Portanto, essa abordagem nos pareceu um bom ponto de partida para obtenção de cristais adequados. Após três dias, os cristais prismáticos incolores foram formados, sendo estes insolúveis em água e solventes comuns como etanol e DMF.

Do ponto de vista cristalográfico, os compostos são isoestruturais com fórmula mínima $[\text{Ln}(\text{PDA})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_3$ ($\text{Ln} = \text{Gd}^{3+}$ e Eu^{3+}). A literatura apresenta outro composto de samário $[\text{Ln}(\text{PDA})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_4$, contudo, com uma água de hidratação adicional [16].

2.2. CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA Ln-PDA

2.2.1. Composição Química: AE e IV

A síntese hidrotérmica assistida por forno programável foi bem sucedida para obtenção de compostos cristalinos entre o H_2PDA com os íons Eu^{3+} e Gd^{3+} . A análise elementar, como esperado, apresentou teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio compatíveis com as fórmulas mínimas $[\text{Eu}(\text{PDA})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_3$ e $[\text{Gd}(\text{PDA})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_3$. Como esperado, estes resultados são similares com compostos já relatados na literatura [16]. A Tabela 5.1 mostra os resultados experimentais CHN comparativamente com os valores calculados para as fórmulas mínimas propostas.

Tabela 5.1: Valores experimentais da análise CHN dos sistemas Ln-PDA e os valores calculados para as fórmulas propostas.

	Carbono	Hidrogênio	Nitrogênio
[Eu(PDA)_{1,5}(H₂O)](H₂O)₃	25,44%	3,53%	7,42%
Experimental	25,88%	3,42%	7,48%
[Gd(PDA)_{1,5}(H₂O)](H₂O)₃	25,20%	3,52%	7,35%
Experimental	24,61%	4,22%	7,07%

A Figura 5.2 mostra os espectros de absorção no infravermelho dos sistemas Eu-PDA e Gd-PDA. Uma vez que os espectros são idênticos, será descrito aqui apenas os sinais do composto de európio. Neste espectro, observamos as bandas do ligante, indicando que o mesmo conserva a sua estrutura molecular ao longo do processo de síntese. Na região de maior frequência, observamos a larga banda do estiramento O-H das moléculas de água centrada 3386 cm⁻¹. O intenso sinal do estiramento C=O dos ácidos apresenta três picos de energia próxima em 1656 cm⁻¹, 1641 cm⁻¹ e 1625 cm⁻¹, indicando que as carboxilas devem apresentar três modos de coordenação distintos. Este resultado está de acordo com a estrutura de monocristal obtida, uma vez que temos dois ligantes cristalograficamente distintos com dois modos de coordenação diferentes: O ligante tipo 1 com modo de coordenação oxo-quelato e tipo ponte; e o ligante tipo 2 com modo de coordenação oxo-quelato apenas (vide análise cristalográfica a seguir).

O estiramento simétrico da carboxíla (1444 cm⁻¹) também apresenta deslocamento devido à coordenação com os íons metálicos. Como esperado, o sinal referente ao estiramento simétrico da ligação C-N permanece inalterado em relação ao ligante livre com frequência vibracional em 1297 cm⁻¹. O espectro mostra ainda o estiramento assimétrico da carbonila do grupo amida em 1563 cm⁻¹, o sinal das ligações de hidrogênio intermoleculares em 958 cm⁻¹ e os sinais do grupo metileno em 2956 cm⁻¹, 2841 cm⁻¹, 1490 cm⁻¹ e 723 cm⁻¹. Todos os picos e bandas acima assinalados estão de acordo com a literatura [16,19].

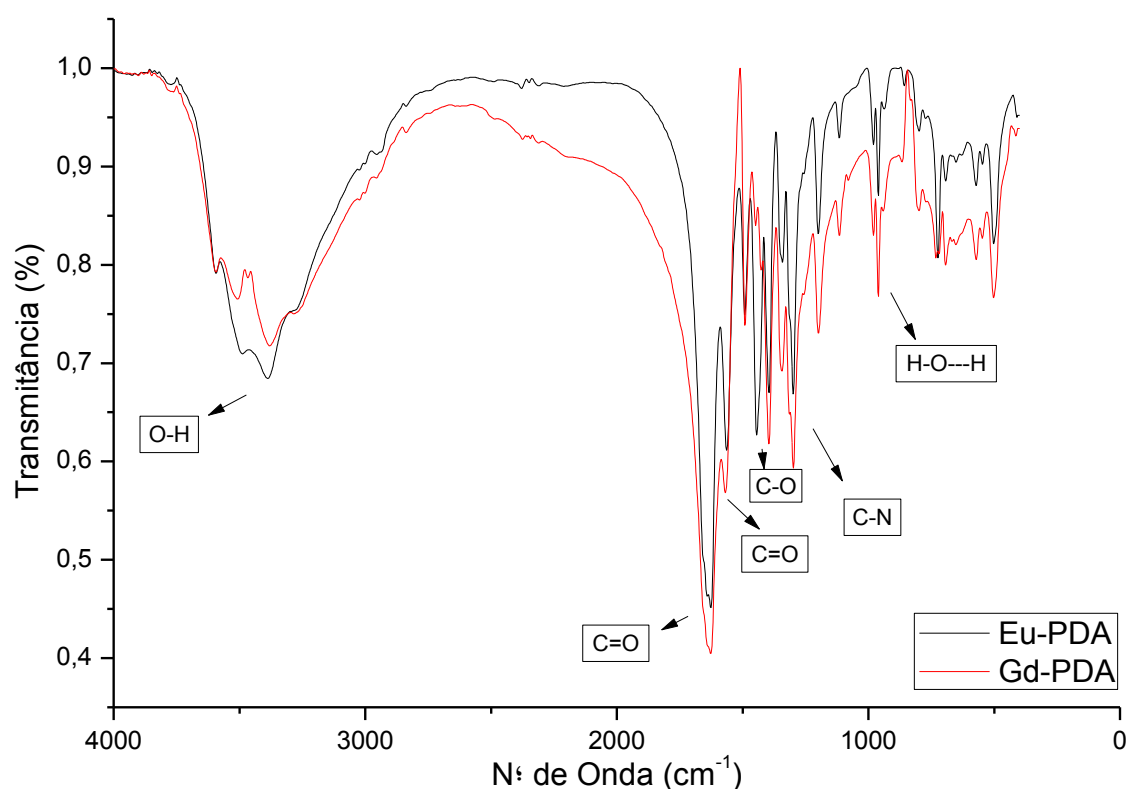


Figura 5.2: Espectro de infravermelho das redes $[\text{Eu}(\text{PDA})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_3$ (em preto) e $[\text{Gd}(\text{PDA})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_3$ (em vermelho), ambos no estado sólido a temperatura ambiente.

2.2.2. Estrutura e Morfologia: MEV, Difração de Raios-X de Monocristal e Simulação Computacional

As imagens de MEV dos compostos Eu-PDA e Gd-PDA (Figura 5.3 (a) e (b)) mostram que eles são monocristalinos com hábitos aproximadamente hexagonal e tamanhos na escala de centenas de micrômetros. Observamos defeitos inerentes aos processos de cristalização e partículas menores na superfície cristalina, possivelmente impurezas dos reagentes de partida.

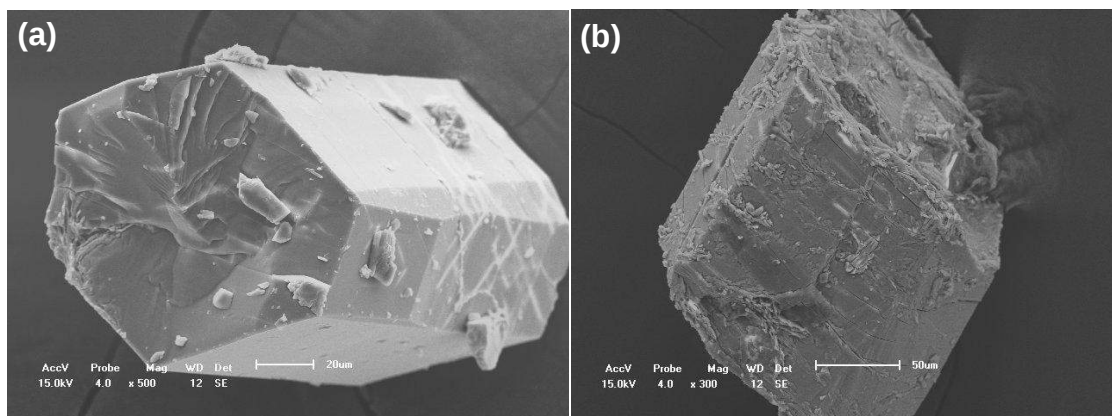


Figura 5.3: Imagem de microscopia eletrônica de varredura de um monocristal do composto (a) $[\text{Gd}(\text{PDA})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_3$ e (b) $[\text{Eu}(\text{PDA})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_3$.

O método hidrotérmico foi utilizado para a produção de cristais adequados para a determinação estrutural. Os produtos obtidos são isoestruturais em estado sólido e apresentaram a mesma estrutura do composto $[\text{Sm}(\text{PDA})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_4$. [16], com igual número de moléculas de água coordenadas. Ambos cristalizam no sistema monoclinico $P2_1/c$ com a fórmula química geral $[\text{Ln}(\text{PDA})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_3$ ($\text{Ln} = \text{Gd}^{3+}$ e Eu^{3+}). A Tabela 5.2 mostra os parâmetros experimentais das estruturas.

Nas estruturas, existe apenas um íon lantanídeo cristalograficamente independente. No Gd-PDA a distância entre dois cátions adjacentes para Gd-Gd é 4,053 Å e 4,209 Å, enquanto no Eu-PDA, os íons európios mais próximos estão a uma distância de 4,064 Å e 4,224 Å. Cada íon lantanídeo é nona- coordenado por um átomo de oxigênio de uma molécula de água e oito átomos de oxigênio de seis moléculas do ligante (quatro no modo de coordenação quelato e dois monodentado) gerando uma geometria trigonal prismática. Assim, cada íon lantanídeo se liga a nove átomos de oxigênio com ângulos de ligação variando entre 50,48° a 150,78° no Gd-PDA e 50,41° a 150,83° no Eu-PDA, consistente com esta geometria. A distância de ligação Ln-O está entre 2,346 Å e 2,655 Å para o composto de gadolínio e entre 2,358 Å e 2,663 Å para a rede contendo európio, similares aos comprimentos de ligação de outros compostos de lantanídeos com H_2PDA [15-17]. A Figura 5.4 mostra o poliedro de coordenação e o ambiente químico do Gd^{3+} e a Tabela 5.3 apresenta os principais comprimentos de ligação e ângulos de ligação.

Tabela 5.2: Parâmetros experimentais de difração de raios-X de monocristal do Gd-PDA e do Eu-PDA

	Gd-PDA	Eu-PDA
Fórmula química	$C_{12}H_{20}O_{13}N_3Gd$	$C_{12}H_{20}O_{13}N_3Eu$
M (g mol⁻¹)	571,56	566,27
Sistema cristalino	Monoclinic	Monoclinic
Grupo especial	$P2_1/n$	$P2_1/n$
Célula unitária a (Å)	7,719(1)	7,742(2)
b (Å)	19,575(3)	19,578(4)
c (Å)	12,369(2)	12,383(2)
β	96,588(1)	96,513(1)
V (Å³)	1856,68(5)	1864,80(7)
Tamanho do cristal (mm)	0,140 x 0,160 x 0,210	0,090 x 0,150 x 0,220
Z	4	4
D_c /g cm⁻³	2,045	2,017
	$-9 \leq h \leq 9$	$-9 \leq h \leq 9$
Index ranges	$-21 \leq k \leq 24$	$-22 \leq k \leq 24$
	$-15 \leq l \leq 15$	$-15 \leq l \leq 15$
Coeficiente de absorção (mm⁻¹)	3,648	3,439
Correção de absorção	multi-scan	multi-scan
Reflexões medidas	20975	19138
Reflexões independentes/R_{int}	3812 / 0,0418	3822 / 0,0652
Parâmetros Refinados	263	263
R1 (F) / wR2 (F²) (I > 2σ(I))	0,0273 / 0,0574	0,0375 / 0,0731
Goof	1,041	1,045

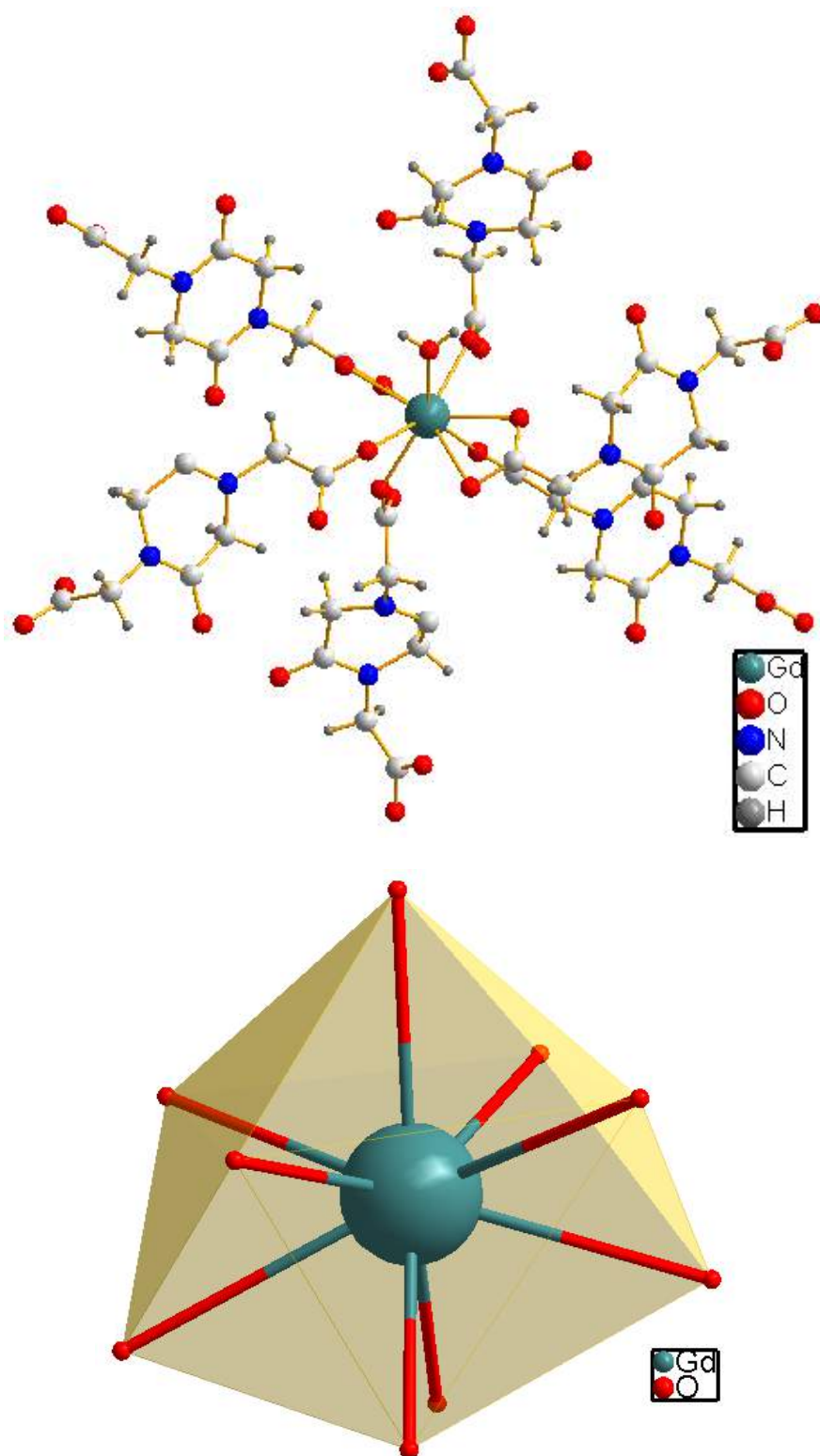


Figura 5.4: Ambiente químico (acima) e poliedro de coordenação (abaixo) do íon gadolínio no Gd-PDA.

Tabela 5.3: Principais ângulos (°) e distâncias de ligação (Å) das redes de coordenação Gd-PDA e Eu-PDA

[Gd(PDA)_{1,5}(H₂O)](H₂O)₃	[Eu(PDA)_{1,5}(H₂O)](H₂O)₃
Gd1-Gd1 ⁱ = 4,209(4)	Eu1-Eu1 ⁱ = 4,224(5)
Gd1-Gd1 ⁱⁱ = 4,053(4)	Eu1-Eu1 ⁱⁱ = 4,064(5)
Gd1-O1 = 2,346(3)	Eu1-O1 = 2,365(4)
Gd1-O2 ⁱⁱ = 2,380(3)	Eu1-O2 = 2,389(4)
Gd1-O5 ⁱ = 2,472(3)	Eu1-O5 ⁱ = 2,481(4)
Gd1-O6 = 2,472(3)	Eu1-O6 = 2,471(4)
Gd1-O6 ⁱ = 2,552(3)	Eu1-O6 ⁱ = 2,567(4)
Gd1-O7 = 2,459(3)	Eu1-O7 = 2,663(4)
Gd1-O8 = 2,655(3)	Eu1-O7 ⁱⁱ = 2,358(4)
Gd1-O8 ⁱⁱ = 2,349(3)	Eu1-O8 = 2,467(4)
Gd1-O10 = 2,380(3)	Eu1-O10 = 2,365(4)
Gd1-O6-Gd1 ⁱ = 113,81(1)	Eu1-O6-Eu1 ⁱ = 113,94(1)
Gd1 ⁱⁱ -O8-Gd1 = 108,02(1)	Eu1 ⁱⁱ -O7-Eu1 = 107,93(1)
O7-Gd1-O8 = 50,48(9)	O7-Eu1-O8 = 50,41(1)
O1-Gd1-O6 ⁱ = 83,01(1)	O1-Eu1-O6 ⁱ = 82,91(1)
O10-Gd1-O6 ⁱ = 86,19(9)	O10-Eu1-O6 = 75,12(1)
O10-Gd1-O8 = 115,96(1)	O10-Eu1-O8 = 77,14(1)
O6-Gd1-O8 = 117,41(9)	O6 ⁱ -Eu1-O8 = 143,60(1)
O6 ⁱ -Gd1-O8 = 150,78(9)	O6 ⁱ -Eu1-O7 = 150,83(1)

Operações de Simetria: ⁱ -x+1, -y+1, -z+1; ⁱⁱ -x+2, -y+1, -z+1.

Em ambos os compostos, existem dois ânions cristalograficamente equivalentes e cada deles está ligado a quatro cátions metálicos através do oxigênio dos grupos carboxilas. Não foi observada a coordenação com os íons metálicos através dos grupos carbonila. O tipo de ânion 1 (Figura 5.5a) apresenta um modo de coordenação oxo-quelato e bidentado tipo ponte e os átomos do anel têm ângulo de torção de 31,3° (N1-C3-C4-N2) no Gd-PDA e no Eu-PDA. O tipo 2 (Figura 5.5b) tem apenas o modo de coordenação oxo-quelato e o ângulo de torção (N3-C11-C12-N3) é 5,77° para ambos os compostos, perto do que o ângulo encontrado na ligante livre.

Estes valores são comparáveis com o ângulo de torção no composto de samário na literatura [16].

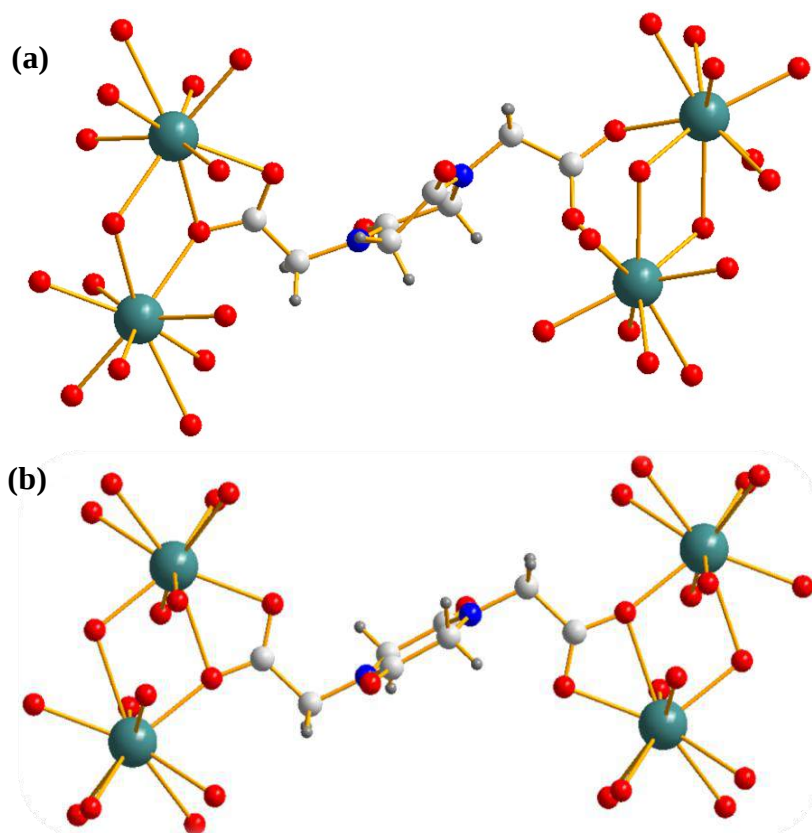


Figura 5.5: Modos de coordenação dos ânions PDA^{2-} encontrados nos compostos.

No Gd-PDA, os íons Gd^{3+} adjacentes estão ligados por duas pontes oxo (um de cada PDA do tipo 2) e os ânions tipo 2 conectam quatro cátions, formando uma cadeia 1D ao longo de eixo c . Estas cadeias unidimensionais são ligadas por ânions do tipo 1 gerando uma rede em 2D no plano bc (Figura 5.6), e estes planos são ligados por pontes oxo entre os cátions, resultando na estrutura 3D final, mostrado na Figura 5.7. As moléculas de água encontram-se nos canais, interagindo com a estrutura por meio das ligações de hidrogênio, contudo, essas interações não são determinantes para a formação de cristais. Uma vez que eles são isoestruturais, a descrição do composto que contém európio é similar.

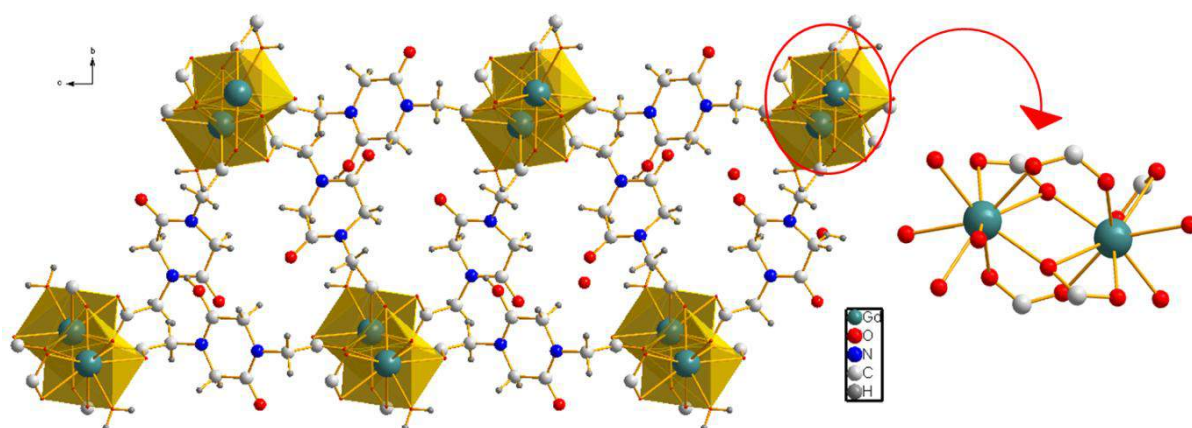


Figura 5.6: Estrutura 2D do composto Gd-PDA na perspectiva do plano *bc*.

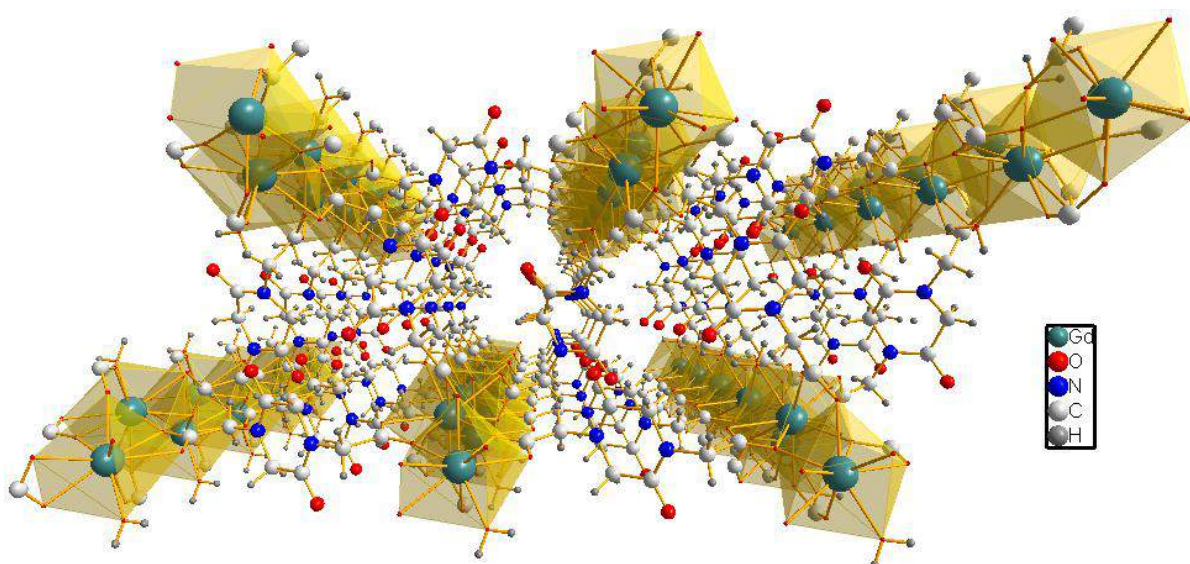


Figura 5.7: Empacotamento cristalino final do composto Gd-PDA (águas de hidratação foram omitidas para melhor visualização).

Foram realizadas cálculos semi-empíricos de otimização de geometria usando a estrutura de samário da literatura como arquivo de entrada, substituindo apenas os íons Sm^{3+} por íons Eu^{3+} . Para este fim, foram utilizados os métodos Sparkle/AM1 [20], Sparkle/PM3 [21] e Sparkle/PM6 [22] a fim de reproduzir os resultados obtidos na análise de raios-X de monocristal. A estrutura obtida com os modelos Sparkle/AM1 e PM6 apresentaram baixo nível de concordância com o resultado experimental. No outro lado, o padrão de difração de pó simulado da estrutura obtida pelo método Sparkle/PM3 mostra uma concordância excelente em termos de posições de pico, contudo, ligeiramente deslocado para valores de 2θ

mais elevados (Figura 5.8). Os valores de parâmetros de células unitárias em comparação com os dados experimentais são fornecidos na Tabela 5.4 e os valores das distâncias de ligação do poliedro de coordenação estão mostrados na Tabela A1 do Anexo 2.

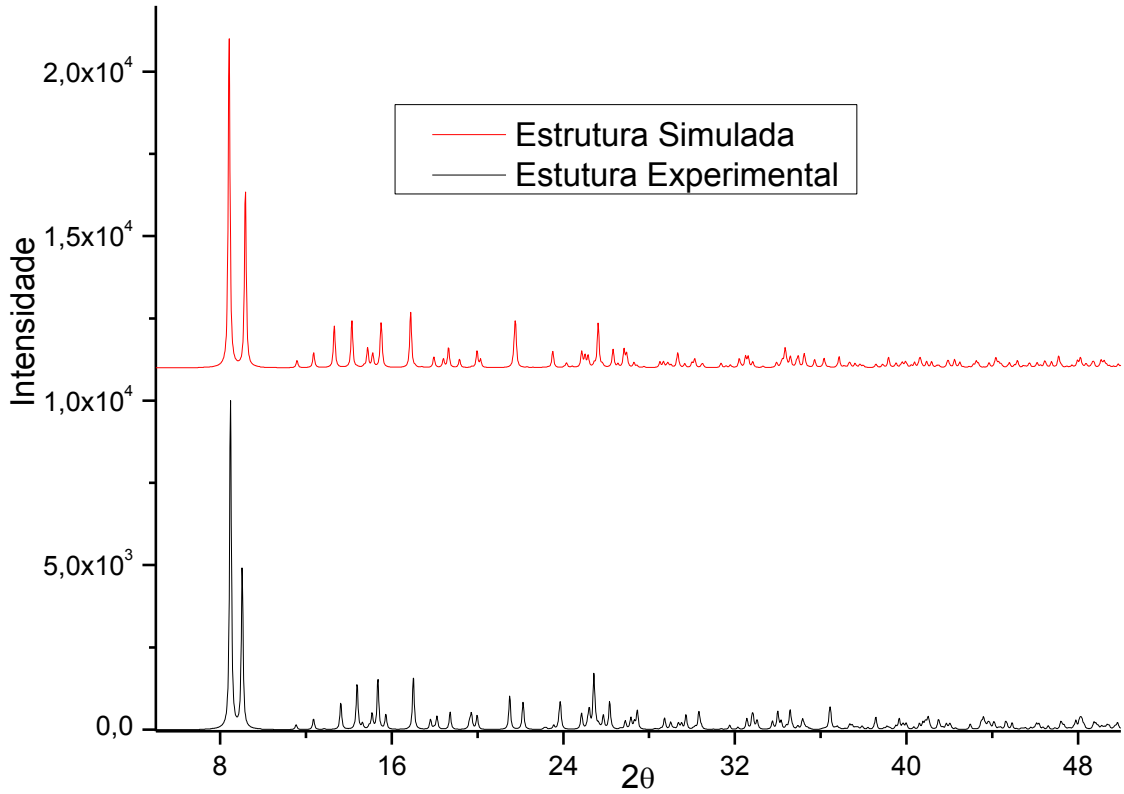


Figura 5.8: Padrões de difração de pó do Eu-PDA obtidos da estrutura de monocristal (em vermelho) e da estrutura simulada usando o método Sparkle/PM3 (em preto)

Tabela 5.4: Parâmetros de cela experimentais e simulados.

	a	b	c	β
Teórico	7.8028	19.2619	12.6700	98.975
Experimental	7.7416	19.5781	12.3835	96.513

2.2.3. Propriedades Físico-Químicas: TGA e Luminescência

As curvas termogravimétricas dos sistemas Ln-PDA estão mostradas nas Figuras 5.9 e 5.10. Ambos são similares entre si, novamente apresentando as etapas de decomposição tipicamente encontradas em redes de coordenação (perda de água, decomposição do ligante, formação do óxido metálico). Na rede Eu-PDA, as águas presentes na estrutura são evidenciadas nos dois primeiros eventos sendo, novamente, o primeiro correspondendo a moléculas de hidratação e o segundo as águas diretamente ligadas aos centros metálicos, somando um total de 12,7% de perda de massa (13,8% calculado). A degradação das cadeias carbônicas do ligante inicia-se em 190°C consistindo em três eventos findando 730 °C com uma perda de massa total de 57,4% (56,2% calculado). Por fim, a partir dessa temperatura, ocorre a formação do óxido de európio, que corresponde aos 28,80% de massa restante (31,9% calculado).

Como citado acima, a rede de coordenação Gd-PDA segue o mesmo mecanismo de decomposição. Na Figura 5.9, observamos até 190 °C a perda de água de hidratação e coordenação somando um total de 14,9% de massa (12,6% calculado). A perda do ligante se dá em quatro etapas. Nesse processo, ocorre uma perda de massa equivalente a 56,2% (55,7% calculado) com a conseqüente formação do óxido metálico com 28,9% da massa total (31,7% calculado).

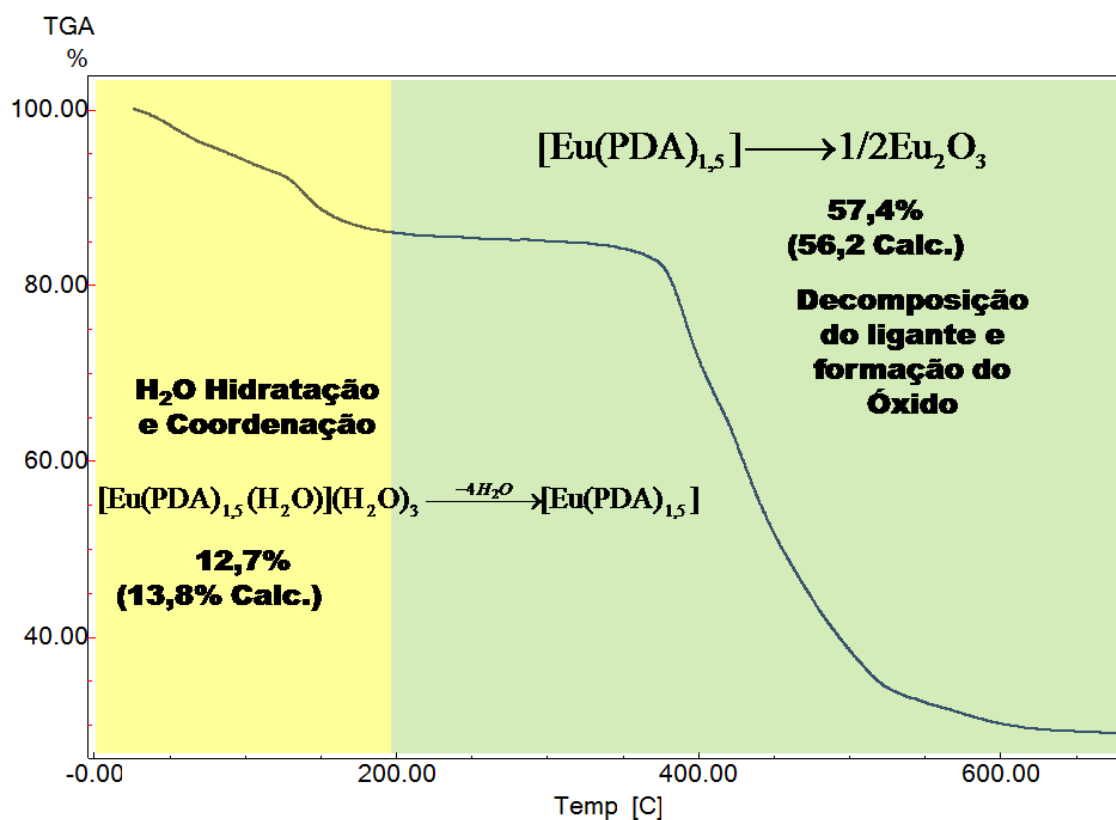


Figura 5.9: Curvas TGA do $[\text{Eu}(\text{PDA})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_3$ em atmosfera de N_2 .

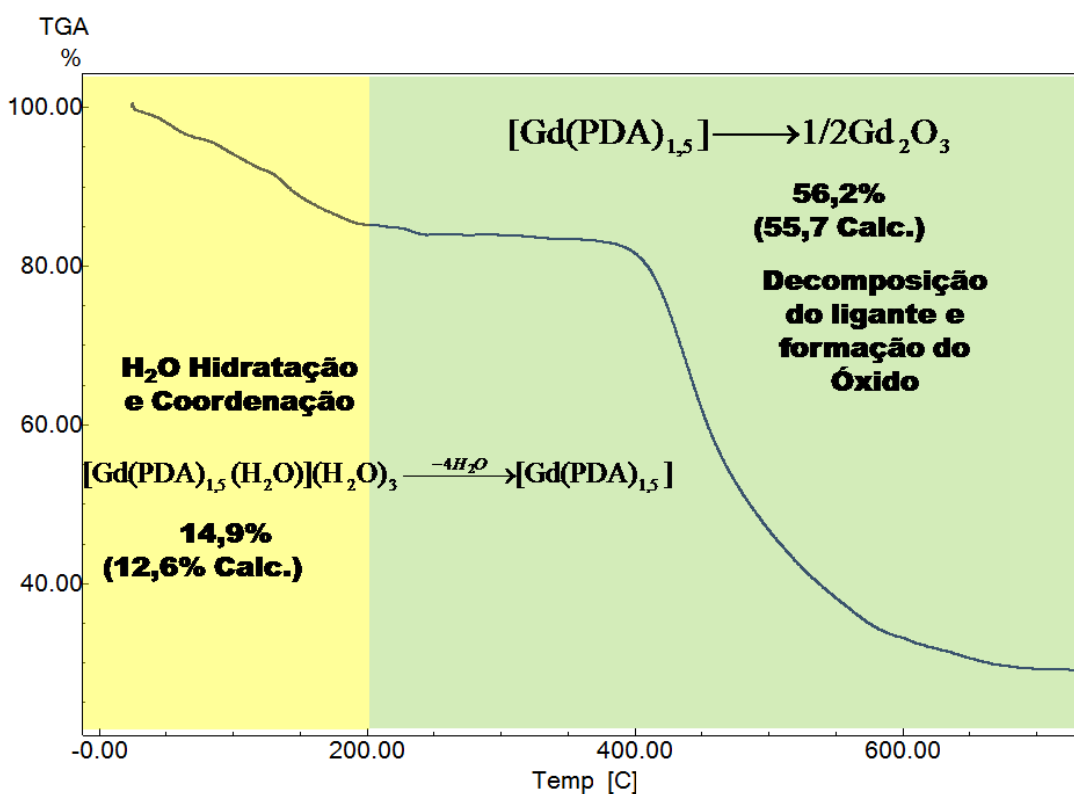


Figura 5.10: Curvas TGA do $[\text{Gd}(\text{PDA})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_3$ em atmosfera de N_2 .

Foram investigadas as propriedades luminescentes do Eu-PDA e do Gd-PDA no estado sólido à temperatura ambiente. O espectro de excitação da rede de coordenação contendo gadolínio (Figura 5.11, em vermelho) mostra um pico de intensidade a 385 nm correspondente a uma energia de 26.000 cm^{-1} , relacionado com o nível tripleto excitado do H₂PDA, uma vez que o íon Gd³⁺ não apresenta emissão no visível. No espectro de emissão (Figura 5.11 em azul), foi observada uma banda larga centrada a 479 nm, deslocada de 70 nm em comparação do ligante livre (Figura A1 no anexo 2).

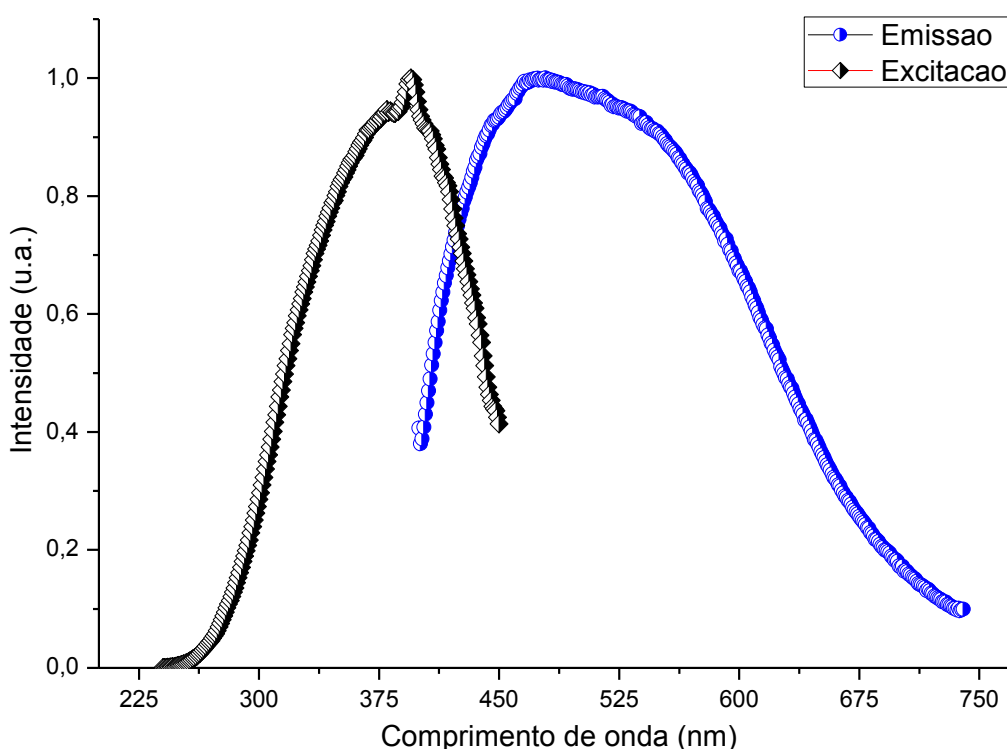


Figura 5.11: Espectro de excitação e emissão da rede de coordenação Gd-PDA.

Uma vez que o ligante H₂PDA não têm bons grupos cromóforos na sua estrutura, para o polímero de coordenação com o európio, os processos de excitação e de emissão estavam centrados nos íons lantanídeos. No espectro de excitação (Figura 5.12), foi observada a característica de transição intra-f típicas dos íons európio trivalentes, sendo o pico mais intenso localizado a 395 nm, correspondente à transição $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ [20-22]. Transições relacionadas com transferências de cargas não foram observadas. A Figura 5.13 apresenta o diagrama dos níveis experimentais do íon európio assinalados no espectro de excitação.

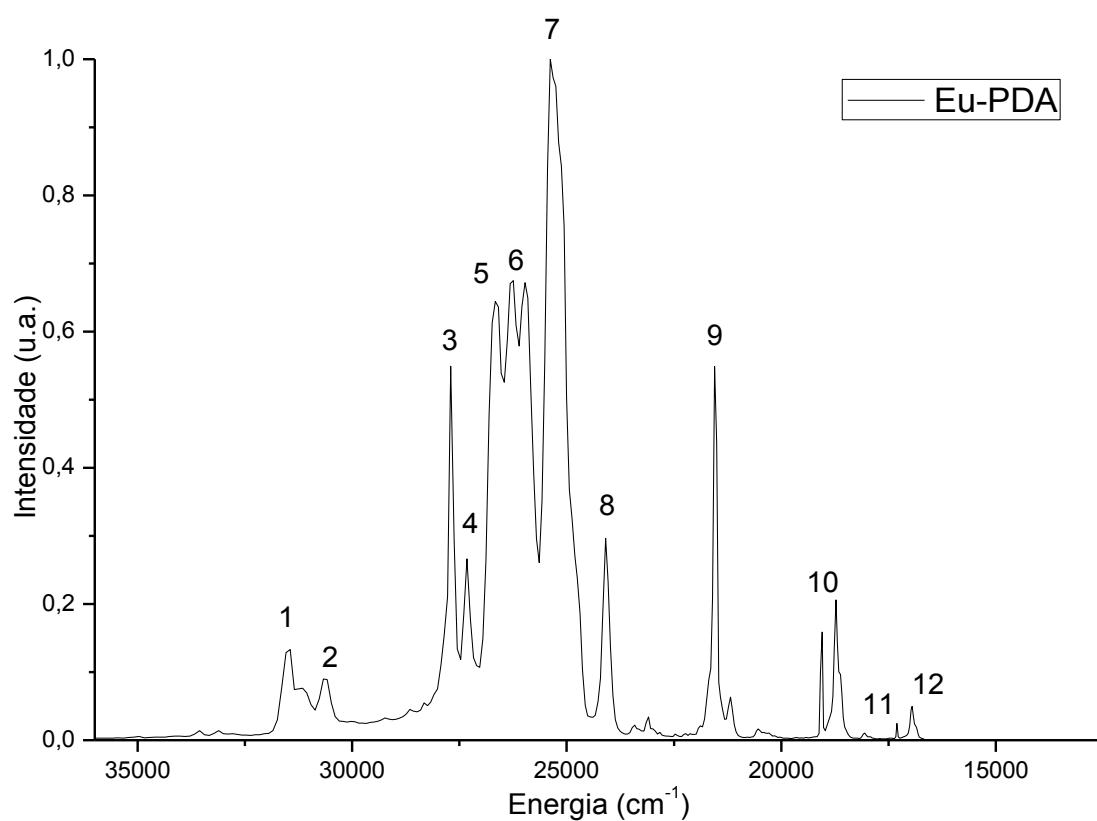


Figura 5.12: Espectro de excitação da rede Eu-PDA no estado sólido a temperatura ambiente (monitorado em 619 nm).

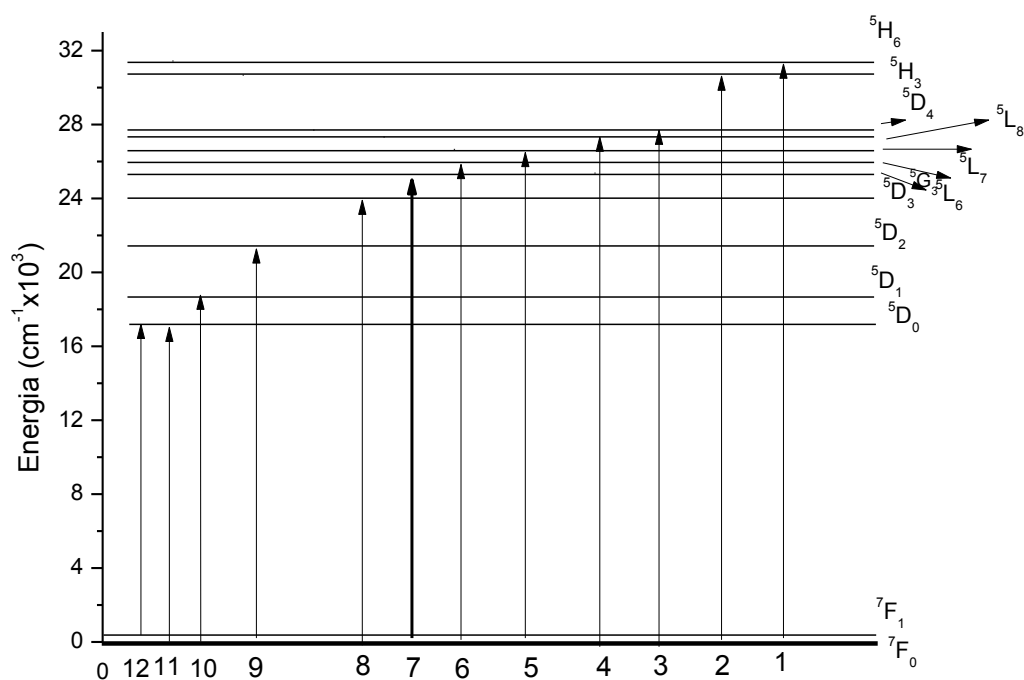


Figura 5.13: Níveis de energia experimentais e transições eletrônicas do espectro de excitação da rede Eu-PDA.

O composto Eu-PDA foi excitado a 395 nm, e o espectro de emissão está apresentado na Figura 5.14. Foram observadas as transições típicas do Eu^{3+} $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0-4$). A presença da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ indica que os íons Eu^{3+} devem estar num ambiente de baixa simetria [23]. O espectro mostra o pico mais intenso em 619 nm, relacionado com a transição de dipolo elétrico $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. Esta transição é característica da emissão vermelha em compostos de európio e também sugere que o sítio de coordenação ocupado pelos cátions deve ter simetria local sem centro de inversão [24], em boa concordância com os dados cristalográficos.

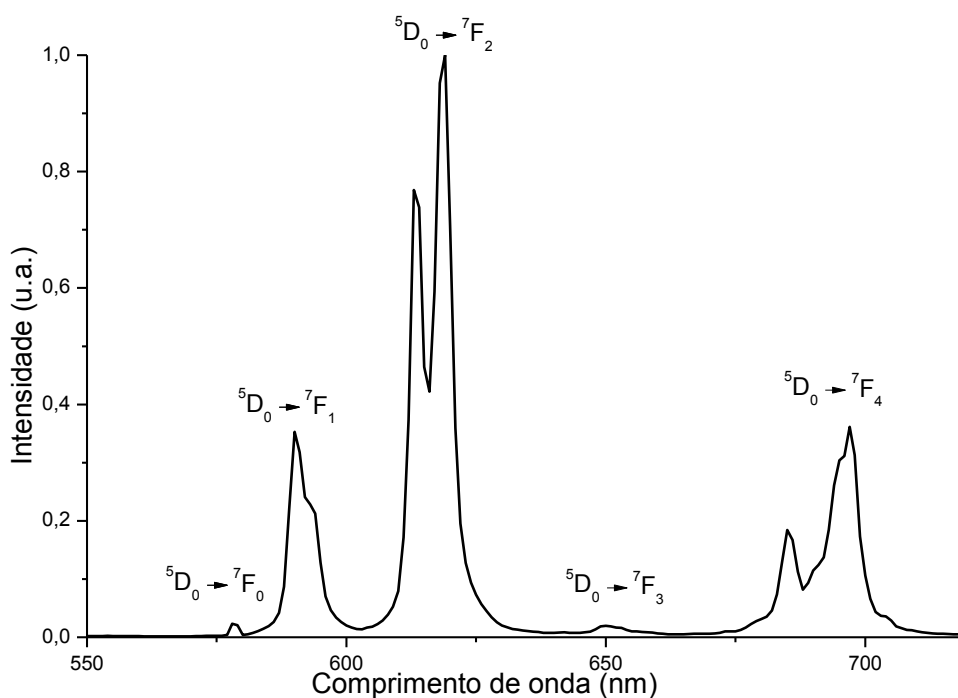


Figura 5.14: Espectro de emissão (excitado em 395 nm) da rede Eu-PDA no estado sólido a temperatura ambiente destacando as transições eletrônicas características do íon Eu^{3+} .

Os parâmetros de intensidade das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ (Ω_2 e Ω_4), as taxas de decaimento radiativo (A_{rad}) e não radiativo (A_{nrad}), valores de eficiência quântica (η) e tempo de vida experimentais estão listados na Tabela 5.5. Os valores foram calculados segundo a teoria de Judd-Ofelt tendo como referência a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, visto que a mesma segue o mecanismo de dipolo magnético, e, portanto é independente do ambiente químico do lantanídeo [25]. Os mesmos parâmetros foram obtidos através de cálculos teóricos [26], a partir da estrutura simulada pelo método Sparkle/PM3 e também estão mostrados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5: Parâmetros de intensidade, taxas de decaimento, eficiência quântica e tempos de vida da rede Eu-PDA experimentais e calculados.

[Eu(PDA) _{1,5} (H ₂ O) ₄]	Parâmetros de Intensidade (10 ⁻²⁰ cm ²)			T (ms)	A _{rad} (s ⁻¹)	A _{nrad} (s ⁻¹)	η (%)
	Ω ₂	Ω ₄	Ω ₆				
Experimental	6,15	7,25	---	0,68	340,9	1129,7	23,2
Teórico	6,22	7,18	0,25	---	347,0	1123,7	23,6

Analisando os dados da tabela 5.4, observamos uma excelente correlação entre os valores teóricos e experimentais. Os valores de Ω₂ e η estão em concordância com a baixa intensidade de luminescência do composto Eu-PDA em comparação com compostos contendo ligantes tipo β-dicetonas [9], contudo, comparáveis a outros compostos contendo ligantes sem grupos cromóforos [27]. O valor elevado de Ω₄ sugere alto grau de rigidez no sistema, o que é consistente com o fato de que no sistema existem dois átomos de oxigênio coordenados a dois centros metálicos. Adicionalmente, observam-se dois ligantes conectados ao mesmo centro metálico.

As taxas de decaimento mostram que a rede apresenta bons canais de decaimento não radiativo. Essas observações experimentais são esperadas visto que, a rede Eu-PDA apresenta uma moléculas de água diretamente ligadas aos íons Eu³⁺ e os estiramentos O-H funcionam como bons supressores de luminescência [24,25]. Este valor tem impacto direto na eficiência quântica do composto.

A ordem de grandeza do tempo de vida confirma que a emissão de luz do composto se dá pelo mecanismo de fluorescência. Além disso, a não-ressonância entre o nível de tripleto do ligante e os estados excitados do íon európio (níveis ⁵D₁ e ⁵D₀) resulta em baixas taxas de transferência de energia. Como pode ser visto na Figura 5.15, o canal mais eficiente para o processo de transferência de energia intramolecular envolve o estado tripleto do ligante e ⁵D₄ excitado do íon, o que significa que o processo é regulado pelo mecanismo multipolar. Finalmente, o valor elevado da distância entre o receptor e os estados doadores no processo de

transferência de energia (cerca de 8 Å), contribui para as taxas de transferência de baixa energia.

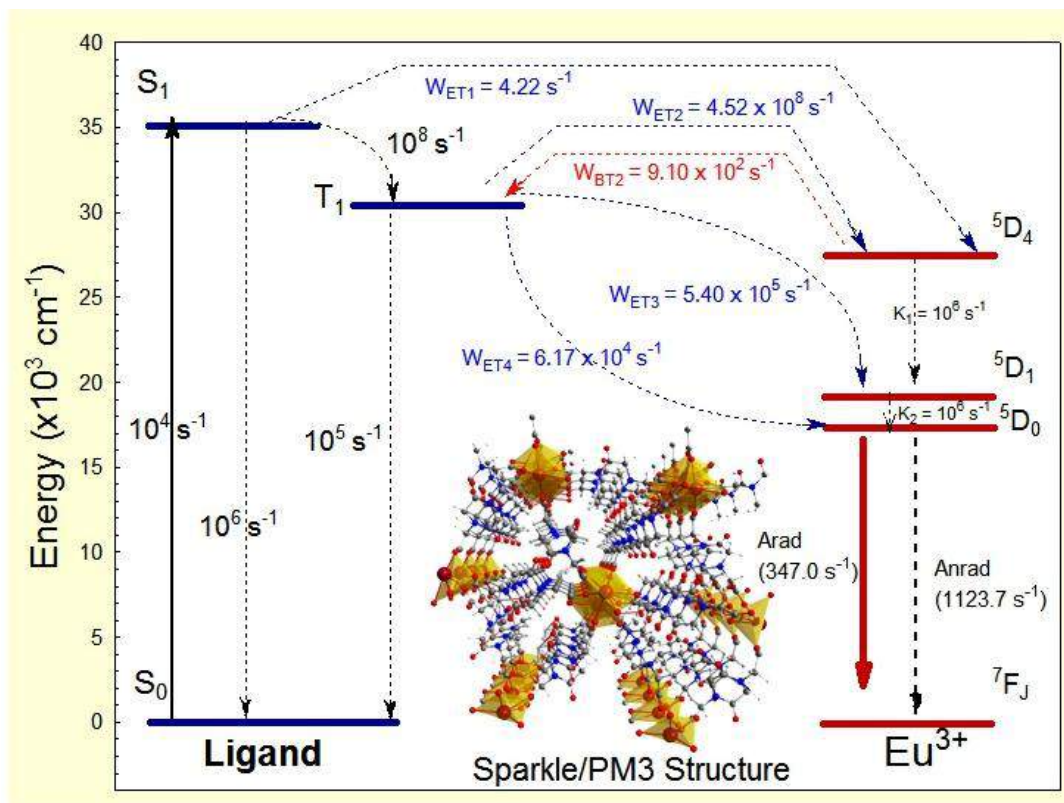


Figura 5.15: Diagrama dos níveis de energia do composto Eu-PDA mostrando os canais mais prováveis do processo de transferência de energia intramolecular.

3. CONCLUSÕES PARCIAIS

Ao final, concluímos que o método hidrotermal se mostrou eficiente na obtenção de cristais na reação entre o ligante H₂PDA e íons lantanídeos, resultando em duas redes de coordenação: Eu-PDA e Gd-PDA. Os compostos cristalizaram no sistema monoclinico $P2_1/c$ com fórmula $[\text{Eu}(\text{PDA})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_3$ e $[\text{Gd}(\text{PDA})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_3$ sendo isoestruturais à rede de samário já relatada na literatura. As redes de coordenação foram caracterizadas, sendo os resultados concordantes com a estrutura cristalina encontrada. Os espectros de infravermelho indicam a interação efetiva dos ligantes com os centros metálicos em todas as estruturas e os dados de análise elementar são consistentes com os resultados da análise térmica.

Técnicas computacionais e experimentais foram utilizadas para estudar as propriedades luminescentes dos materiais, sendo estas de acordo com os esperados para o campo ligante dos íons lantanídeos. O método Sparkle/PM3 se mostrou eficaz para simulação da estrutura de monocristal da rede contendo európio. Usando este método foi possível calcular os parâmetros de intensidade, bem como as taxas de decaimento radiativo e eficiência quântica da rede Eu-PDA. Mais uma vez, os resultados estiveram em boa concordância com os dados experimentais.

REFERÊNCIAS

- [1] Matsumoto, F. M. ***Empirismo Indutivista***. Disponível em http://www.quimica.ufpr.br/fmatsumo/CQ155_EmpirismoIndutivista.pdf acessado em 11/2013.
- [2] Oki, M. C. M. ***A História da Química Possibilitando o Conhecimento da Natureza da Ciência e Uma Abordagem Contextualizada de Conceitos Químicos: Um Estudo de Caso numa Disciplina do Curso de Química da UFBA***. Tese de Doutorado, UFBA, 2006.
- [3] Morgon, N. H. ***Computação em Química Teórica: Informações e Técnicas***. Química Nova, 24, 2001, 676-682.
- [4] Lin, Z. ***Interplay Between Theory and Experiment: Computational Organometallic and Transition Metal Chemistry***. Accounts of Chemical Research, 43, 2010, 602-611.
- [5] Eddy, N. O., Ebenso, E. E., Ibok, U. J., Akpan, E. E. ***Experimental and Computational Chemistry Studies on the Inhibition of the Corrosion of Mild Steel in H₂SO₄ by (2s,5s,6r)-6-(2-(aminomethyl)-5-(3-(2-chlorophenyl)isoxazol-5-yl)benzamido)-3-3-dimethyl-7-oxo-thia-1-azabicyclo[3.2.0]heptanes-2-carboxylic acid***. International Journal of Electrochemical Science, 6, 2011, 4296-4315.
- [6] Gerber, I., Oubenali, M., Bacsá, R., Durand, J., Gonçalves, A., Pereira, M. F. R., Jolibois, F., Perrin, L., Poteau, R., Serp, P. ***Theoretical and Experimental Studies on the Carbon-Nanotube Surface Oxidation by Nitric Acid: Interplay Between Funcionalization and Vacancy Enlargement***. Chemistry – A European Journal, 17, 2011, 11467-11477.
- [7] Maganas, D., Grigoropoulos, A., Stanilandi, S. S., Chatziefthimiou, S. D., Harris, A., Robertson, N., Kyritsis, P., Neese, F. ***Tetrahedral and Square Planar Ni[(SPR₂)₂N]₂ complexes, R= Ph & ⁱPr Revised: Experimental and Theoretical Analysis of Interconversion Pathways, Structural Preferences and Spin Delocalization***. Inorgânica Chemistry, 49, 2010, 5079-5093.
- [8] Buyong, M., Nussinov, R. ***From Computational Quantum Chemistry to Computational Biology: Experiments and Computations are (Full) Partners***. Physical Biology, 1, 2004, 23-26.

- [9] de Sá, G. F., Malta, O. L., de Mello Donegá, C., Simas, A. M., Longo, R. L., Santa-Cruz, P. A., da Silva Jr, E. F. ***Spectroscopic Properties and Design of Highly Luminescent Lanthanide Coordination Complexes.*** Coordination Chemistry Reviews, 196, 2000, 165-195.
- [10] Rodrigues, M. O., da Costa Júnior, N. B., de Simone, C. A., Araújo, A. A. S., Brito-Silva, A. M.; Paz, F. A. A., de Mesquita, M. E., Alves Jr, S., Freire, R. O. ***Theoretical and Experimental Studies of the Photoluminescent Properties of the Coordination Polymer [Eu(DPA)(HDPa)(H₂O)₂]4H₂O.*** Journal of Physical Chemistry B, 112, 2008, 4204-4212.
- [11] Rodrigues, M. O., Paz, F. A. A., Freire, R. O., de Sá, G. F., Galembeck, A., Montenegro, M. C. B. S. M., Araújo, A. N., Alves Jr, S. ***Modeling, Structural, and Spectroscopic Studies of Lanthanide-Organic Frameworks.*** Journal of Physical Chemistry B, 113, 2009, 12181-12188.
- [12] de Oliveira, C. A. F., da Silva, F. F., Malvestiti, I., Malta, V. R. S., Dutra, J. D. L., da Costa Jr, N. B., Freire, R. O., Alves Jr, S. ***Effect of Temperature on Formation of Two New Lanthanide Metal-Organic Frameworks: Synthesis, Characterization and Theoretical Studies of Tm(III)-Succinate.*** Journal of Solid State Chemistry, 197, 2013, 7-13.
- [13] de Oliveira, C. A. F., da Silva, F. F., Malvestiti, I., Malta, V. R. S., Dutra, J. D. L., da Costa Jr, N. B., Freire, R. O., Alves Jr, S. ***Synthesis, Characterization, Luminescent Properties and Theoretical Study of Two New Coordination Polymers Containing Lanthanide [Ce(III) or Yb(III)] and Succinate Ions.*** Journal of Molecular Structure, 1041, 2013, 61-67.
- [14] Silva, M. R., Beja, A. M., Paixão, J. A., Sobral, A. J. F. N., Cabral, L. M. L., Gonsalves, A. M. d'A. ***R₄⁴(30) Rectangular Rings in 2,5-Dioxo-piperazine-1,4-diacetic Acid.*** Acta Crystallographica, C59, 2003, o562-o563.
- [15] Kong, X-J., Zhuang, G-L., Ren, Y-P., Long, L-S., Huang, R-B., Zheng, L-S. ***In situ cyclodehydration of Iminodiacetic Acid into 2,5-Diketopiperazine-1,4-Diacetate in Lanthanide-Based Coordination Polymers.*** Dalton Transactions, 2009, 1707-1709.

- [16] Zhuang, G-Lin, Kong, X-J., Long, L-S., Huang, R-B., Zheng, L-S. ***Effect of Lanthanide Contraction on Crystal Structure of Lanthanide Coordination Polymers with 2,5-Piperazinedione-1,4-diacetic Acid***. Crystal Engineering Communications, 12, 2010, 2691-2694.
- [17] Chen, W. X., Liu, Q-P., Zhuang, G-L., Zhou, S-J. ***A Novel LaIII-Based Metal-Organic Framework (MOF) with a New Topology: Poly[diuquabis(μ_5 -2,5-dioxopiperazine-1,4-diacetato)(μ_2 -oxalato)dilanthanum(III)]***. Acta Crystallographica , 69, 2013, 5-7.
- [18] Chen, W-L, Chen W-X, Zhuang, G-L., Zheng, J., Tan, L., Xing, Z. Wang, J-G. ***The Effect of Earth Metal Ion on the Property of Peptide-Based Metal-Organic Frameworks***. Crystal Engineering Communications, 15, 2013, 5545-5551.
- [19] Silverstein, R. M., Webster, F. X. ***Identificação Espectrofotométrica de Compostos Orgânicos***. LTC, 6° edição, 1998.
- [20] Li, Y-C., Chang, Y-H., Lin, Y-F., Chang, Y-S., Lin, Y-J. ***Synthesis and Luminescent Properties of Ln^{3+} (Eu^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+})-Doped Lanthanum Aluminum Germanate $\text{LaAlGe}_2\text{O}_7$ Phosphors***. Journal of Alloyos and Compounds, 439, 2007, 367-375.
- [21] Zhu, Q., Li, J-G., Zhi, C., Li, X., Sun, X., Sakka, Y., Golberg, D., Bando, Y. ***Layered Rare-Earth Hydroxides (LRHs) of $(\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x)_2(\text{OH})_5\text{NO}_3\text{nH}_2\text{O}$ ($x=0-1$): Structural Variations by Eu^{3+} Doping, Phase Conversion to Oxides, and the Correlation of Photoluminescence Behaviors***. Chemistry of Materials, 22, 2010, 4204-4213.
- [22] Zhang, X., Wang, J., Guo, K., Chen, H., Yang, X., Zhao, J. ***Synthesis and Luminescence Properties of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ with Flower-Like Microstructure***. Journal of Alloys and Compounds, 517, 2012, 149-156.
- [23] Binnemans, K., van Herck, K., Görller-Walrand, C. ***Influence of Dipicolinate Ligands on the Spectroscopic Properties of Europium(III) in Solution***. Chemical Physics Letters, 266, 1997, 297-302.
- [24] Sailaja, S., Dhoble, S. J., Brahme, N., Reddy, B. S. ***Synthesis, Photoluminescence and Mechanoluminescence Properties of Eu^{3+} ions active $\text{Ca}_2\text{Gd}_2\text{W}_3\text{O}_{14}$ Phosphor***. Journal of Material Science, 46, 2011, 7793-7798.

- [25] Rodrigues, M. O. ***Estudos Espectroscópicos de Materiais Metal-Orgânicos Baseados em Íons Lantanídeos***. Exame de Qualificação de Doutorado, UFPE, 2010.
- [26] Dutra, J. D. L., Freire, R. O. ***Theoretical Tools for the Calculation of the Photoluminescent Properties of Europium Systems – A Case Study***. Journal of Photochemistry and Photobiology A, 256, 2013, 29–35.
- [27] Silva, W. E., Belian, M. F., Freire, R. O., de Sá, G. F., Alves Jr, S. ***New Homotrinnuclear Lanthanide Complexes: Synthesis, Characterization and Spectroscopy Study***. Journal of Physical Chemistry A, 114, 2010, 10066-10075.

CAPÍTULO 6:

*Síntese, estrutura cristalina e
propriedades espectroscópicas de
complexos a base de cucurbiturilas
e íons lantanídeos*

1. INTRODUÇÃO

Ao longo dos anos, a Química Inorgânica tem se mostrado uma área versátil e dinâmica do ponto de vista da diversidade estrutural e funcional de seus compostos. Assim como Alfred Werner, no começo XX, tornou-se inovador em conceber a Química de Coordenação (bem como os conceitos de ligação química e estereoquímica em complexos) [1]; Pedersen, Cram e Lehn são referências imprescindíveis no panorama atual do que chamamos Química Supramolecular.

Descrita simplificada como a “Química além da molécula” [2], a Química Supramolecular investiga as ligações intermoleculares (interações fracas) em sistemas moleculares de modo que a associação dessas espécies por meio dessas interações gera algum tipo de propriedade ou funcionalidade [2]. Nessa perspectiva, espécies químicas ligam-se entre si por interações não covalentes lábeis (íon-dipolo, ligações coordenadas, ligações de hidrogênio, etc.) em processos de auto-organização e automontagem de modo a formar estruturas de alta complexidade. Assim, propriedades como a função, seletividade, especificidade e as informações químicas contidas na supramolécula são dependentes de parâmetros tais como polarizabilidade, momento dipolar, estados de oxidação, densidades eletrônicas das moléculas que constituem as mesmas [3-5]. A Figura 6.1 apresenta a estrutura do DNA, uma supramolécula por excelência uma vez que é constituída a partir das interações intermoleculares entre os nucleotídeos, e sua função biológica, codificação genética, por exemplo, é intimamente correlacionada com o modo e a força dessas interações.

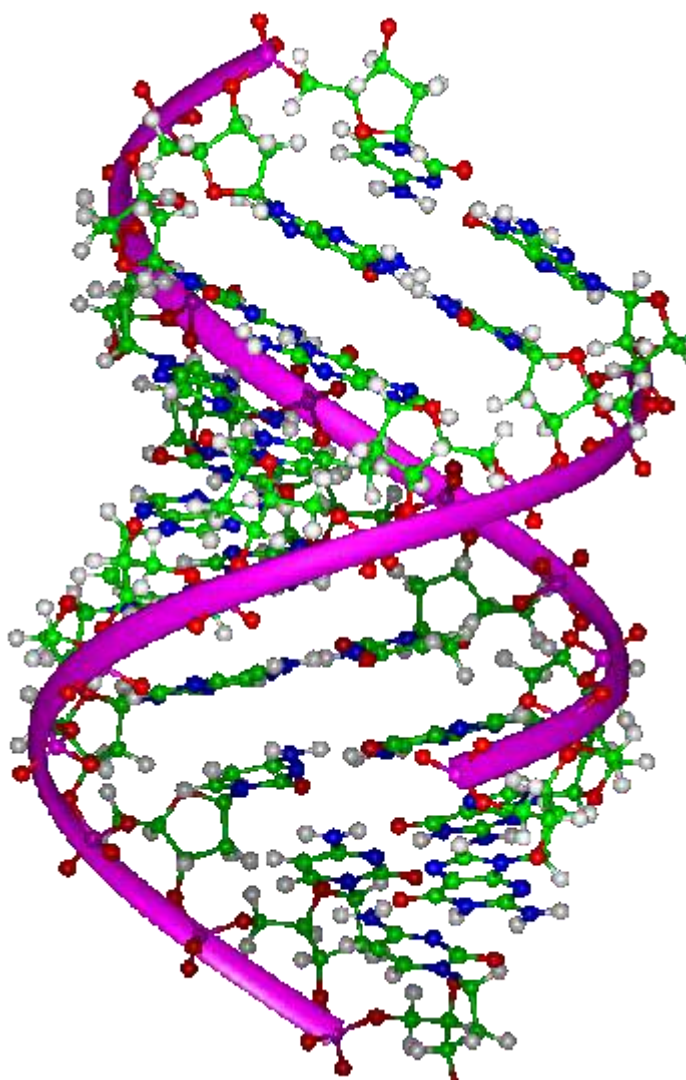


Figura 6.1: Estrutura de hélice dupla do DNA formada por interações específicas entre bases nitrogenadas [6].

1.1. SISTEMAS MACROCÍCLICOS

A concepção e desenvolvimento da Química Supramolecular se deram com o uso de ligantes macrocíclicos, sendo os éteres coroa os primeiros a serem utilizados [7]. Tipicamente, estes ligantes são cadeias orgânicas fechadas podendo conter um ou mais anéis dentro de uma mesma estrutura. Nesses ciclos estão contidos heteroátomos doadores de elétrons, sendo os mais comuns átomos de oxigênio e nitrogênio [8]. Esses ligantes têm demonstrado boa seletividade e/ou especificidade com diversos substratos (tais como cátions metálicos), de modo que essa interação pode alterar sensivelmente as propriedades físicas e químicas dos

mesmos [8]. Essa classe de ligantes permitiu uma série aplicações como remoção e separação seletiva de íons [9], catalisadores [10], chaveadores moleculares [11], dispositivos conversores de luz [12], química de hóspede-hospedeiro [13], entre outros. A Figura 6.2 mostra algumas estruturas de macrocíclicos utilizados na literatura.

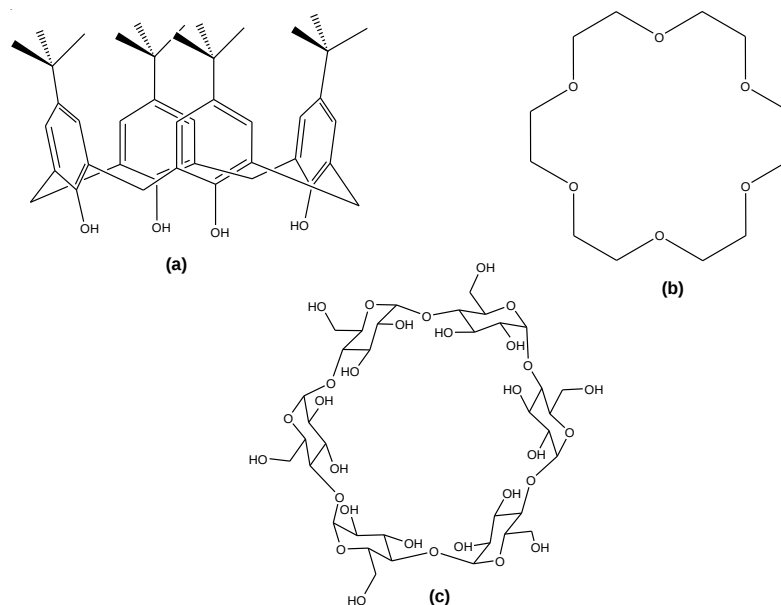


Figura 6.2: Estruturas do (a) calixarenos, (b) éteres coroa e (c) ciclodextrinas, alguns dos principais macrocíclicos relatados na literatura.

1.2. CUCURBITURILAS

Uma emergente classe de macrocíclicos são as cucurbiturilas, caracterizadas estruturalmente pela primeira vez por Freeman em 1981 [14], muito embora sua síntese já tivesse sido reportada em 1905 por Behrend [15]. A reação entre a glicolurila e o formaldeído mediada por ácido clorídrico (Figura 6.3) resultou em um produto cristalino incolor cuja estrutura de monocristal indica uma estrutura hexamérica cíclica formada por unidades glicolurila unidas por grupos metileno [16]. O nome empregado deriva das “cucurbitáceas”, espécie de abóbora, devido à similaridade com a sua estrutura [15-17] e a abreviação usada é CB[n] (n= número de unidades contidas no anel), utilizada para designar de forma genérica uma

estrutura deste tipo. A Figura 6.4 mostra a estrutura de algumas CB[n] encontradas na literatura.

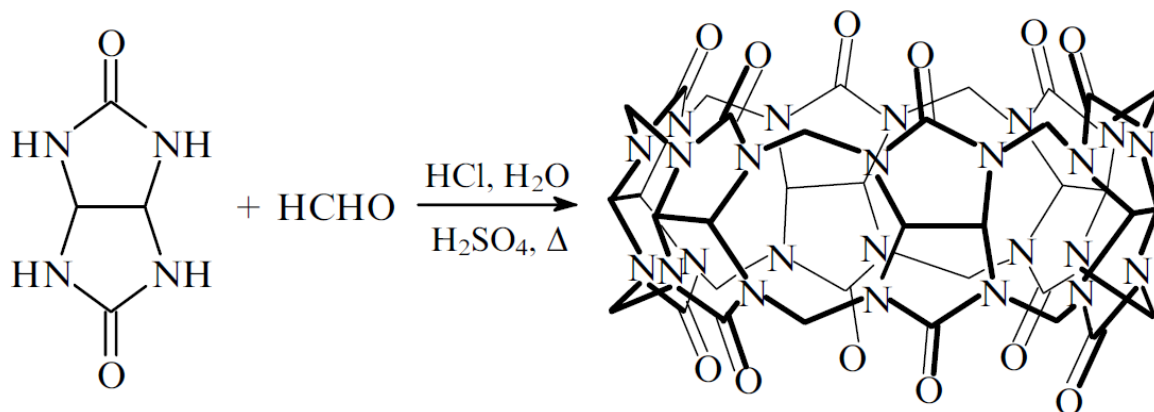


Figura 6.3: Esquema de reação da síntese clássica das cucurbiturilas.

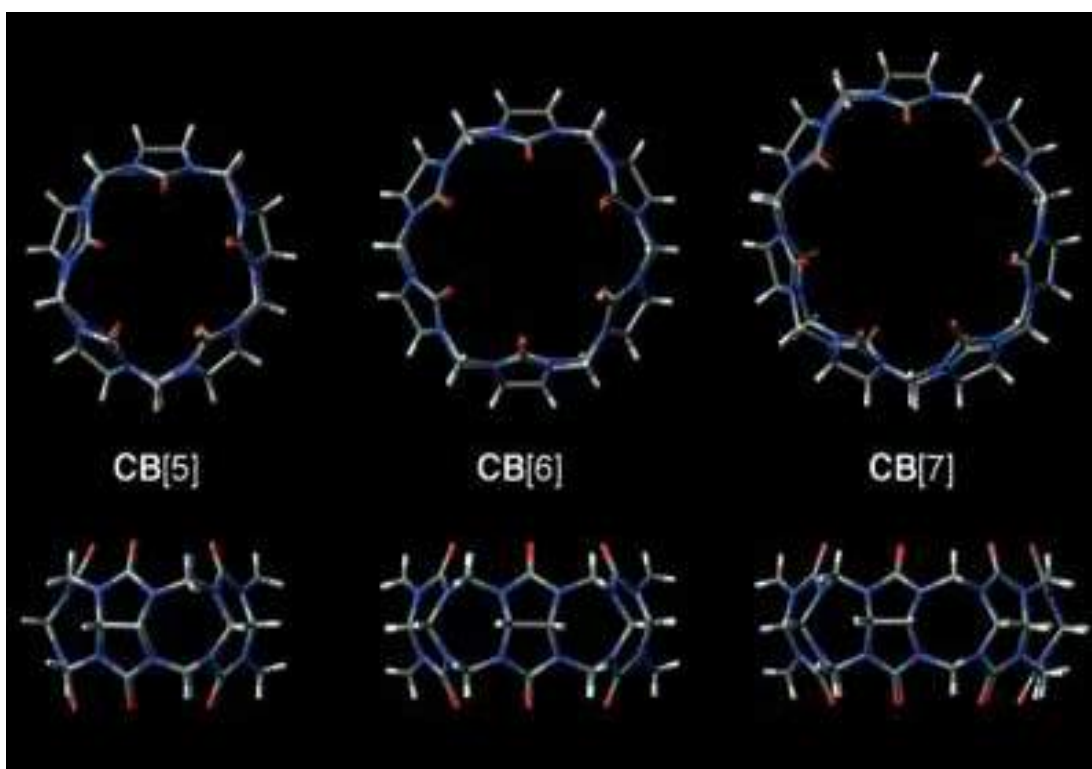


Figura 6.4: Estrutura da cucurbiturilas (C=cinza, H=branco, O=vermelho, N=azul) [17].

A primeira estrutura sintetizada por Freeman foi o CB[6]. Atualmente já se tem sintetizado análogos de 5 a 11 membros [15-17]. Genericamente, as cucurbiturilas têm uma cavidade intrínseca e grupos carbonilas orientados para fora

formando um ambiente hidrofílico externo e hidrofóbico no interior da estrutura semelhantemente às ciclodextrinas [17]. A estrutura das CB[6] é altamente simétrica sendo seu grupo pontual de simetria D_{6h} [16].

Os métodos de síntese de CB[n] têm sido bastante estudados, permitindo o controle dos parâmetros de modo a obter estruturas com diferentes tamanhos de cavidade, aumentando ou diminuindo o número de unidades anelares. Os principais procedimentos experimentais foram desenvolvidos por Day [18], Kim [19] e Isaacs [20], baseando-se na reação entre o glicolurila e uma solução aquosa de formaldeído ou paraformaldeído catalisada por ácido sulfúrico ou ácido clorídrico, sob aquecimento. As reações normalmente produzem uma mistura de oligômeros que são separados normalmente em virtude de suas diferentes solubilidades em água e metanol [16-20], sendo os oligômeros ímpares mais solúveis em água [21]. A Tabela 6.1 mostra as principais propriedades físicas e estruturais dos CB[n].

Tabela 6.1: Propriedades estruturais e físico-químicas das cucurbiturilas [16,17,21]

	Abertura da cavidade (Å)	Diâmetro interno (Å)	Volume (Å ³)	Massa molar (g/mol)	Solubilidade em H ₂ O (mM)
CB[5]	2,4	4,4	82	830	20-30
CB[6]	3,9	5,8	164	996	0,018
CB[7]	5,4	7,3	279	1163	20-30
CB[8]	6,9	8,8	479	1329	<0,01
CB[10]	10	11,5	870	1661	--

Embora a estrutura desses macrociclos tenha sido elucidada há 30 anos, existe um crescente interesse devido ao vasto campo de estudo. Atualmente, existe um grande número de revisões destacando as propriedades estruturais, mecanismos de reação, caracterizações e aplicações [13, 15-17, 21-25]. Tal como no caso das ciclodextrinas e dos calixarenos, o ponto de destaque é a química hospede-hospedeiro, responsável pela maior parte das pesquisas [26]. Outros

campos de estudo como catálise [27], carreadores de fármacos [28] e aplicações biológicas [29] ainda tem certa relevância.

1.2.1. Redes e Complexos com CB[n]

No tocante à química de coordenação, as cucurbiturilas têm sido bastante exploradas, principalmente devido à posição dos grupos carbonila que favorece não só a formação de complexos, como também de redes de coordenação [30,31]. Outro ponto positivo deve-se à estrutura de poros intrínseca que esses ligantes apresentam no estado sólido, em virtude das cavidades das moléculas (Figura 6.5) [32,33], o que os torna ainda mais interessante para a utilização em redes.

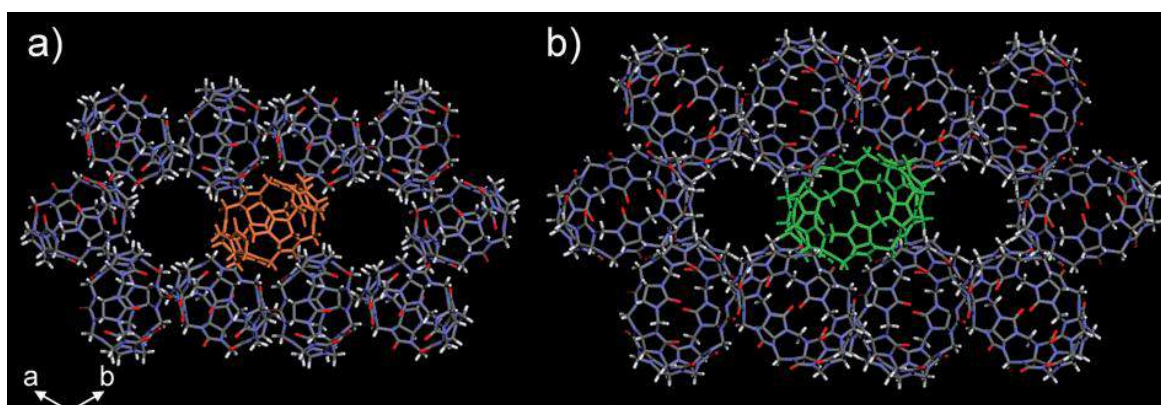


Figura 6.5: Estrutura de poros do (a) CB[6] e (b) CB[8] no estado sólido [32].

Tipicamente, complexos e redes de coordenação com cucurbiturilas apresentam muitas moléculas de água em sua estrutura, sendo observados compostos com cátions de metais alcalinos e alcalinos-terrosos [33,34], bem como lantanídeos [35,36] e metais de transição [37,38]. O impedimento estérico devido à posição das carbonilas impede que os centros metálicos possam se ligar em muitos pontos em um mesmo lado da molécula [16], sendo mais comum a coordenação, no máximo, com dois átomos de oxigênio de cada lado da molécula no mesmo cátion.

A maior parte dos compostos de coordenação sintetizados com estes ligantes são estruturas supramoleculares formadas por unidades (moléculas,

espécies catiônicas ou aniônicas) interligadas por ligações de hidrogênio, em especial pelas moléculas de água normalmente presentes na estrutura.

Nesse sentido, podemos distinguir os compostos relatados na literatura em dois tipos: No primeiro, os centros metálicos estão coordenados por moléculas de água e/ou contra-íons inorgânicos formando unidades discretas que estão interligadas por sua vez através das cucurbiturilas e moléculas de água em uma rede de ligações de hidrogênio. Esses compostos são denominados adutos inorgânicos e apresentam estrutura cristalina de difícil resolução [16]. Como exemplo, a Figura 6.6 mostra o $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_7\text{Cl}_3]\text{CB}[6]\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})$ sintetizado por Fedin e colaboradores [39].

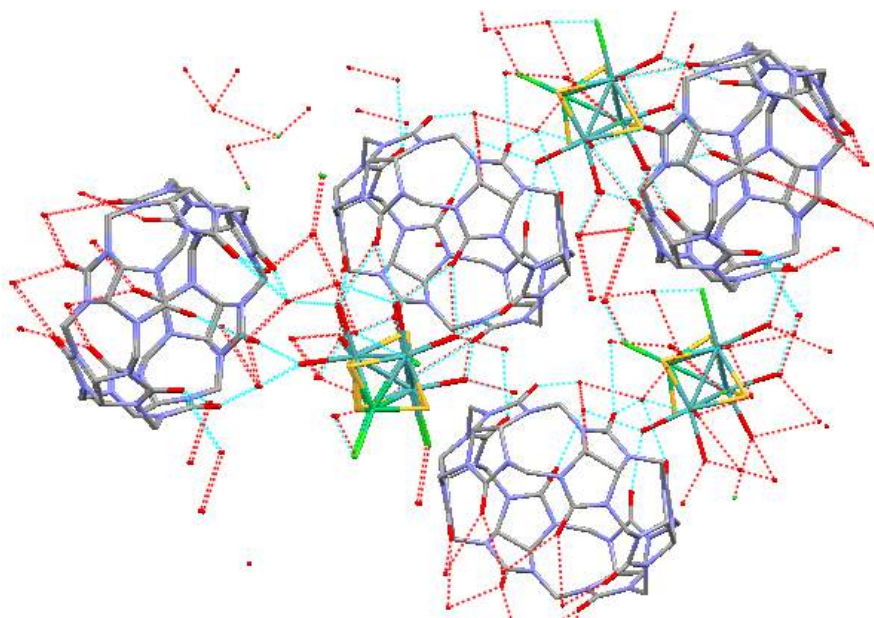


Figura 6.6: Estrutura do $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_7\text{Cl}_3]\text{CB}[6]\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})$ destacando as ligações de hidrogênio (linhas pontilhadas vermelhas) entre as unidades inorgânicas, os CB[6] e as moléculas de água. C = cinza, O = vermelho, N = azul, Ni = verde, S = amarelo, Mo = ciano, hidrogênios estão omitidos.

No segundo caso, os centros metálicos estão ligados por uma ou mais moléculas do macrociclo formando complexos. Durante o processo de cristalização, essas unidades 0D são conectadas por forças intermoleculares, majoritariamente ligações de hidrogênio. A Figura 6.7 mostra o $(\text{H}_3\text{O})_6[\text{Gd}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_5\text{NH}_4\text{COO})_2(\text{CB}[6])_2]\text{Cl}_8 \cdot 36\text{H}_2\text{O}$, que apresenta quatro íons

Gd^{3+} localizados entre duas moléculas do CB[6], sendo cada íon coordenado por dois átomos de oxigênio oriundos dos ligantes macrocíclicos [40].

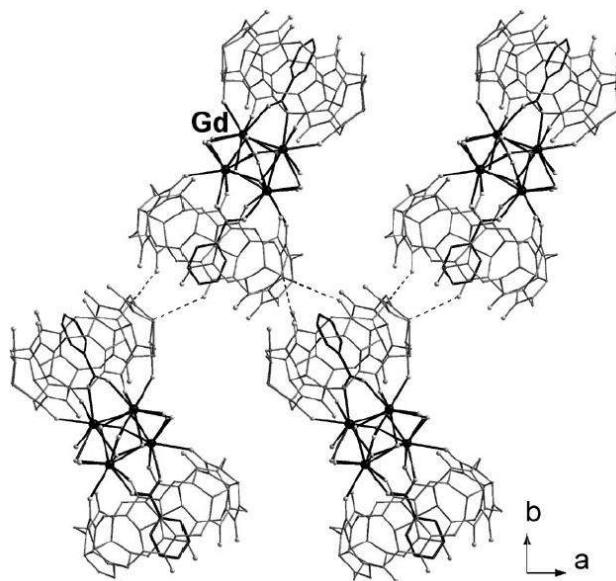


Figura 6.7: Estrutura do $(\text{H}_3\text{O})_6[\text{Gd}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_5\text{NH}_4\text{COO})_2(\text{CB}[6])_2]\text{Cl}_8 \cdot 36\text{H}_2\text{O}$ mostrando as unidades 0D interconectadas por interações intermoleculares (linhas tracejadas) [40].

Alguns trabalhos foram bem sucedidos em sintetizar redes de coordenação baseadas em $\text{CB}[n]$. Long e colaboradores obtiveram duas redes baseadas em cobre e $\text{CB}[6]$, usando diferentes condições de pH de cristalização a temperatura e pressão ambientes [41]. Os compostos consistem de redes unidimensionais com os íons cobre em geometria octaédrica, contudo, cristalizando em grupos espaciais distintos (hexagonal e ortorrômbico). Liu e colaboradores sintetizaram redes de coordenação com disprosio e $\text{CB}[5]$ [42]. Foram obtidas duas redes, sendo o primeiro sistema formado por uma rede unidimensional em zig-zag com os íons Dy^{3+} octacoordenados, ligados por quatro moléculas de água e quatro oxigênios provenientes de duas moléculas $\text{CB}[5]$. O segundo composto é formado por um par enantiomérico de redes de coordenação, estruturadas como uma hélice levógira [42].

Um dos poucos trabalhos com redes de coordenação bidimensionais foi reportado por Tao *et al.*, sendo o composto constituído por íons Sm^{3+} e moléculas do $\text{CB}[5]$. A síntese foi conduzida em meio aquoso ácido, partindo do nitrato de lantanídeo e mediada por cloreto de cobre. O processo de cristalização se deu em

cinco dias a temperatura e pressão ambientes. A estrutura do composto obtido está mostrada na Figura 6.8 [43]. Outros trabalhos mostram que é possível obter redes 2D e até mesmo 3D com CB[n] funcionalizado com grupos nucleofílicos [33] ou na presença de um ligante auxiliar [37,44-46].

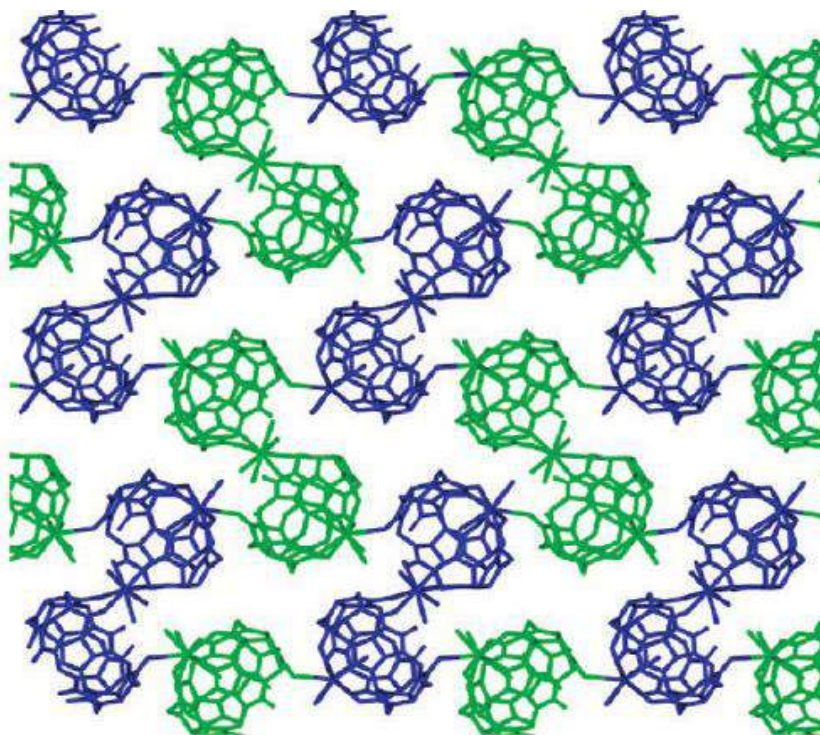


Figura 6.8: Estrutura da rede bidimensional $\{\text{Sm}_3(\text{H}_2\text{O})_8[\text{Cl}@\text{CB}[5]]_2\}_3 \cdot 5\text{NO}_3 \cdot 2\text{Cl} \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ [43].

Este capítulo apresenta a síntese e caracterização de novos compostos de coordenação baseados em cucurbiturilas e íons lantanídeos. As sínteses foram conduzidas em meio aquoso e resultaram em compostos isoestruturais com interessantes propriedades espectroscópicas. A mesma reação na presença de íons cobre levou a um produto com mudança reversível de coloração sob aquecimento. A seguir estão descritos os principais resultados.

2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.1. SOBRE AS SÍNTESES

Os complexos e redes de coordenação derivadas das cucurbiturilas têm sido sintetizados sob diversas condições. Embora Thuéry tenha sido pioneiro na utilização do método hidrotérmico para a síntese de compostos contendo CB[n] [36,37,44], a opção pelo processo de cristalização a temperatura e pressão ambientes parece ser preferida. Neste trabalho, as reações entre a cucurbit[6]urila e íons lantanídeos foram conduzidas em meio fortemente ácido e sob aquecimento de modo a aumentar a solubilidade do ligante, facilitando assim o processo de formação do composto.

Para o sistema Sm-(Cu)-CB[6], após a dissolução do ligante e adição dos respectivos sais de cobre e samário, os cristais começaram a se formar ao longo do processo de resfriamento e foram filtrados após 24 h. Tempos mais longos não forneceram quantidades significativamente maiores de material. Foram usados excessos dos dois sais metálicos de modo a favorecer a complexação com os cátions. O rendimento reacional foi de 80% com relação ao CB[6], estando bem acima de outras sínteses por evaporação [37,43] e sendo comparável às sínteses hidrotermais [35] envolvendo íons lantanídeos. Os cristais obtidos apresentaram uma coloração verde-amarelada e formas pouco definidas, sendo solúveis em água, mas insolúveis em etanol, acetona e solventes apolares.

Os cristais foram aquecidos a 120 °C em estufa sob atmosfera ambiente durante cinco minutos. Embora os cristais não tenham sofrido mudanças morfológicas significativas, sua coloração mudou para marrom escuro. Em seguida, a amostra foi deixada em condições ambientes e observamos um gradativo retorno à coloração original. Essa reversibilidade na mudança de coloração manteve-se por pelo menos 10 ciclos de hidratação e desidratação. A Figura 6.9 mostra a evolução temporal durante o processo de mudança de coloração do composto.

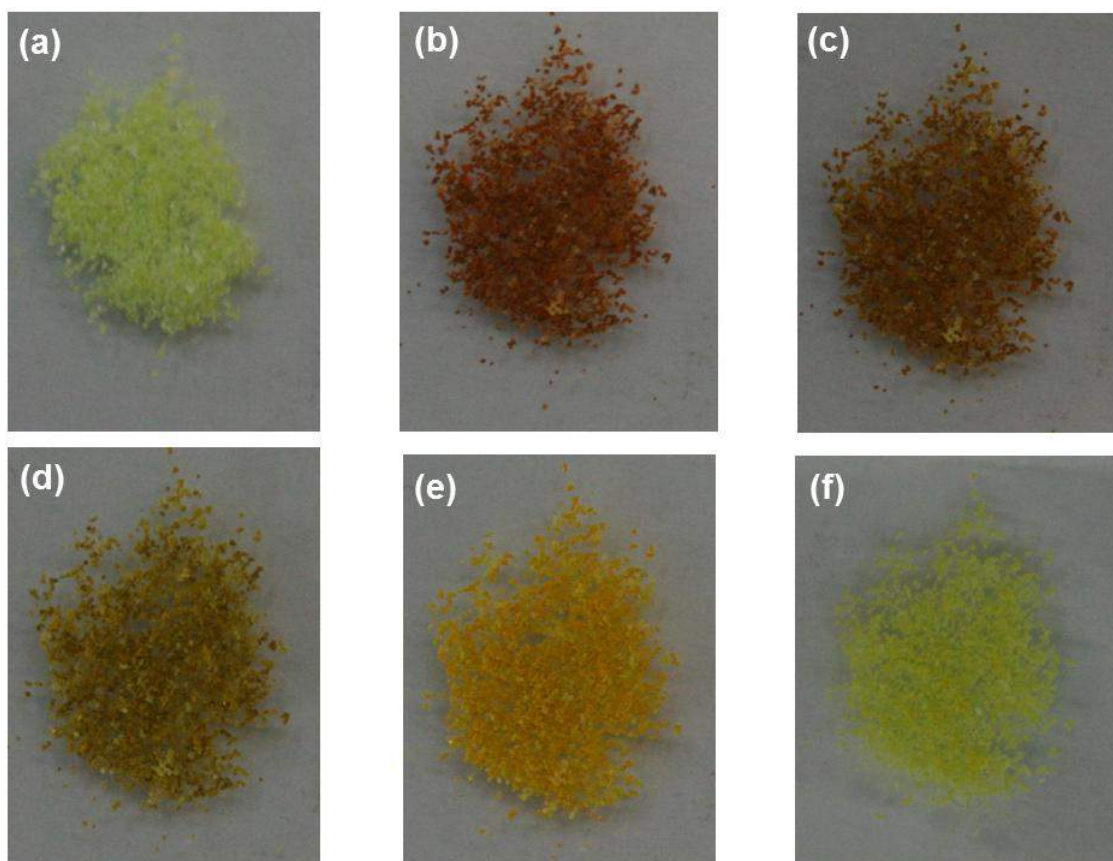


Figura 6.9: Evolução temporal do processo reversível de hidratação e desidratação do Sm(Cu)-CB[6].
 (a) Amostra bruta, (b) após aquecimento à 120 °C, (c) 30 segundos após o aquecimento, (d) 2 minutos após o aquecimento, (e) 5 minutos após o aquecimento e (f) 2h após o aquecimento.

Uma vez que as cucurbiturilas podem formar complexos de inclusão, cogita-se que os íons Sm^{3+} estejam ligados diretamente às moléculas de CB[n] formando o esqueleto estrutural do composto, enquanto os íons Cu^{2+} devem estar inclusos nas cavidades dessas moléculas na forma de íons complexos hidratados. Durante o aquecimento/resfriamento, os íons cobre sofreriam desidratação/hidratação, sendo este processo responsável pela mudança de coloração do composto. Esta hipótese necessita de experimentos adicionais para ser confirmada. Vale salientar que tais propriedades ainda não foram observadas na literatura para compostos com CB[n].

O mesmo procedimento foi reproduzido na ausência de cobre, levando a formação de cristais incolores após uma semana com rendimento de 63%. As reações foram reprodutivas para európio, térbio e túlio, formando uma série isoestrutural com fórmula $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{H}_2\text{O}@\text{CB}[6])]\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_4$ ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ e Tm^{3+}). Os rendimentos foram de 75%, 67% e 40%, respectivamente. Foi possível

obter ainda cristais com Ho e Yb, não incluídos nos resultados descritos abaixo por não estarem caracterizados. As reações conduzidas com cério e praseodímio não resultaram na formação de monocristais. Os compostos da série Ln-CB[6] (Ln = Eu, Sm, Tb e Tm) se apresentaram na forma de prismas incolores, cristalizando no sistema monoclinico $P2_1/c$, sendo solúveis em água. Resultados experimentais indicam que uma molécula de água está adsorvida dentro das cavidades da cucurbiturilas. Tais sistemas são inéditos na literatura.

Alguns compostos de coordenação têm sido encontrados na literatura, no entanto, poucos reportam trabalhos unicamente com íons lantanídeos e CB[6]. O procedimento de síntese foi semelhante ao relatado por Fedin e co-autores [40], contudo, partimos do cloreto de lantanídeo em vez do nitrato. Esta mudança parecia indispensável uma vez que os compostos obtidos por Fedin tiveram o contra-íon (nitrato) na primeira esfera de coordenação, com o modo de coordenação quelato, gerando uma estrutura diferente.

2.2. CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA Sm(Cu)-CB[6]

2.2.1. Composição Química: AE e IV

O sistema foi submetido à análise elementar CHNS e os resultados estão mostrados na Tabela 6.2. Os valores obtidos apresentam uma boa correlação com a fórmula $[\text{SmCu}(\text{CB}[6])_{0,5}\text{Cl}_5](\text{H}_2\text{O})_{15}$.

Tabela 6.2: Valores CHN experimentais e calculados do sistema Sm(Cu)-CB[6]

	Carbono	Hidrogênio	Nitrogênio
Calculado	18,62%	4,14%	14,48%
Experimental	18,79%	3,83%	14,77%

Os espectros de absorção no infravermelho do CB[6] livre e do composto sintetizado estão mostrados na Figura 6.10. Observamos uma nítida correlação entre os mesmos, indicando que não houve decomposição do ligante durante a

síntese. Na região de alta frequência do espectro do produto notamos a presença da larga e intensa banda do estiramento simétrico O-H das moléculas de água, reflexo do alto grau de hidratação tanto no composto quanto no CB[6]. O estiramento assimétrico da carbonila, antes localizado em 1742 cm^{-1} , sofre deslocamento de 40 cm^{-1} indicando a ligação efetiva entre os centros metálicos e o ligante orgânico. O pico intenso presente em ambos os espectros nas proximidades de 960 cm^{-1} confirma a presença das ligações de hidrogênio intermoleculares, sendo estas possivelmente responsáveis pela formação da rede cristalina.

No produto, observam-se ainda os sinais em 3012 cm^{-1} , 2944 cm^{-1} , 1612 cm^{-1} , 1375 cm^{-1} e 1239 cm^{-1} referentes aos modos vibracionais dos grupos metileno. O estiramento simétrico da ligação C-N está localizado em 1498 cm^{-1} , levemente deslocado devido à perturbação oriunda da complexação com os cátions. Todos os sinais estão de acordo com a literatura [16,47].

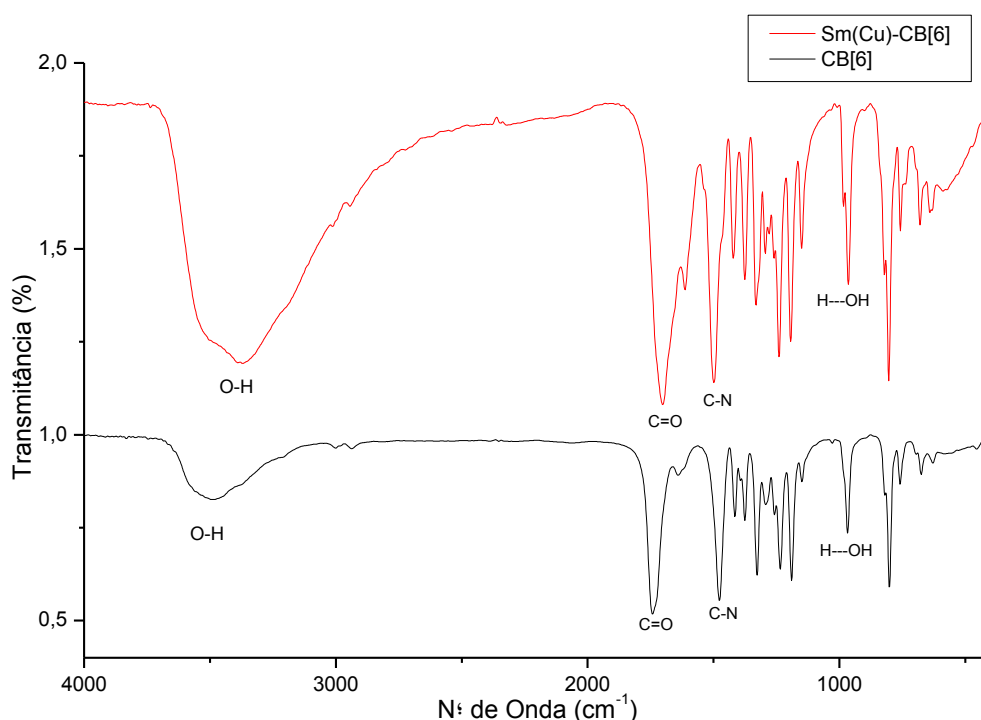


Figura 6.10: Espectros de infravermelho do CB[6] (em preto) e do Sm(Cu)-CB[6] (em vermelho) em estado sólido a temperatura ambiente. Em destaque as principais bandas de absorção.

2.2.2. Estrutura e Morfologia: MEV-EDS e MEV-EM

O produto foi submetido à análise de microscopia eletrônica de varredura e as imagens obtidas estão mostradas na Figura 6.11. A amostra é composta por aglomerados de pequenos cristais com forma de placas de tamanho não uniforme da ordem de dezenas de micrômetros. A análise de EDS revela a presença dos elementos propostos na fórmula mínima do composto.

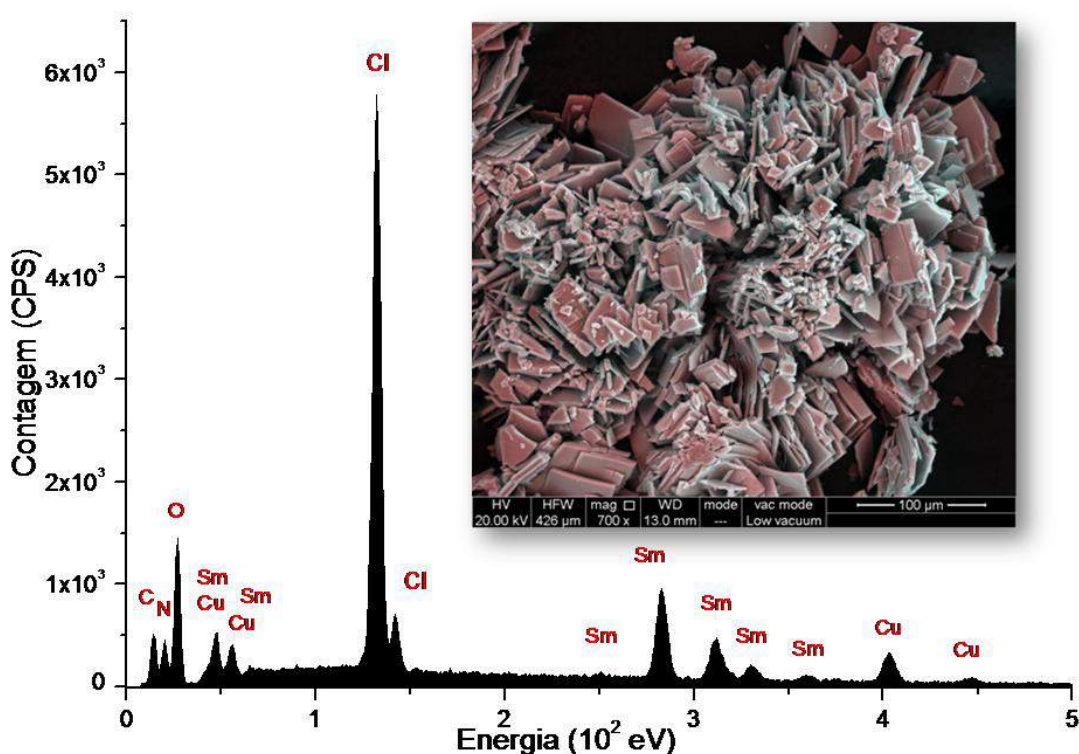


Figura 6.11: Imagem de microscopia eletrônica de varredura e espectro de EDS do sistema Sm(Cu)-CB[6], destacando os elementos encontrados na amostra.

As mudanças morfológicas do material em função da umidade (processos de hidratação e desidratação) foram acompanhadas por MEV em modo ambiental, MEV-EM, mostrado na Figura 6.12. Visando melhorar a visualização do fenômeno, focamos em apenas um aglomerado de placas.

Durante o processo de hidratação, não observamos mudanças significativas até 95% de umidade, ocorrendo apenas um aumento relativo do aglomerado. Após esse nível, observamos mudanças bruscas na aparência da amostra, onde as

moléculas de água parecem tomar parte dos interstícios da amostra iniciando-se um processo de coalescência das placas gerando uma única partícula. Após atingir 100%, reduzimos bruscamente a umidade para 45%, observando a reestruturação das placas para a aparência anteriormente observada, comprovando-se assim a reversibilidade do processo.

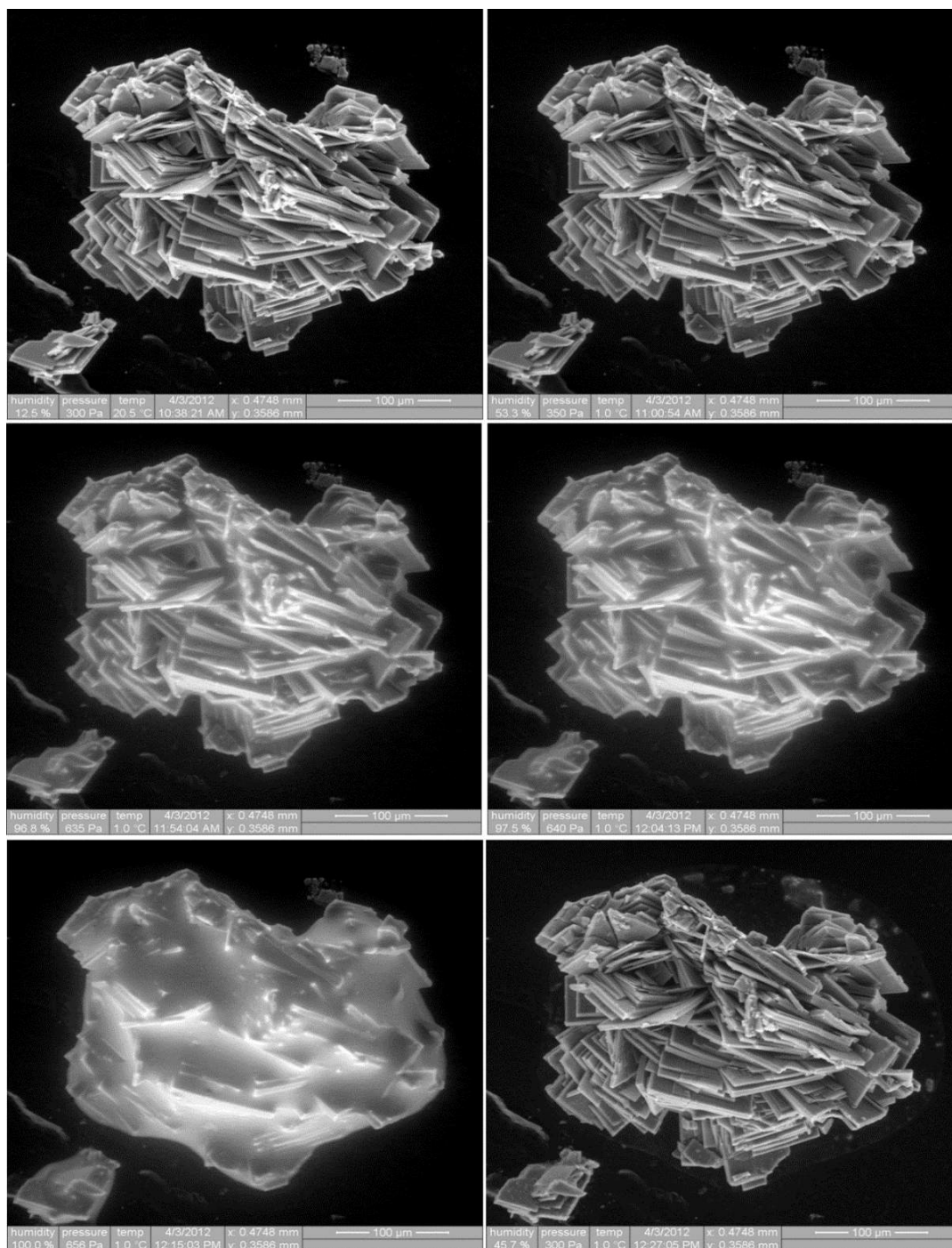


Figura 6.12: Evolução da morfologia do sistema Sm(Cu)-CB[6] em função da umidade, acompanhado por microscopia eletrônica de varredura no modo ambiental.

2.2.3. Propriedades Físico-Químicas: TGA e Luminescência

Os resultados da análise térmica do sistema Sm(Cu)-CB[6] em estado sólido estão na Figura 6.13 e mostram que a decomposição do composto se dá em um total de sete eventos. Entre 25 °C e 323 °C ocorre a desidratação do composto com perdas de 18,5% referentes a doze moléculas água de hidratação (18,6% calculado) e 4,6% ligadas a três moléculas de coordenação (4,6% calculado).

A partir de 323 °C iniciam-se cinco etapas referentes à perda dos íons cloreto e decomposição do ligante totalizando 55,6% (55,8% calculado). Após a degradação total da amostra, restam apenas 21,3%, correspondendo à formação dos óxidos de cobre e de samário (20,9% calculado).

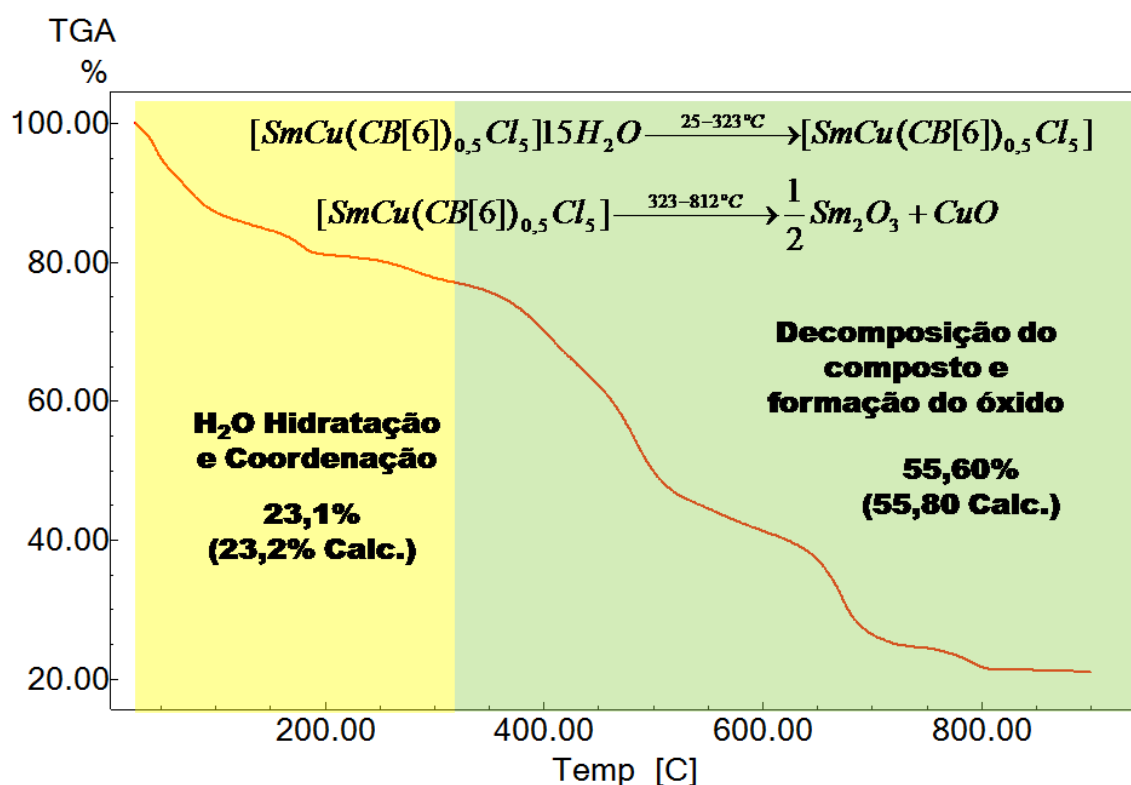


Figura 6.13: Curva TGA do sistema Sm(Cu)-CB[6] no estado sólido em atmosfera de N₂. Em destaque, o esquema de decomposição do composto.

As propriedades fotofísicas do íon Sm³⁺ no sistema Sm(Cu)-CB[6] foram investigadas via espectroscopia de luminescência. No espectro de excitação da amostra (Figura 6.14), observamos os picos típicos das transições intra-4f relativas à

excitação a partir do estado fundamental ${}^6\text{H}_{5/2}$ [48,49], sendo o máximo em 481 nm proveniente da transição ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$.

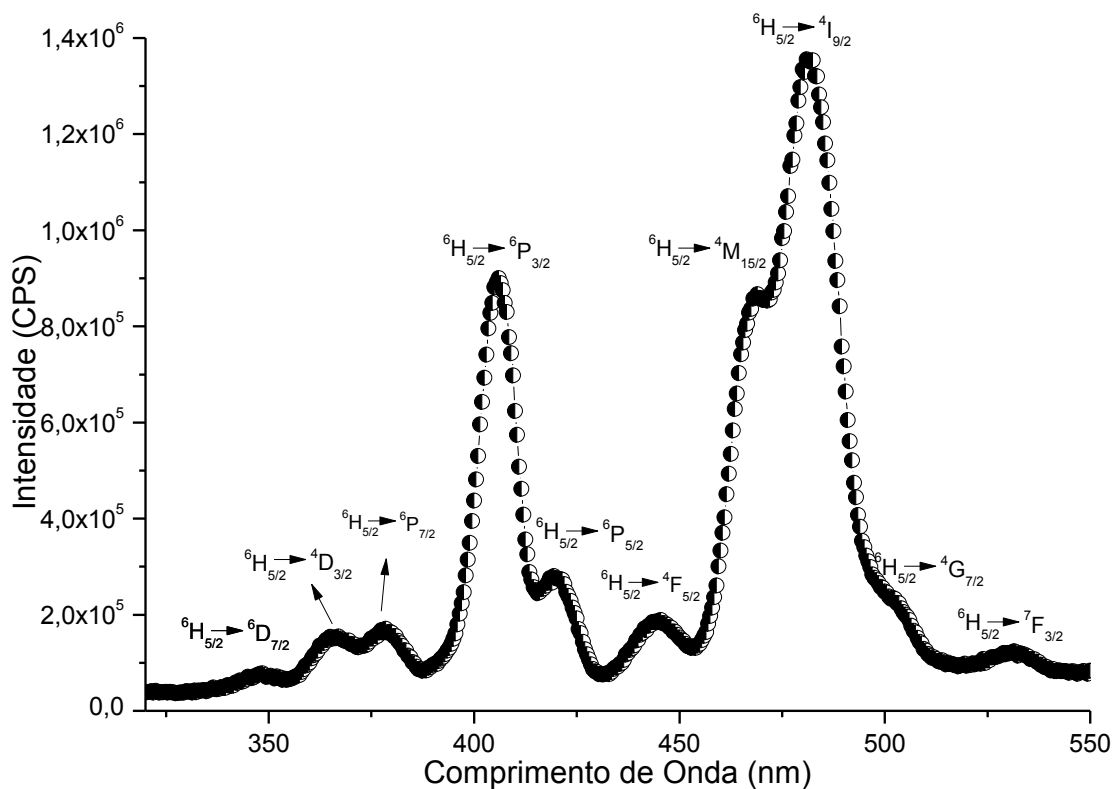


Figura 6.14: Espectro de excitação (emissão em 594 nm) em estado sólido a temperatura ambiente do sistema Sm(Cu)-CB[6], destacando as transições eletrônicas envolvidas.

A amostra foi irradiada no comprimento de excitação máximo e o espectro de emissão obtido está mostrado na Figura 6.15. Uma vez excitado, ocorre decaimento não radiativo entre os níveis ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{5/2}$. A seguir, temos a emissão deste nível para os estados ${}^6\text{H}_J$ ($J = 5/2, 7/2, 9/2$ e $11/2$), sendo o pico mais intenso localizado em 595 nm relativo à transição ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$ que caracteriza a luminescência amarela-avermelhada da amostra. A intensidade desta transição indica que o íon samário deve estar coordenado em um ambiente centrossimétrico [50].

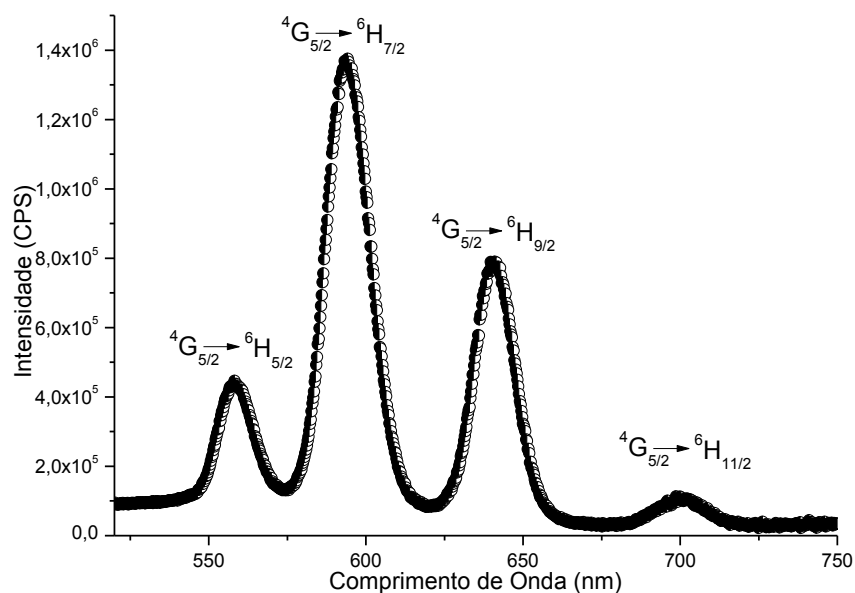


Figura 6.15: Espectro de emissão (excitado em 481 nm) a temperatura ambiente em estado sólido do Sm(Cu)-CB[6] destacando as transições eletrônicas envolvidas no processo.

A exemplo das análises de MEV-EM, a luminescência do material foi usada como ferramenta de acompanhamento dos processos de hidratação/desidratação. Assim, foram obtidos os espectros da amostra no estado sólido em diferentes temperaturas de aquecimento. Os resultados estão mostrados na Figura 6.16.

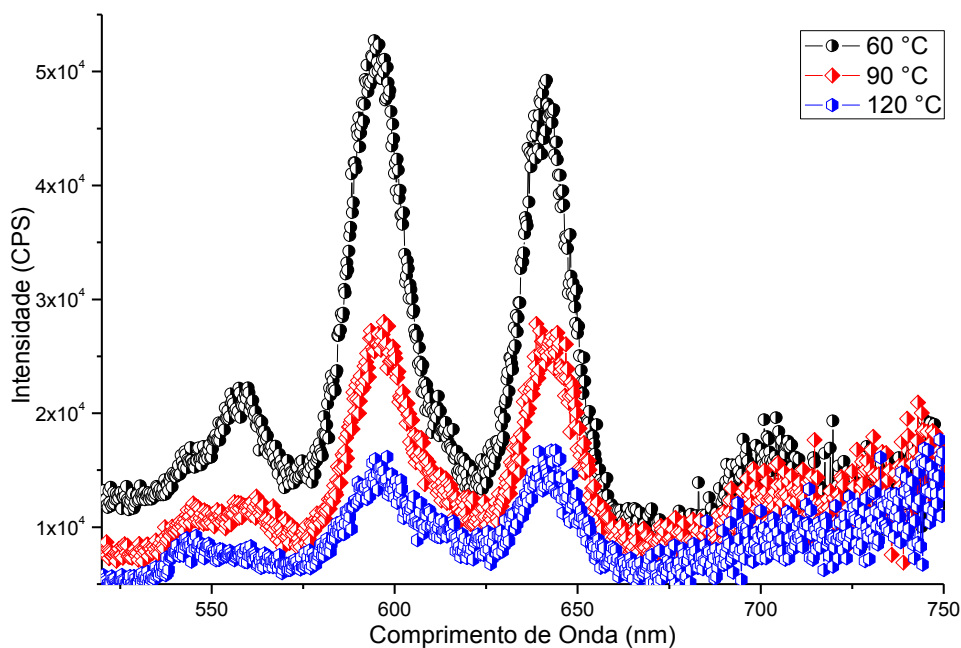


Figura 6.16: Espectro de emissão em diferentes temperaturas do sistema Sm(Cu)-CB[6] em estado sólido.

Como esperado, o aumento da temperatura provoca uma diminuição na intensidade e um alargamento das bandas devido ao aumento das frequências vibracionais na estrutura do composto. Notamos também um aumento na intensidade da transição ${}^4G_{9/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ e uma diminuição da intensidade da banda ${}^4G_{7/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$.

Uma vez que essas transições são regidas por dipolo magnético e dipolo elétrico respectivamente, este aumento relativo deve indicar uma mudança na simetria em torno do íon samário, oriundos da desidratação do composto [50,51]. Outro aspecto relevante é o desdobramento dos níveis Stark da transição ${}^6H_{5/2}$ que pode ser observado em temperaturas mais altas, resultado do aumento da cristalinidade do composto.

2.3. CARACTERIZAÇÃO DOS SISTEMAS Ln-CB[6]

2.3.1. Composição Química: AE, IV e RMN

Os compostos da série Ln-CB[6] foram submetido à análise elementar CHNS e os resultados estão mostrados na Tabela 6.3. Os valores obtidos apresentam uma boa correlação com a fórmula mínima obtida via difração de raios-X de monocristal.

Tabela 6.3: Valores CHN experimentais e calculados dos sistemas Ln-CB[6]

	Carbono	Hidrogênio	Nitrogênio
$[Eu_2(H_2O)_{12}(H_2O@CB[6])]Cl_6(H_2O)_4$	24,40%	3,85%	18,47%
Experimental	23,70%	4,59%	17,97%
$[Sm_2(H_2O)_{12}(H_2O@CB[6])]Cl_6(H_2O)_4$	24,44%	3,85%	18,05%
Experimental	23,37%	4,20%	17,85%
$[Tb_2(H_2O)_{12}(H_2O@CB[6])]Cl_6(H_2O)_4$	23,56%	3,82%	18,32%
Experimental	24,11%	4,70%	17,94%
$[Tm_2(H_2O)_{12}(H_2O@CB[6])]Cl_6(H_2O)_4$	23,40%	3,69%	17,71%
Experimental	23,65%	4,39%	17,48%

Os espectros de infravermelho do composto contendo európio e do ligante livre estão mostradas na Figura 6.17. Como esperado, o espectro do Eu-CB[6] mostra as principais bandas de absorção relacionados com o ligante orgânico. Podemos observar uma intensa banda larga centrada em 3360 cm^{-1} correspondente ao estiramento assimétrico da ligação O-H das moléculas de água, indicando o elevado grau de hidratação do composto. Outra evidência da presença destas moléculas é o pico intenso em 961 cm^{-1} associado às ligações de hidrogênio (HO---H). O estiramento assimétrico da carbonila das amidas aparece como um dubleto em 1741 cm^{-1} (não coordenada) e 1723 cm^{-1} deslocada em 23 cm^{-1} em comparação ao CB[6] livre, devido à complexação com o íon lantanídeo. O estiramento da ligação C-N em 1496 cm^{-1} também foi observado. Todos os sinais observados estão de acordo com a literatura [16,47]. Os espectros dos demais compostos são idênticos e estão mostrados na Figura A1 no anexo 3.

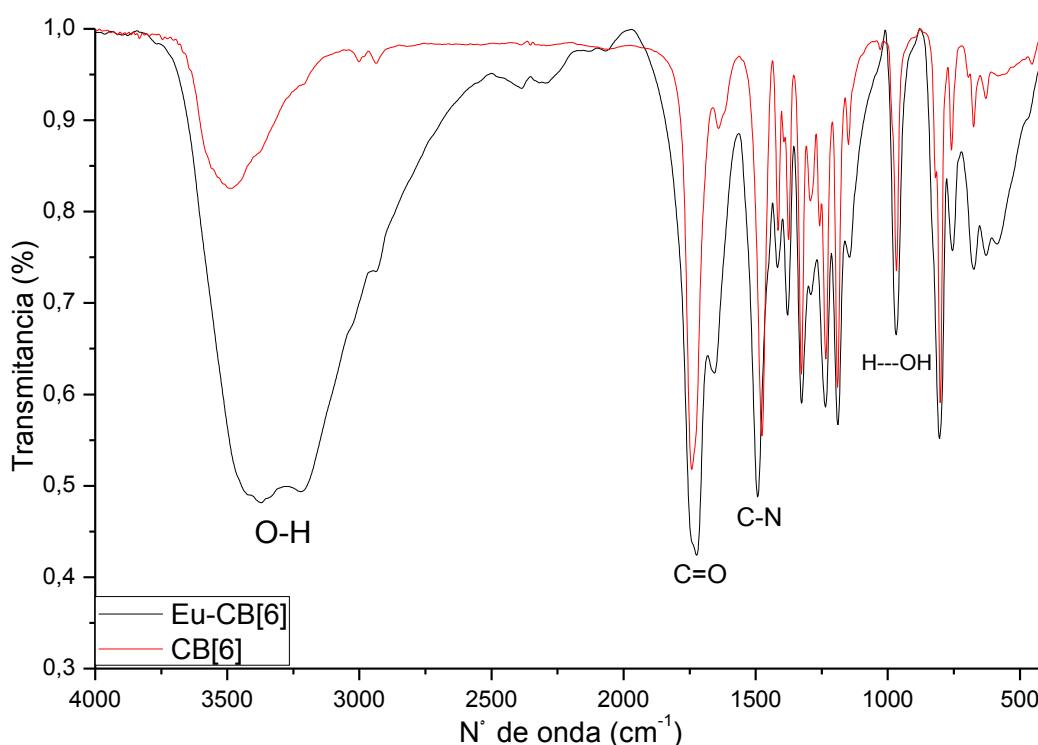


Figura 6.17: Espectros de infravermelho do CB[6] (em vermelho) e do composto contendo európio (em preto) em estado sólido a temperatura ambiente. Em destaque as principais bandas de absorção.

O composto Sm-CB[6] foi dissolvido em D₂O e o espectro RMN de ¹³C está mostrado na Figura 6.18. Os sinais observados em 52,8 ppm, 71,0 ppm e 157,7 ppm estão relacionados respectivamente com o CH₂, CH e C=O, do ligante. Os sinais dos carbonos carbonílicos e metilênicos estão deslocados de 0,6 e 0,5 ppm em relação ao ligante livre, devido à coordenação com o centro metálico. Mudanças semelhantes foram observadas para os demais complexos. Esses sinais estão de acordo com a literatura [16,53].

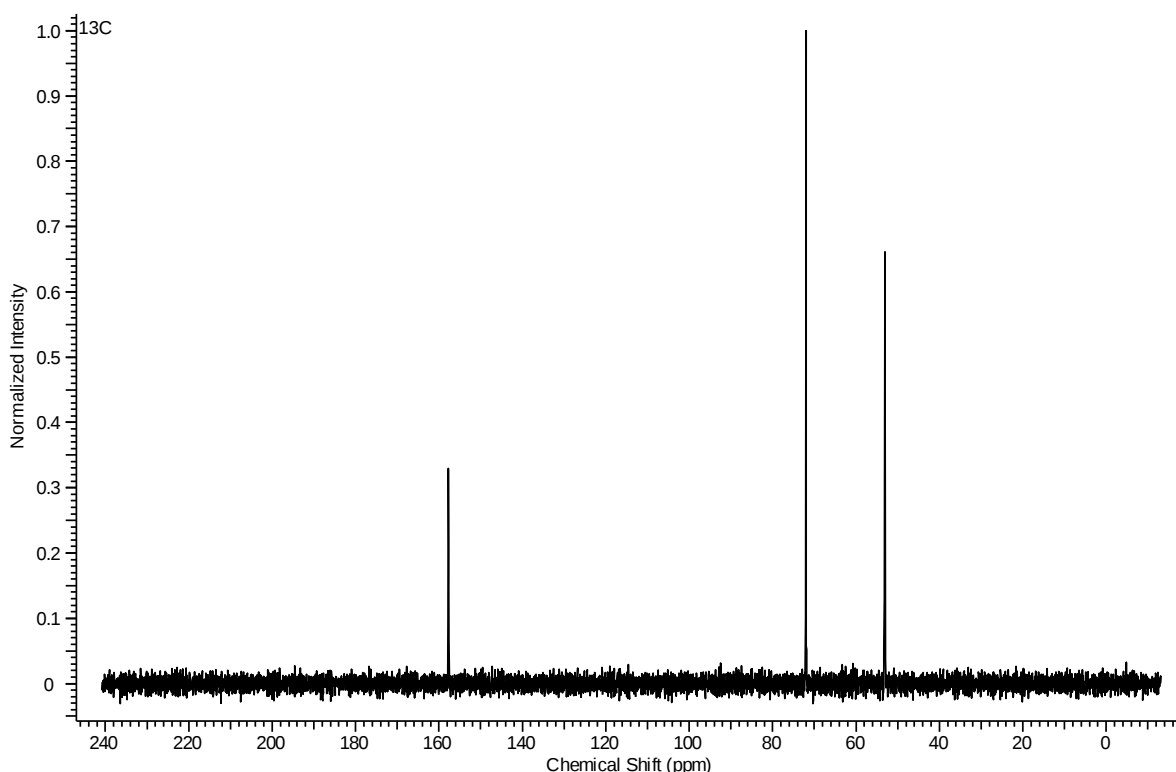


Figura 6.18: Espectro de RMN de ¹³C do composto Sm-CB[6].

2.3.2. Estrutura: Difração de raios-X de monocristal

A análise raios-X de monocristal revela que os compostos são isoestruturais. Eles cristalizam em sistema monoclinico com grupo espacial P2₁/c, e fórmula molecular geral [Ln₂(H₂O)₁₂(H₂O@CB[6])]Cl₆(H₂O)₄ (Ln = Eu³⁺, Sm³⁺, Tb³⁺, Tm³⁺). A Tabela 6.4 mostra as informações cristalográficas dos compostos.

Tabela 6.4: Informações Cristalográficas dos compostos Ln-CB[6]

	Eu-CB[6]	Sm-CB[6]	Tb-CB[6]	Tm-CB[6]
Fórmula Empírica	C ₃₆ H ₇₀ Cl ₆ Eu ₂ N ₂₄ O ₂₉	C ₃₆ H ₇₀ Cl ₆ Sm ₂ N ₂₄ O ₂₉	C ₃₆ H ₇₀ Cl ₆ Tb ₂ N ₂₄ O ₂₉	C ₃₆ H ₇₀ Cl ₆ Tm ₂ N ₂₄ O ₂₉
Massa molar (gmol⁻¹)	1819,74	1816,53	1833,66	1853,68
Sistema Cristalino	Monoclinico	Monoclinico	Monoclinico	Monoclinico
Grupo Espacial	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>c</i>
<i>a</i>, Å	12,2845(11)	12,2767(9)	12,1719(2)	12,1396(3)
<i>b</i>, Å	19,8525(14)	19,8927(11)	19,6814(2)	19,5834(4)
<i>c</i>, Å	14,8338(13)	14,8807(10)	14,7268(2)	14,6748(4)
α, °	90	90	90	90
β, °	112.880(11)	112.937(8)	112.728(2)	112.690(3)
γ, °	90	90	90	90
<i>V</i>, Å³	3333.0(6)	3346.8(4)	3254.01(9)	3218.70
<i>Z</i>	2	2	2	2
λ, Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
<i>D</i>_{calcd}, gcm⁻³	1.811	1.801	1.869	1.911
<i>T</i>, K	293	293	293	293
μ, mm⁻¹	2.20	2.08	2.50	3.09
<i>F</i>000	1824.0	1820.0	1832.0	1848.0
<i>h</i>, <i>k</i>, <i>l</i> max	14,23,17	14,23,17	14,23,17	14,23,17
<i>N</i>_{ref}	11842	11459	39814	21167
θ_{min}, θ_{max}, °	2,5, 25,1	2,5, 25,0	2,6, 25,0	2,6, 25,1
<i>R</i>₁ (refl, <i>I</i>>2σ(<i>I</i>))	0,048(4561)	0,05(5255)	0,030(5278)	0,036(4943)
<i>wR</i>₂ (refl.)	0,135(5899)	0,119(5912)	0,078(5762)	0,093(5697)

Notamos uma diminuição dos comprimentos de ligação Ln-O em função do raio iônico do lantanídeo (Tabela 6.5), o que provoca uma diminuição do volume da célula unitária. Observamos dois íons lantanídeos de simetria equivalente localizados em cada lado da cucurbit[6]urila, com distâncias entre 10,75 Å e 10,62 Å. Cada íon está octacoordenado por dois átomos de oxigênio oriundos do cucurbit[6]uril e seis átomos de oxigênio das moléculas de água, gerando uma geometria de coordenação antiprisma quadrado distorcida (Figura 6.19). A base quadrada é formada por quatro átomos de oxigênio das moléculas de água. Eles são quase co-planares causando uma ligeira distorção no ambiente de coordenação. Esta distorção é atenuada com a diminuição do raio iônico do lantanídeo, sendo isto evidenciado pelos ângulos de torção (O9-O10-O11-O12 ou equivalente): 3,25° no Eu-CB[6], 2,94° no Sm-CB[6], 2,32° no Tb-CB[6], 0,08° no Tm-CB[6].

Tabela 6.5: Distâncias de ligação dos compostos Ln-CB[6] (Å)

	Sm	Eu	Tb	Tm
Ln-O1	2.408(4)	2.394(4)	2.354(2)	2.309(3)
Ln-O2	2.418(4)	2.412(4)	2.377(2)	2.339(3)
Ln-O7w	2.367(5)	2.354(5)	2.324(3)	2.268(4)
Ln-O8w	2.408(4)	2.403(5)	2.359(3)	2.314(4)
Ln-O9w	2.445(5)	2.429(5)	2.387(3)	2.337(6)
Ln-O10w	2.470(5)	2.453(5)	2.414(3)	2.362(4)
Ln-O11w	2.426(5)	2.408(6)	2.364(3)	2.319(4)
Ln-O12w	2.508(5)	2.482(5)	2.438(3)	2.392(4)

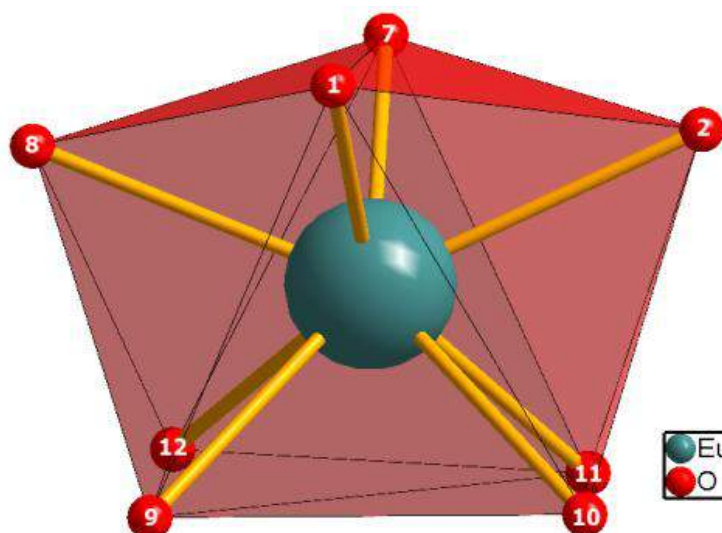


Figura 6.19: Poliedro de coordenação do íon európio no Eu-CB[6].

Uma vez que todos os compostos são isoestruturais, a discussão detalhada abaixo se baseia no exemplo do complexo de európio. Na segunda esfera de coordenação dos íons lantanídeos estão localizados três íons cloreto a uma distância de 4,664 Å (Cl (1)) e 4,696 Å (Cl (2)), e 4,848 Å (Cl) (3), respectivamente do Eu^{3+} , e também duas moléculas de água de hidratação (O13 e O14). Embora as moléculas de água e íons cloreto possam coordenar com os íons Ln^{3+} , as moléculas de água fornecem, provavelmente, mais estabilidade na primeira esfera de coordenação, devido às ligações de hidrogênio intermoleculares com as outras moléculas de água e os grupos carbonila do CB[6]. A Figura 6.20 apresenta a unidade de coordenação do composto contendo Eu^{3+} .

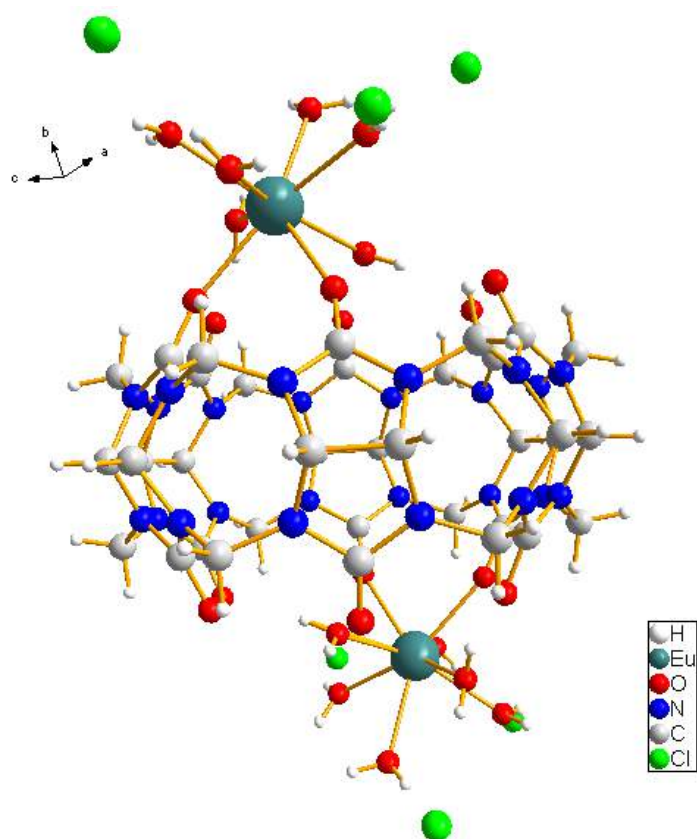


Figura 6.20: Unidade de coordenação do composto Eu-CB[6].

Todas as estruturas determinadas podem ser descritos como compostos de coordenação 0D discretas (estruturas não-poliméricas). Neste caso, o crescimento do cristal é dirigido pelas ligações de hidrogênio intermoleculares. No tocante a essas interações (Figura 6.21), apenas os átomos de oxigênio O(1) e O(2) do ligante não fazem ligações de hidrogênio devido à coordenação com os cátions metálicos. No composto de európio, as interações: O(3)...H(A)-O(7) (1,991 Å) , O(4)...H(B)-O(9) (2,095 Å) e O(6)...H(B)-O(8) (1,860 Å) foram observados entre o CB[6] e as moléculas de água na primeira esfera de coordenação . Também relacionada com os átomos de oxigênio da CB[6] , ainda foi notada a ligação de hidrogênio O(5)...H(B)-O(14) (2,008 Å) de uma molécula de água de hidratação O14. As Tabelas A1-A4 no anexo 3 trazem as distâncias de ligação das interações de hidrogênio dos compostos.

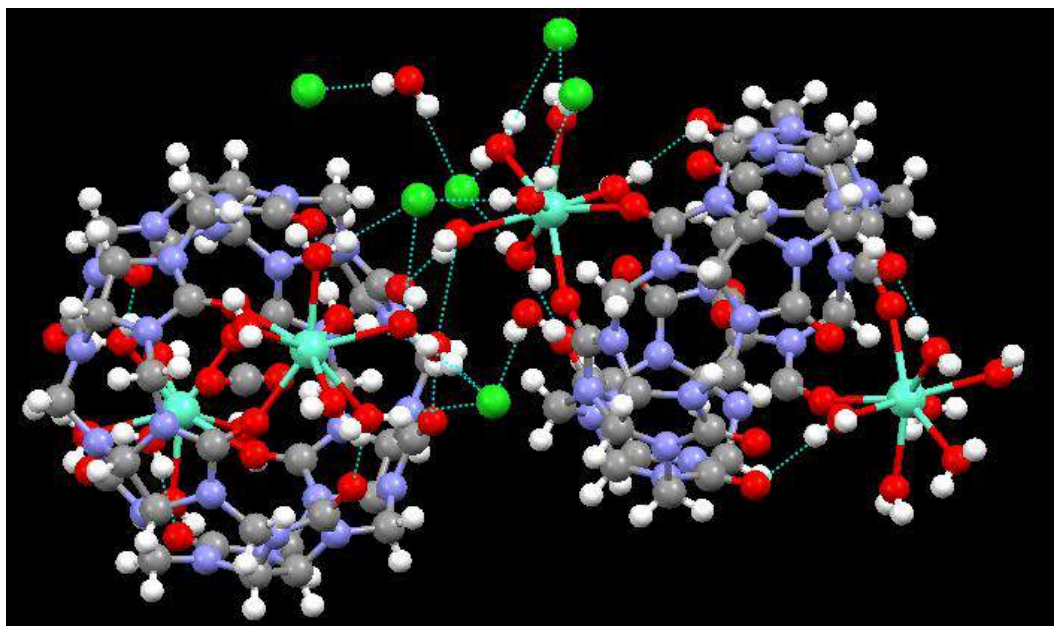


Figura 6.21: Ligações de hidrogênio no Eu-CB[6].

As moléculas de água de hidratação desempenham um papel importante nas interações intermoleculares, interligando as unidades OD e os íons cloreto. As unidades de coordenação estão interligadas gerando o empacotamento cristalino, como mostrado na Figura 6.22. Uma vez que os outros compostos são isoestruturais ao Eu-CB[6], a descrição para as ligações de hidrogênio também é similar e relevante para eles.

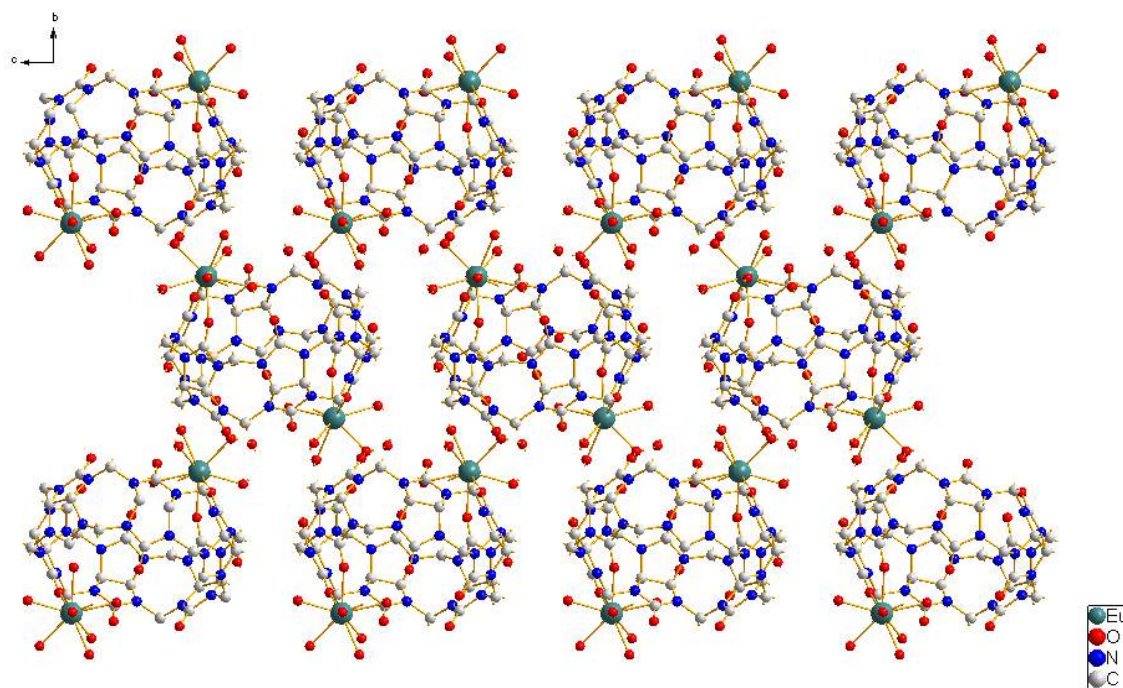


Figura 6.22: Empacotamento cristalino final do Eu-CB[6].

2.3.3. Propriedades Físico-Químicas: TGA e Luminescência

As análises térmicas para os compostos foram realizadas sob atmosfera de N_2 e todas as perdas de massa dos complexos associados às moléculas de água (coordenação, adsorvida e hidratação), perda dos íons cloreto e a decomposição do CB[6]. Para o composto Eu-CB[6] (Figura 6.23), a decomposição térmica começa com duas etapas de perda de massa (25 °C-286 °C), relacionadas com a água adsorvida, quatro moléculas de hidratação e doze moléculas de água coordenadas (16,8% calculado, 17,1% experimental). Em seguida, observou-se uma perda de massa de 63,7%, correspondente ao ligante orgânico e aos íons cloreto (63,9% calculado). A completa decomposição do composto resulta no óxido de európio, Eu_2O_3 (19,3% calculado; 19,2% experimental). Para os demais complexos, o comportamento é similar e mostrado na Figura A2, anexo 3.

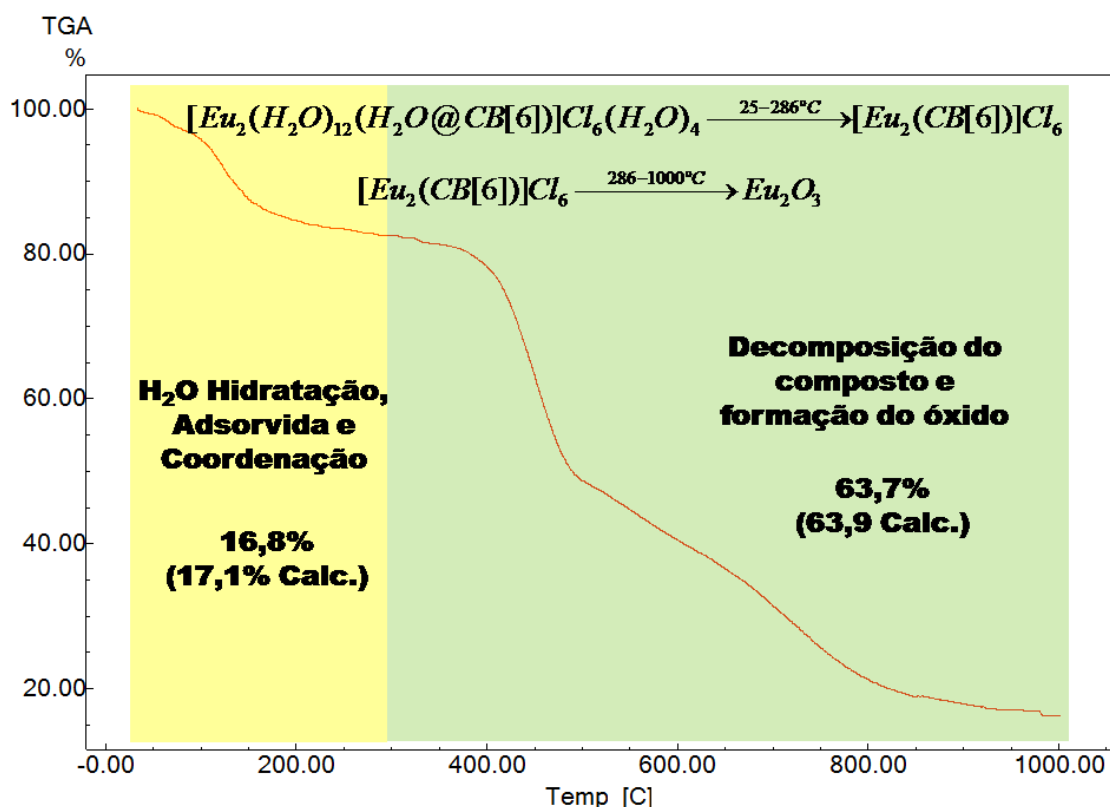


Figura 6.23: Curva TGA do sistema Eu-CB[6] em atmosfera de N₂. Em destaque, o esquema de decomposição do composto.

Uma vez que a luminescência é a propriedade mais importante e explorada dos íons lantanídeos trivalentes, foi investigada a fotoluminescência dos compostos Eu-CB[6], Tb-CB[6] e Sm-CB[6] no estado sólido à temperatura ambiente. Poucos trabalhos reportam tais propriedades dos compostos de lantanídeos e CB[6] [35,40], a maior parte enfocando apenas a estrutura cristalina.

Em todos os compostos, os processos de excitação e de emissão foram centrados nos íons metálicos. Nos espectros de excitação dos compostos analisados (Figuras A3-A5, anexo 3), foram observadas as típicas transições intra-4f, característicos dos íons Eu³⁺, Sm³⁺ e Tb³⁺, a partir dos estados fundamentais ⁷F₀, ⁶H_{5/2} e ⁵F₆, respectivamente. As bandas referentes ao ligante não foram observadas, indicando uma transferência de energia intramolecular não eficaz do CB[6] para os íons metálicos. Embora o espectro de emissão do CB[6] (Figura 6.24) mostre uma banda de emissão na região do azul (centrado em 464 nm), essa banda não é detectada nos espectros de emissão, devido à maior

intensidade de emissão dos íons lantanídeos. Estas observações estão em boa concordância com a literatura, uma vez que foi relatado que a luminescência destes ligantes diminui devido à complexação com metais [53].

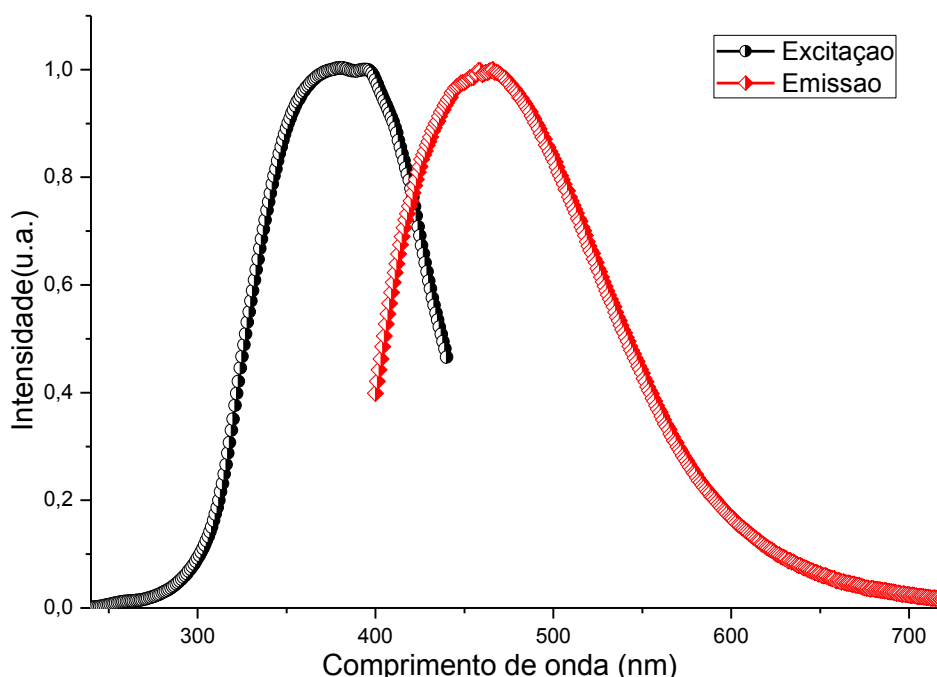


Figura 6.24: Espectro de excitação e emissão no estado sólido a temperatura ambiente do CB[6] livre.

O complexo Eu-CB[6] foi excitado em 394 nm, correspondente à transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$, e o espectro de emissão é mostrado na Figura 6.25. Foram observadas transições dos níveis excitados 5D_0 e 5D_1 para os níveis 7F_J ($J = 0-4$), sugerindo um decaimento não-radiativo lento ${}^5D_1 \rightarrow {}^5D_0$. Essas transições de baixa ordem (partindo do 5D_1) não foram relatadas ainda na literatura em compostos de lantanídeos com cucurbiturilas. Apenas um pico foi observado na transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, indicando a presença de apenas um centro de emissão Eu^{3+} , em concordância com os resultados cristalográficos. A intensidade relativa anormal entre as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ e a presença do pico ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ indicam que o composto tem baixa simetria local e alta simetria global [54,55]. Isto também sugere que o ambiente de coordenação do Eu^{3+} é próximo de um grupo pontual de alta simetria [54,55]. Mais uma vez, os resultados estão em boa concordância com a análise estrutural, visto que o composto tem um centro de

inversão (nas coordenadas [0,0,0]) e outros trabalhos na literatura mostram que este comportamento é consistente com Eu^{3+} na geometria antiprisma quadrada e poliedro de coordenação levemente distorcido do grupo pontual D_{4d} [55].

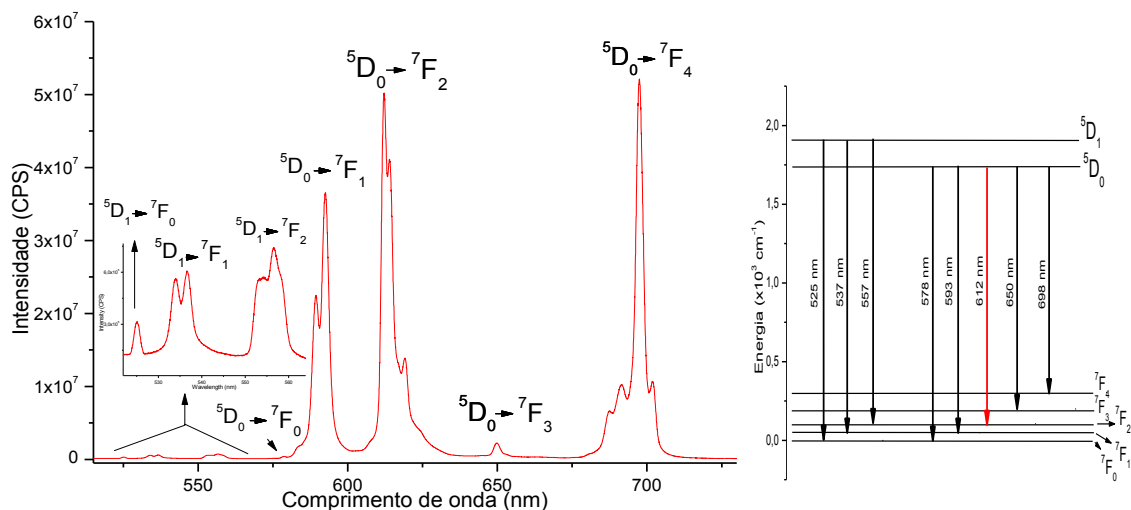


Figura 6.25: Espectro de emissão (com excitação em 394 nm) no estado sólido a temperatura ambiente e níveis de energia experimentais do Eu-CB[6].

A Figura 6.26 mostra o espectro de emissão a temperatura ambiente do Sm-CB[6] excitado em 401 nm, correspondente à transição $^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^6\text{P}_{3/2}$ dos íons Sm^{3+} . Todas as transições observadas foram a partir do nível $^4\text{G}_{5/2}$ para os níveis $^6\text{H}_J$ ($J = 5/2, 7/2, 9/2$ e $11/2$), sendo o pico mais intenso localizado em 594 nm, relacionado com a transição $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$ responsável pela emissão na cor laranja. As transições $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$ e $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$ são permitidas por dipolo magnético, contudo as transições $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$ e $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{11/2}$ são puramente permitidas por dipolo elétrico. A razão das áreas das transições $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$ e $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$ é um parâmetro experimental utilizado para medir a simetria do ambiente coordenação do Sm^{3+} [56-59]. No nosso caso, este valor foi de 0,6, o que indica que os íons samário estão em um ambiente ligeiramente distorcido de uma simetria local com centro de inversão [59]. Novamente, estes resultados estão em boa concordância com a estrutura do cristal.

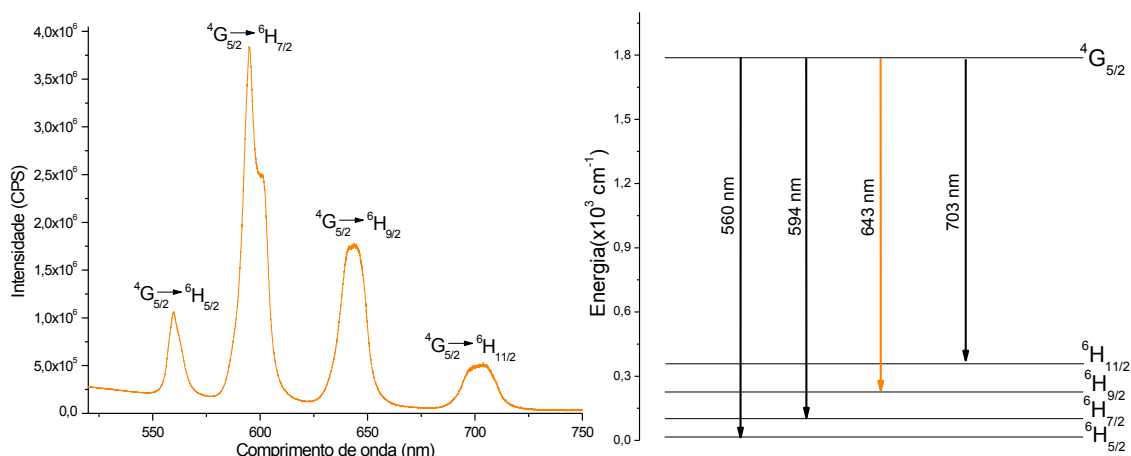


Figura 6.26: Espectro de emissão (com excitação em 401 nm) no estado sólido a temperatura ambiente e níveis de energia experimentais do Sm-CB[6].

O composto Tb-CB[6] foi excitado em 368 nm, correspondendo à transição $^7F_6 \rightarrow (^5G_4, ^5L_{10})$ e o espectro de emissão é mostrado na Figura 6.27. Foram observadas transições a partir do nível 5D_4 emissão para os estados 7F_J ($J = 0-6$). As emissões menos intensas $^5D_4 \rightarrow ^7F_{0,1,2}$ ainda não foram relatadas em compostos com este ligantes. Não foi observada nenhuma emissão partindo do nível 5D_3 , o que indica um decaimento não-radiativo rápido $^5D_3 \rightarrow ^5D_4$. O pico mais intenso localizado em 543 nm está relacionado com a transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, responsável pela emissão de luz verde. A presença de apenas um pico na transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ sugere que o composto apresenta um único centro emissor de térbio, como pode ser observado na estrutura cristalina [60].

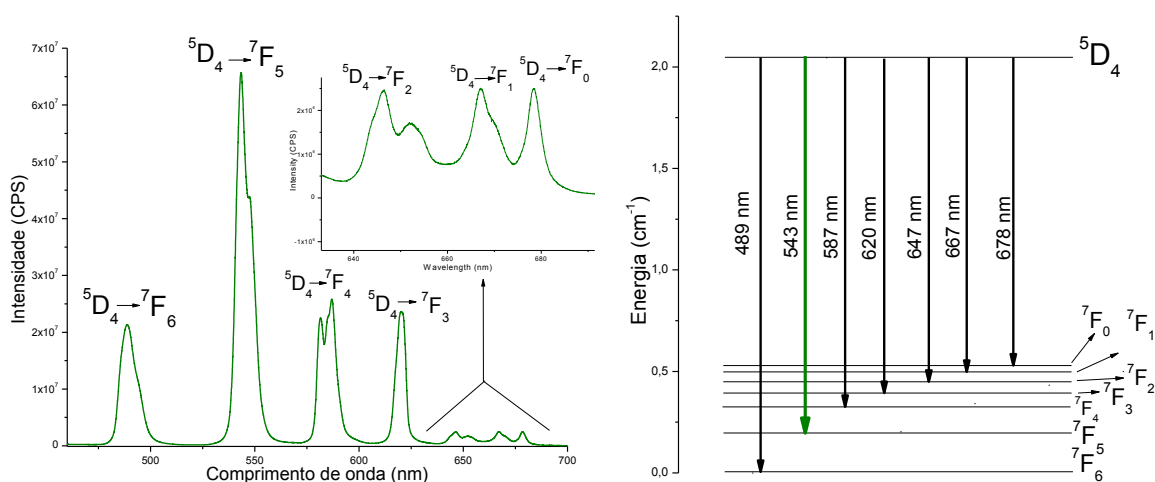


Figura 6.27: Espectro de emissão (com excitação em 368 nm) no estado sólido a temperatura ambiente e níveis de energia experimentais do Tb-CB[6].

3. CONCLUSÕES PARCIAIS

O composto Sm(Cu)-CB[6] foi cristalizado por evaporação lenta do solvente a temperatura ambiente. O composto é constituído de cristais na forma placas retangulares, sendo estes aglomerados com dimensões na faixa de centenas de micrômetros. A análise elementar e os resultados de TGA indicam uma fórmula mínima $[\text{SmCu}(\text{CB}[6])_{0,5}\text{Cl}_5]15\text{H}_2\text{O}$, composição esta também confirmada por EDS. O composto apresentou propriedades ópticas em função da temperatura, ocorrendo mudança reversível de coloração (verde para marrom) de acordo com a hidratação/desidratação. Essas mudanças foram acompanhadas por microscopia eletrônica de varredura em que observamos pequenas mudanças na morfologia do composto de acordo com a umidade. Observamos também uma dependência desse fenômeno com a luminescência do composto. Entre 60 °C e 120 °C notamos um comportamento linear da intensidade da luminescência da transição ${}^4\text{G}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$ com a temperatura da amostra, embora mais investigações sejam necessárias nesse sentido.

A síntese na ausência do metal de transição levou à obtenção de uma série isoestrutural $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{H}_2\text{O}@\text{CB}[6])]\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_4$ ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ e Tm^{3+}). Nestes compostos o lantanídeo encontra-se octacoordenado por oxigênios oriundos das moléculas de água e do ligante CB[6], diferente de compostos similares na literatura em que o contra-íon ocupa a primeira esfera de coordenação. A análise elementar e o TGA estão de acordo com a fórmula mínima encontrada.

O espectro de excitação e emissão apresenta as bandas típicas de cada um dos respectivos íons lantanídeos. Foram observadas nos compostos de európio e térbio transições de baixa ordem ainda não relatadas na literatura em compostos com este ligante. Os sinais e as intensidades obtidas estão consistentes para íons Ln^{3+} com geometria antiprisma quadrado e simetria levemente distorcida do grupo pontual D_{4d} .

REFERÊNCIAS

- [1] Kauffman, G. B. ***Souphus Mads Jorgensen (1837-1914): A Chapter in Coordination Chemistry History***. Journal of Chemical Education, 56, 1959, 521-527.
- [2] Lehn, J-M. ***Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives***. Ed. VHC, 1995.
- [3] Lehn, J-M. ***Toward Self-Organization and Complex Matter***. Science, 29, 2002, 2400-2403.
- [4] Netto, A. V. G., Frem, R. C. G., Mauro, A. E. ***A Química Supramolecular de Complexos Pirazólicos***. Química Nova, 31, 2008, 1208-1217.
- [5] Toma, H. E., Araki, K. ***Química de Sistemas Supramoleculares Constituídos por Porfirinas e Complexos Metálicos***. Química Nova, 25, 2002, 962-975.
- [6] <http://www.ucmp.berkeley.edu/glossary/gloss3/dna.html> acessado em 05/2012.
- [7] Pedersen, C. J. ***The Discovery of Crown Ethers***. Nobel Prize Lecture, 1987.
- [8] McCleverty, J. A., Meyer, T. J. ***Comprehensive Coordination Chemistry II: From Biology to Nanotechnology***. Vol. 1, Ed. Elsevier, 2003.
- [9] Walkowiak, W., Ulewicz, M., Kozłowski, C. A. ***Application of Macrocyclic Compounds for Metal Ions Separation and Removal – A Review***. Ars Separatoria Acta, 1, 2002, 87-98.
- [10] Klöck, C., Dsouza, R. N., Nau, W. M. ***Cucurbituril-Mediated Supramolecular Acid Catalysis***. Organic Letters, 11, 2009, 2595-2598.
- [11] Tuncel, D., Katterle, M. ***pH-Triggered Dethreading-Rethreading and Switching of Cucurbit[6]uril on Bistable [3]Pseudorotaxanes and [3]Rotaxanes***. Chemistry – A European Journal, 14, 2008, 4110-4116.
- [12] Vila-Nova, S. P., Pereira, G. A. L., Albuquerque, R. Q., Mathis, G., Bazin, H., Autiero, H., de Sá, G. F., Alves Jr, S. ***Study of the Luminescence of Eu(III), Tb(III) and Gd(III) Cryptates Containing Py(CO₂Et)₂ as Ligands***. Journal of Luminescence, 109, 2004, 173-179.

- [13] Hardie, M. J. **Hydrogen Bonded Network Structure Constructed from Molecular Hosts**. *Structure and Bonding*, 111, 2004, 139-174.
- [14] Behrend, R., Meyer, E., Rusche, F., **Über Condensationsprodukte aus Glycoluril und Formaldehyd**. *Liebigs Annalen der Chemie*, 339, 1905, 1-37.
- [15] Freeman, W. A., Mock, W. L., Shih, N-Y. **Cucurbituril**. *Journal of the American Chemical Society*, 103, 1981, 7367-7368.
- [16] Demets, G. J-F. **Cucurbiturilas**. *Química Nova*, 30, 2007, 1313-1322.
- [17] Lagona, J., Mukhopadhyay, P., Chakrabarti, S., Isaacs, L. **The Curcubit[n]uril Family**. *Angewandte Chemie International Edition*, 44, 2005, 4844-4870.
- [18] Day, A., Arnold, A. P., Blanch, R., Snushall, B. **Controlling Factors in the Synthesis of Cucurbituril and Its Homologues**. *Journal of Organic Chemistry*, 66, 2001, 8094-8100.
- [19] Kim, J., Jung, I-S., Kim, S-Y., Lee, E., Kang, J-K., Sakamoto, S., Yamaguchi, K., Kim, K. **New Cucurbituril Homologues: Syntheses, Isolation, Characterization, and X-Ray Crystal Structures of Cucurbit[n]uril (n= 5,7 and 8)**. *Journal of the American Chemical Society*, 122, 2000, 540-541.
- [20] Isaacs, L., Liu, S., Huang, W-H. **Modern Supramolecular Chemistry: Strategies for Macrocyclic Synthesis**. Editora Weinheim, 2008.
- [21] Isaacs, L. **Cucurbit[n]urils: From Mechanism to Structure and Function**. *Chemical Communications*, 2009, 619-629.
- [22] Masson, E., Ling, X., Joseph, R., Keyeremeh-Mensah, L., Lu, X. **Cucurbituril Chemistry: A Tale of Supramolecular Success**. *RSC Advances*, 2, 2012, 1213-1247.
- [23] Gerasko, O. A., Samsonenko, D. G., Fedin, V. P. **Supramolecular Chemistry of Cucurbiturils**. *Russian Chemical Reviews*, 71, 2002, 741-760.
- [24] Isaacs, L. **The Mechanism of Cucurbituril Formation**. *Israel Journal of Chemistry*, 51, 2011, 578-591.

- [25] Lee, J. W., Samal, S., Selvapalam, N., Kim, H-J., Kim, K. ***Cucurbituril Homologues and Derivatives: New Opportunities in Supramolecular Chemistry***. Accounts of Chemical Research, 36, 2003, 621-630.
- [26] Parvari, G., Reany, O., Keinan, E. ***Applicable Properties of Cucurbiturils***. Israel Journal of Chemistry, 51, 2011, 646-663.
- [27] Klöck, C., Dsouza, R. N., Nau, W. M. ***Cucurbituril-Mediated Supramolecular Acid Catalysis***. Organic Letters, 11, 2009, 2595-2598.
- [28] Huang, Y., Tao, Z., Xue, S-F., Zhu, Q-J. ***Progress of Cucurbit[n]urils in Drug Delivery System***. Chemical Journal of Chinese Universities-Chinese, 32, 2011, 2022-2031.
- [29] Uzunova, V. D., Cullinane, C., Brix, K., Nau, W. M., Day, A. I. ***Toxicity of Cucurbit[7]uril and Cucurbit[8]uril: An Exploratory in vitro and in vivo Study***. Organic and Biomolecular Chemistry, 8, 2010, 2037-2042.
- [30] Lü, J., Lin, J-X., Cao, M-N., Cao, R. ***Cucurbituril: A Promising Organic Building Block for the Design of Coordination Compounds and Beyond***. Coordination Chemistry Reviews, 257, 2013, 1334-1356.
- [31] Bardelang, D., Udachin, K. A., Leek, D. M., Margeson, J. C., Chan, G., Ratcliffe, C. I., Ripmeester, J. A. ***Cucurbit[n]urils (n=5-8): A Comprehensive Solid State Study***. Crystal Growth & Design, 11, 2011, 5598-5614.
- [32] Yoon, M., Suh, K., Kim, H., Kim, Y., Selvapalam, N., Kim, K. ***High and Highly Anisotropic Proton Conductivity in Organic Molecular Porous Materials***. Angewandte Chemie International Edition, 50, 2011, 7870-7873.
- [33] Xiao, X., Tao, Z., Xue, S-F., Zhang, Y-Q., Zhu, Q-J., Liu, J-X., Wei, G. ***Coordination Polymers Constructed from Alkali metal ions and (OH)₁₀Cucurbit[5]uril***. Crystal Engineering Communications, 13, 2011, 3794-3800.
- [34] Zhang, Y-Q., Zhen, L-M., Yu, D-H., Zhao, Y-J., Xue, S-F., Zhu, Q-J., Tao, Z. ***Structure of Supramolecular Assemblies Formed by Substituted Cucurbiturils and Metal Ions***. Journal of Molecular, 875, 2008, 435-441.
- [35] Gerasko, O. A., Mainicheva, E. A., Naumova, M. I., Neumaler, M., Kappes, M. M., Lebedkin, S., Fenske, D., Fedin, V. P. ***Sandwich-Type Tetranuclear***

Lanthanide Complex with Cucurbit[6]uril: From Molecular Compounds to Coordination Polymers. *Inorganic Chemistry*, 47, 2008, 8869-8880.

[36] Thuéry, P. ***L-Cysteine as a Chiral Linker in Lanthanide-Cucurbit[6]uril One-Dimensional Assemblies.*** *Inorganic Chemistry*, 50, 2011, 10558-10560.

[37] Thuéry, P. ***Uranyl-Lanthanide Heterometallic Complexes with Cucurbit[6]uril and Perrhenate Ligands.*** *Inorganic Chemistry*, 48, 2009, 825-827.

[38] Kasuga, N. C., Umeda, M., Kidokoro, H., Ueda, K., Hattori, K., Yamaguchi, K. ***Four Novel Solid-State Supramolecular Assemblies Constructed from Decavanadate Salts and DecamethylCucurbit[5]uril.*** *Crystal Growth & Design*, 9, 2009, 1494-1498.

[39] Fedin, V. P., Gramlich, V., Wörle, M., Weber, T. ***Supramolecular Assemblies Based on Cucurbituril Adducts of Hydrogen-Bonded Cubane-Typed Molybdenum-Nickel Sulfide Aqua Complexes.*** *Inorganic Chemistry*, 40, 2001, 1074-1077.

[40] Gerasko, O. A., Mainicheva, E. A., Naumova, M. I., Yurjeva, O. P., Alberola, A., Vicent, C., Llusar, R., Fedin, V. ***Tetranuclear Lanthanide Aqua Hydroxo Complexes with Macocyclic Ligand Cucurbit[6]uril.*** *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2008, 416-424.

[41] Liu, J-X., Dong, C-H., Long, L-S., Huang, R-B., Zheng, L-S. ***From 1D Zigzag Chain to 1D Tubular Structure, Weak Field Ligand-Dependent Assembly of Cucurbit[6]uril-Based Tubular Coordination Polymer.*** *Dalton Transactions*, 2009, 7344-7346.

[42] Chen, K., Hu, Y-F., Xiao, X., Xue, S-F., Tao, Z., Zhang, Y-Q., Zhu, Q-J., Liu, J-X. ***Homochiral 1D-Helical Coordination Polymers from Achiral Cucurbit[5]uril: Hydroquinone-Induced Spontaneous Resolution.*** *RSC Advances*, 2, 2012, 3217-3220.

[43] Chen, K., Liang, L-L., Zhang, Y-Q., Zhu, Q-J., Xue, S-F., Tao, Z. ***Novel Supramolecular Assemblies Based on Coordination of Samarium Cation to Cucurbit[5]uril.*** *Inorganic Chemistry*, 50, 2011, 7754-7760.

- [44] Thuéry, P. **Lanthanide Ion Complex with 2-, 3- or 4-Sulfobenzoate and Cucurbit[6]uril**. *Crystal Growth & Design*, 12, 2012, 1632-1640.
- [45] Park, K-M., Whang, D., Lee, E., Heo, J., Kim, K. **Transition Metal Ion Directed Supramolecular Assembly of One- and Two-Dimensional Polyrotaxanes Incorporating Cucurbituril**. *Chemistry – A European Journal*, 8, 2002, 498-508.
- [46] Che, K., Feng, X., Liang, L-L. Zhang, Y-Q., Zhu, Q-J., Xue, S-F., Tao, Z. **Coordination and Supramolecular Self-Assemblies of Alkali and Alkaline Earth Metal Ions to Cucurbit[5]uril in the Presence of Nitrophenol**. *Crystal Growth & Design*, 11, 2011, 5712-5722.
- [47] Silverstein, R. M., Webster, F. X. **Identificação Espectrofotométrica de Compostos Orgânicos**. LTC, 6° edição, 1998.
- [48] Caldinõ, U., Speghini, A., Berneschi, S., Bettinelli, M., Brenci, M., Pelli, S., Righini, G. C. **Optical Spectroscopy and Waveguide Fabrication in $\text{Sm}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ doped Zinc-Sodium-Aluminosilicate Glasses**. *Optical Materials*, 34, 2012, 1067-1071.
- [49] Li, Y-C., Chang, Y-H., Lin, Y-F., Chang, Y-S., Lin, Y-J. **Synthesis and Luminescent Properties of $\text{Ln}^{3+}(\text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Dy}^{3+})$ -Doped Lanthanum Aluminum Germanate $\text{LaAlGe}_2\text{O}_7$ Phosphor**. *Journal of Alloys and Compounds*, 439, 2007, 367-375.
- [50] Monteiro, J. H. S. K., Mazali, I. O., Sigoli, F. A. **Determination of Judd-Ofelt Intensity Parameters of Pure Samarium(III) Complexes**. *Journal of Fluorescence*, 21, 2011, 2237-2243.
- [51] Ha, M. G., Byeon, M. R., Hong, T. E., Bae, J. S., Kim, Y., Park, S., Yang, H-S., Hong, K. S. **Sm^{3+} -Doped CaTiO_3 Phosphor: Synthesis, Structure and Photoluminescent Properties**. *Ceramics International*, 38, 2012, 1365-1370.
- [52] Ahmed, M. M., Koga, K., Fukudome, M., Sasaki, H., Yuan, D-Q. **Synthesis and Binding Behaviors of Monomethyl Cucurbit[6]uril**. *Tetrahedron Letters*, 52, 2011, 4646-4649.

- [53] Liu, J.X., Long, L.S., Huang, R.B., Zheng, L.S. ***Interesting Anion-Inclusion Behavior of Cucurbit[5]uril and Its Lanthanide-Capped Molecular Capsule.*** Inorganic Chemistry, 46, 2007, 10168–10173.
- [54] Sugeta, M., Yamase, T. ***Crystal Structure and Luminescence site of $\text{Na}_9[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]\cdot 32\text{H}_2\text{O}$.*** Bulletin of the Chemical Society of Japan, 66, 1993, 444-449.
- [55] Sá Ferreira, R. A., Nobre, S. S., Granadeiro, C. M., Nogueira, H. I. S., Carlos, L. D., Malta, O. L. ***A theoretical interpretation of the abnormal $5D_0 \rightarrow 7F_4$ intensity based on the Eu^{3+} local coordination in the $\text{Na}_9[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ polyoxometalate*** Journal of Luminescence, 121, 2006, 561-567.
- [56] Monteiro, J. H. S. K., Mazali, I. O., Sigoli, F. A. ***Determination of Judd-Ofelt Intensity Parameters of Pure Samarium(III) Complexes.*** Journal of Fluorescence, 21, 2011, 2237.
- [57] Thulasiramudu, A., Buddhudu, S. ***Optical Characterization of Sm^{3+} and Dy^{3+} : $\text{ZnO-PbO-B}_2\text{O}_3$ glasses.*** Spectrochimica Acta Part A, 67, 2007, 802-807.
- [58] Ahmed, Z., Dar, W. A., Iftikhar, K. ***Synthesis and Luminescence Study of a Highly Volatile Sm(III) Complex.*** Inorganic Chimica Acta, 392, 2012, 446-453.
- [59] Ha, M. G., Byeon, M. R., Hong, T. E., Bae, J. S., Kim, Y., Park, S., Yang, H-S., Hong, K. S. ***Sm^{3+} -Doped CaTiO_3 phosphor: Synthesis, Structure and Photoluminescence Properties.*** Ceramics International, 38, 2012, 1365-1370.
- [60] Yan, B., Bai, Y-Y. ***Photophysics of the Lanthanide Complexes with Conjugated Carboxylic Acids by Low Temperature Fluorescent Spectroscopy.*** Journal of Fluorescence, 15, 2005, 605-611.

CAPÍTULO 7: CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

1. CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

Por fim, concluímos que o uso de ligantes macrocíclicos e flexíveis na síntese de novos compostos e redes de coordenação se mostrou uma boa opção. O método hidrotermal e de evaporação foram eficientes na obtenção de compostos monocristalinos, muito embora alguns deles necessitem de ajustes experimentais no sentido de se ter cristais adequados para difração de raios-X de monocristal. As propriedades ópticas dos compostos com cucurbiturilas se mostraram interessantes, enquanto os compostos derivados do H₂PDA apresentam potências para aplicações como inibidores tumorais.

Como perspectiva para os sistemas Cu-IDA, esperamos realizar futuros experimentos com os demais metais da série 3d e investigar as propriedades destes compostos como catalisadores em reações orgânicas. No caso do sistema Cu-PDA, temos como perspectivas a otimização dos parâmetros de síntese para obtenção de bons cristais a fim da resolução da estrutura do composto. Espera-se usar uma metodologia semelhante para obter compostos com outros metais de transição tais como zinco, cobalto e manganês. Esperamos explorar possíveis aplicações desses sistemas como drogas analgésicas de ação no sistema nervoso central.

Para os sistemas Ln-PDA, esperamos estender a metodologia de síntese e caracterização para os demais íons lantanídeos, assim como a obtenção de suas respectivas estruturas de monocristal. Observamos na literatura que redes de coordenação com o ligante H₂PDA apresentam mudanças estruturais em função da contração lantanídica, e por isso, pretendemos realizar investigações aprofundadas nesse sentido de modo a obtermos um modelo teórico para este fenômeno em função dos dados experimentais cristalográficos.

Futuras investigações serão feitas para obtenção da estrutura cristalina do composto Sm(Cu)-CB[6], bem como estudar as relações entre a intensidade da luminescência em função da temperatura, visando obter um sensor de umidade. Para os compostos Ln-CB[6], propõe-se estudar as propriedades espectroscópicas a baixa temperatura, bem como utilizar métodos teóricos para previsão das propriedades espectroscópicas destes materiais.

ANEXO 1:
Informações complementares do
Capítulo 3

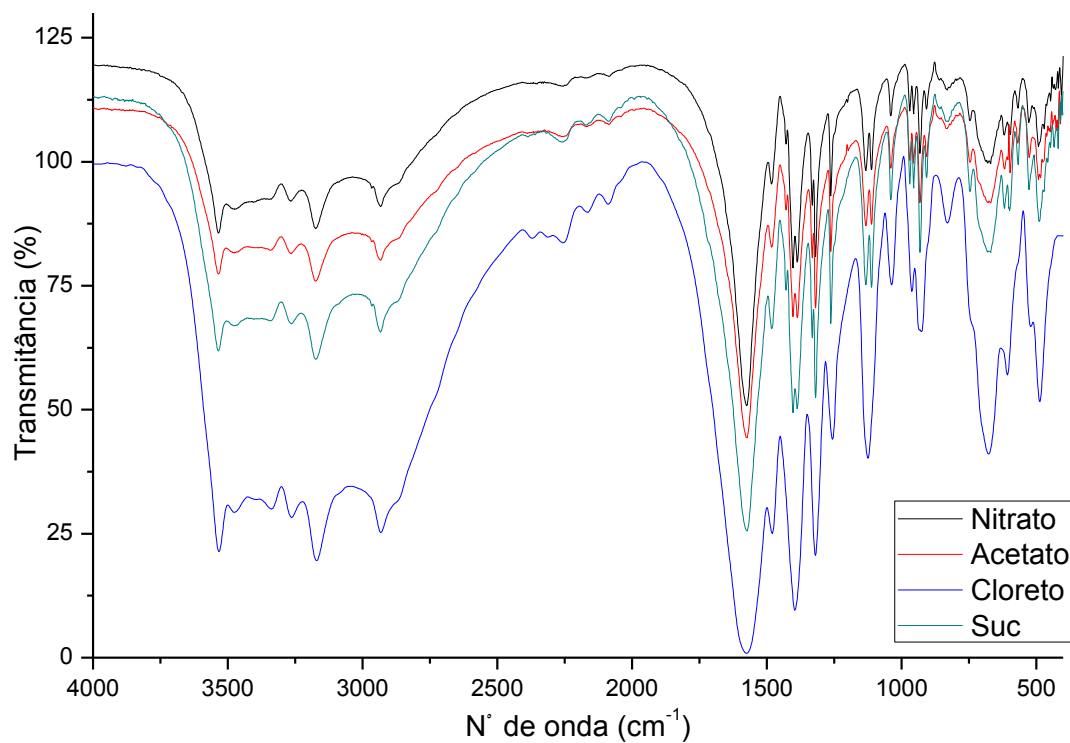


Figura A1: Espectro de infravermelho do $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]$ sintetizado a partir do nitrato de cobre (preto), acetato de cobre (vermelho), cloreto de cobre (azul) e na presença de ácido succínico (verde).

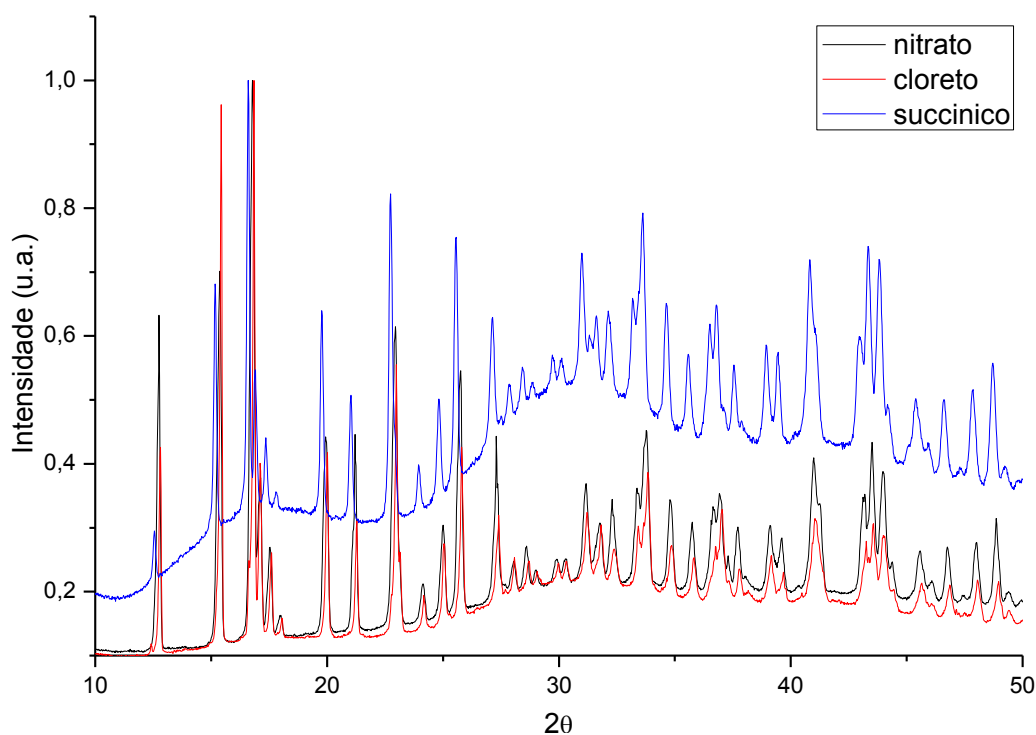


Figura A2: Padrões de difração de pó do $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]$ sintetizado a partir do nitrato de cobre (preto), cloreto de cobre (vermelho) e na presença de ácido succínico (azul).

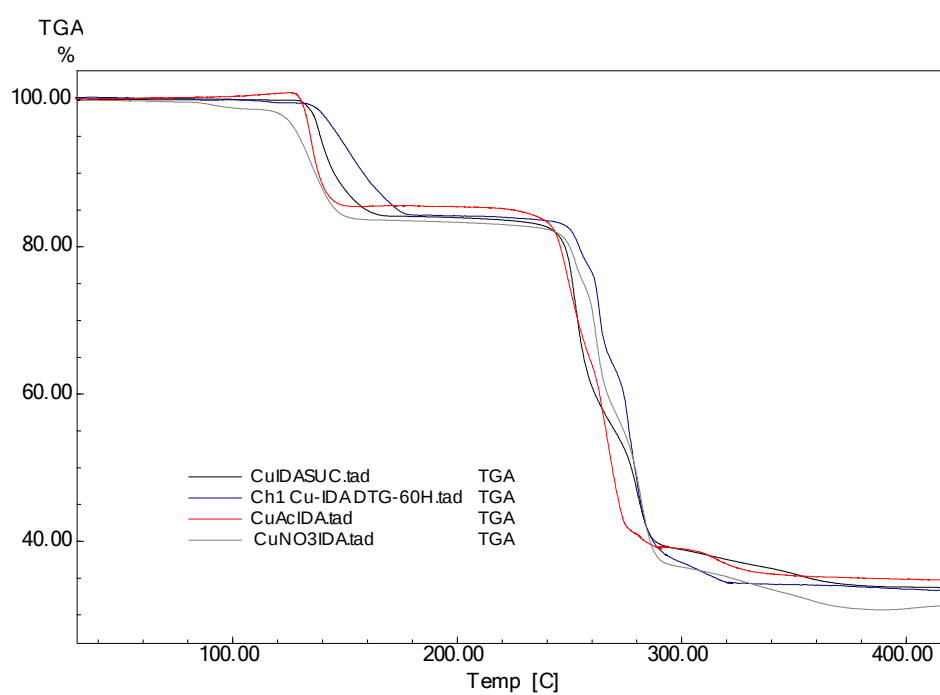


Figura A2: Curvas termogravimétricas $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]$ sintetizado a partir do nitrato de cobre (cinza), acetato de cobre (vermelho), cloreto de cobre (azul) e na presença de ácido succínico (preto).

ANEXO 2:
Informações complementares do
Capítulo 5

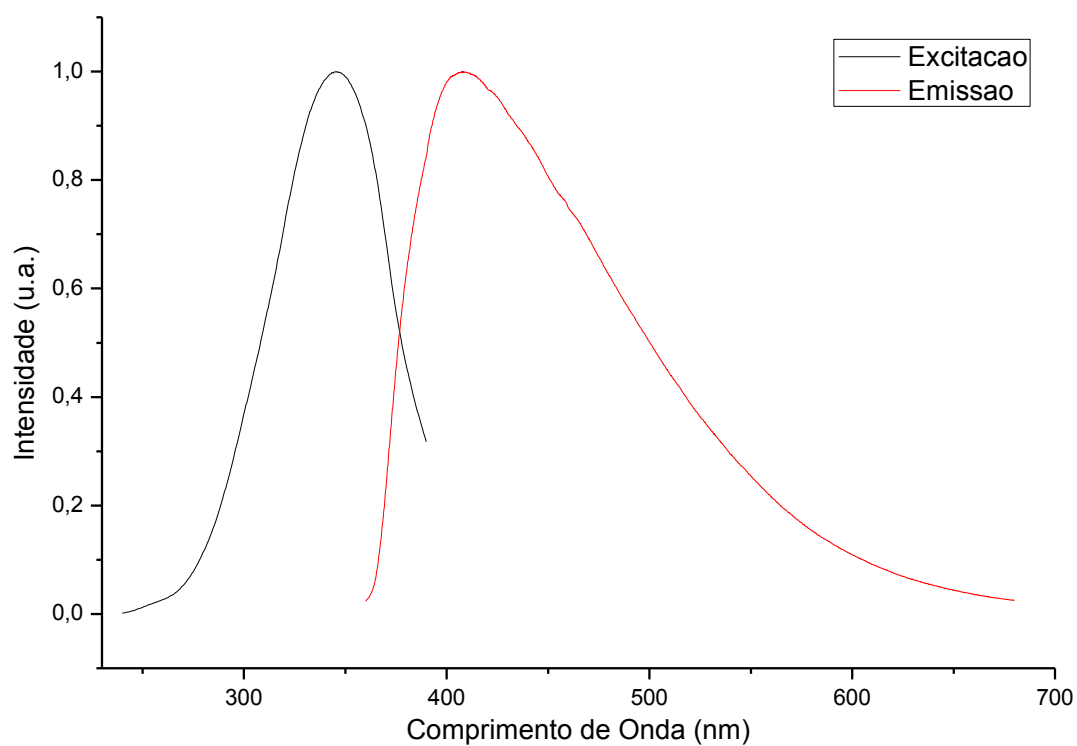


Figura A1: Espectro de excitação e emissão do ligante H2PDA livre.

Tabela A1: Comparação entre as distâncias Eu-O no poliedro de coordenação

Cif teórico	Cif experimental
Eu-O1 = 2,495 Å	Eu-O1 = 2,481 Å
Eu-O2 = 2,492 Å	Eu-O2 = 2,472 Å
Eu-O3 = 2,520 Å	Eu-O3 = 2,567 Å
Eu-O4 = 2,635 Å	Eu-O4 = 2,635 Å
Eu-O5 = 2,379 Å	Eu-O5 = 2,389 Å
Eu-O6 = 2,349 Å	Eu-O6 = 2,357 Å
Eu-O7 = 2,372 Å	Eu-O7 = 2,365 Å
Eu-O8 = 2,447 Å	Eu-O8 = 2,409 Å
Eu-Ow = 2,381 Å	Eu-Ow = 2,666 Å

ANEXO 3:
Informações complementares do
Capítulo 6

Tabela A1: Geometria das ligações de hidrogênio no Eu-CB[6] (Å, °).

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
O7—H7A...O3	0.82 (2)	2.00 (3)	2.805 (7)	170 (14)
O7—H7B...O14	0.82 (2)	1.89 (2)	2.710 (8)	174 (9)
O8—H8A...Cl3	0.82 (2)	2.40 (3)	3.220 (5)	172 (9)
O8—H8B...O6 ⁱ	0.82 (2)	1.89 (4)	2.662 (7)	155 (9)
O9—H9A...Cl1 ⁱⁱ	0.81 (2)	2.65 (4)	3.409 (7)	156 (8)
O9—H9B...O4 ⁱⁱⁱ	0.82 (2)	2.10 (3)	2.918 (8)	171 (9)
O10—H10A...Cl1 ⁱⁱ	0.81 (2)	2.23 (2)	3.034 (5)	177 (8)
O10—H10B...Cl2 ^{iv}	0.80 (2)	2.40 (3)	3.168 (6)	161 (6)
O11—H11A...Cl2 ^{iv}	0.82 (2)	2.27 (4)	3.045 (6)	156 (8)
O11—H11B...Cl1	0.82 (2)	2.24 (3)	3.025 (5)	160 (7)
O12—H12A...Cl1	0.82 (2)	2.48 (4)	3.238 (7)	155 (7)
O12—H12B...Cl3	0.83 (2)	2.38 (5)	3.174 (6)	161 (11)
O13—H13C...Cl2	0.83 (2)	2.34 (3)	3.149 (8)	164 (10)
O13—H13D...Cl3	0.83 (2)	2.46 (4)	3.257 (8)	160 (8)
O14—H14A...Cl3	0.82 (2)	2.38 (3)	3.190 (5)	168 (9)
O14—H14B...O5 ⁱ	0.82 (2)	1.99 (2)	2.815 (7)	180 (9)

Códigos de simetria: (i) $-x, -y, -z$; (ii) $x, -y+1/2, z+1/2$; (iii) $-x, y+1/2, -z+1/2$; (iv) $-x+1, y-1/2, -z+1/2$.

Tabela A2: Geometria das ligações de hidrogênio no Sm-CB[6] (Å, °).

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
O7—H7B...O14	0.83 (2)	1.90 (4)	2.698 (7)	161 (10)
O8—H8A...Cl3	0.83 (2)	2.39 (2)	3.213 (5)	170 (8)
O8—H8B...O6 ⁱ	0.82 (2)	1.85 (3)	2.648 (6)	165 (9)
O9—H9B...O4 ⁱⁱ	0.82 (2)	2.27 (6)	2.952 (7)	141 (9)
O10—H10B...Cl2 ⁱⁱⁱ	0.81 (2)	2.36 (2)	3.161 (6)	173 (7)
O11—H11A...Cl2 ⁱⁱⁱ	0.82 (2)	2.24 (3)	3.050 (5)	169 (7)
O11—H11B...Cl1	0.82 (2)	2.21 (2)	3.026 (5)	176 (10)
O12—H12A...Cl1	0.82 (2)	2.45 (3)	3.243 (6)	163 (9)
O12—H12B...Cl3	0.83 (2)	2.37 (3)	3.177 (6)	164 (9)
O13—H13C...Cl2	0.83 (2)	2.40 (4)	3.193 (7)	160 (10)
O13—H13D...Cl3	0.83 (2)	2.43 (3)	3.247 (7)	166 (8)
O14—H14A...Cl3	0.82 (2)	2.39 (3)	3.196 (5)	171 (9)
O14—H14B...O5 ⁱ	0.81 (2)	2.03 (3)	2.811 (6)	162 (9)

Códigos de simetria: (i) $-x, -y, -z$; (ii) $-x, y+1/2, -z+1/2$; (iii) $-x+1, y-1/2, -z+1/2$.

Tabela A3: Geometria das ligações de hidrogênio no Tb-CB[6] (Å, °).

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
O7—H7B...O14	0.81 (2)	1.87 (2)	2.682 (4)	173 (5)
O8—H8A...Cl3	0.83 (2)	2.40 (2)	3.213 (3)	171 (5)
O8—H8B...O6 ⁱ	0.82 (2)	1.83 (2)	2.640 (4)	170 (6)
O9—H9B...O4 ⁱⁱ	0.82 (2)	2.09 (2)	2.910 (5)	177 (7)
O10—H10B...Cl2 ⁱⁱⁱ	0.81 (2)	2.32 (2)	3.128 (3)	174 (5)
O11—H11A...Cl2 ⁱⁱⁱ	0.82 (2)	2.24 (2)	3.031 (3)	163 (5)
O11—H11B...Cl1	0.82 (2)	2.22 (3)	2.998 (3)	159 (7)
O12—H12A...Cl1	0.81 (2)	2.42 (3)	3.206 (4)	163 (6)
O12—H12B...Cl3	0.81 (2)	2.40 (4)	3.162 (4)	156 (7)
O13—H13C...Cl2	0.85 (2)	2.28 (2)	3.132 (5)	174 (6)
O13—H13D...Cl3	0.85 (2)	2.38 (3)	3.218 (5)	168 (6)
O14—H14A...Cl3	0.82 (2)	2.36 (2)	3.164 (3)	167 (6)
O14—H14B...O5 ⁱ	0.81 (2)	2.00 (2)	2.803 (4)	170 (6)

Códigos de simetria: (i) $-x, -y, -z$; (ii) $-x, y+1/2, -z+1/2$; (iii) $-x+1, y-1/2, -z+1/2$.

Tabela A4: Geometria das ligações de hidrogênio no Tm-CB[6] (Å, °).

<i>D—H...A</i>	<i>D—H</i>	<i>H...A</i>	<i>D...A</i>	<i>D—H...A</i>
O7—H7B...O14	0.82 (2)	1.88 (2)	2.692 (6)	170 (5)
O8—H8A...Cl3	0.82 (2)	2.39 (2)	3.207 (4)	176 (7)
O8—H8B...O6 ⁱ	0.81 (2)	1.84 (2)	2.636 (5)	169 (6)
O9—H9B...O4 ⁱⁱ	0.81 (2)	2.10 (3)	2.901 (6)	170 (10)
O10—H10B...Cl2 ⁱⁱⁱ	0.81 (2)	2.31 (2)	3.118 (4)	175 (7)
O11—H11A...Cl2 ⁱⁱⁱ	0.82 (2)	2.25 (5)	3.027 (5)	158 (10)
O11—H11B...Cl1	0.82 (2)	2.23 (5)	2.993 (4)	155 (9)
O12—H12A...Cl1	0.82 (2)	2.43 (4)	3.213 (5)	160 (8)
O12—H12B...Cl3	0.82 (2)	2.36 (3)	3.167 (5)	167 (7)
O13—H13C...Cl2	0.86 (2)	2.25 (2)	3.101 (8)	173 (7)
O13—H13D...Cl3	0.85 (2)	2.35 (3)	3.198 (8)	172 (7)
O14—H14A...Cl3	0.83 (2)	2.34 (3)	3.152 (4)	166 (7)
O14—H14B...O5 ⁱ	0.82 (2)	1.97 (2)	2.798 (5)	177 (7)

Códigos de simetria: (i) $-x, -y, -z$; (ii) $-x, y+1/2, -z+1/2$; (iii) $-x+1, y-1/2, -z+1/2$.

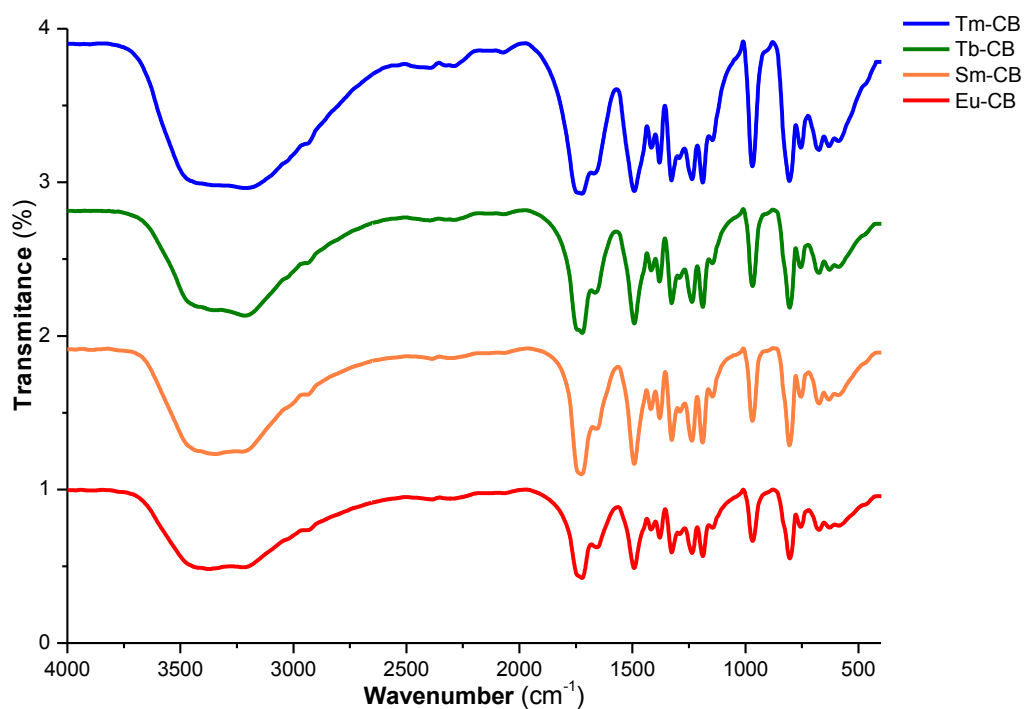


Figura A1: Espectro de infravermelho dos compostos Ln-CB[6]

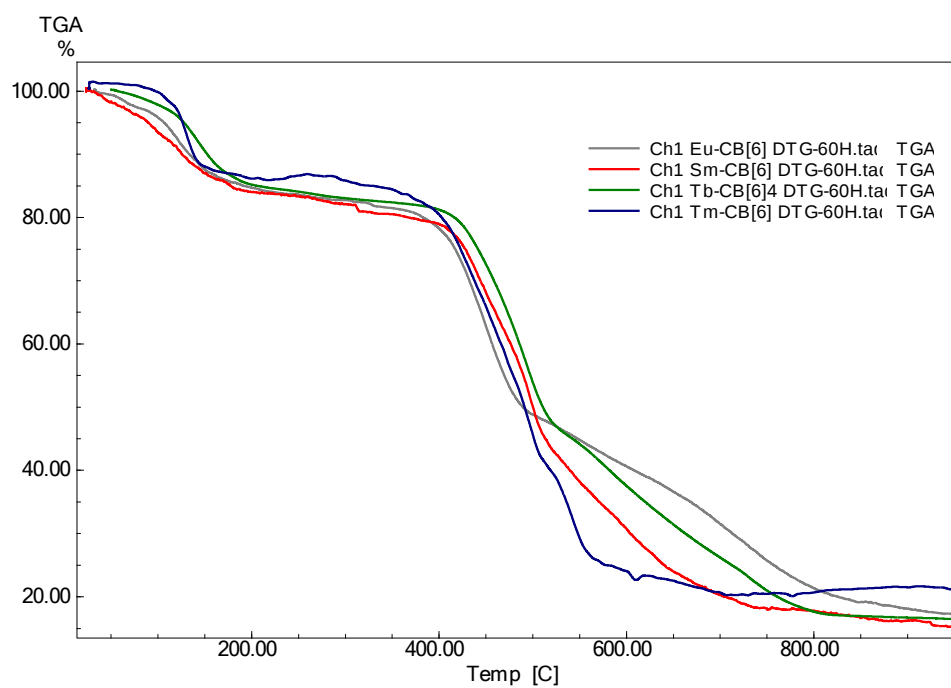


Figura A2: curvas termogravimétricas dos compostos Ln-CB[6]

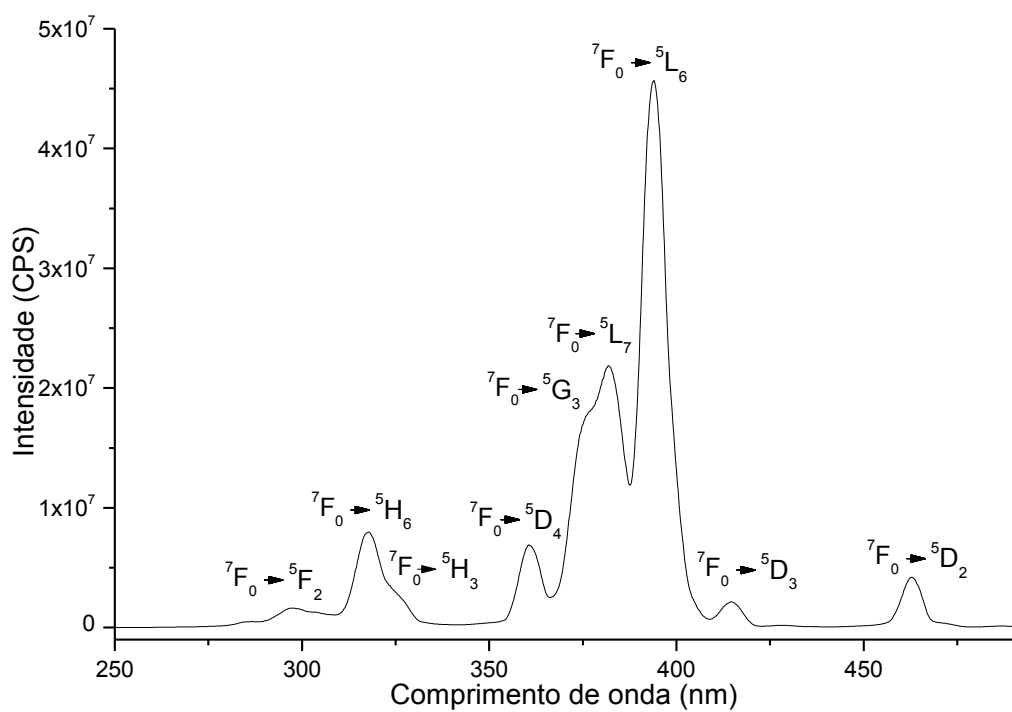


Figura A3: Espectro de excitação no estado sólido do composto Eu-CB[6] monitorado em 612 nm.

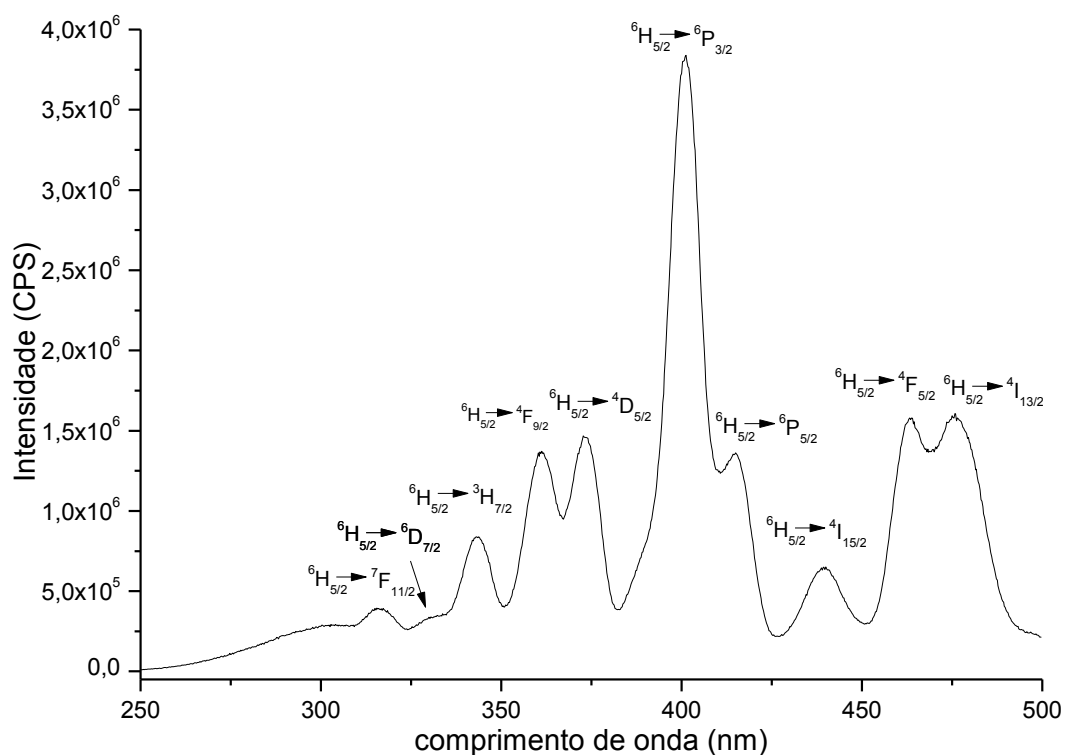


Figura A4: Espectro de excitação no estado sólido do composto Sm-CB[6] monitorado em 594 nm.

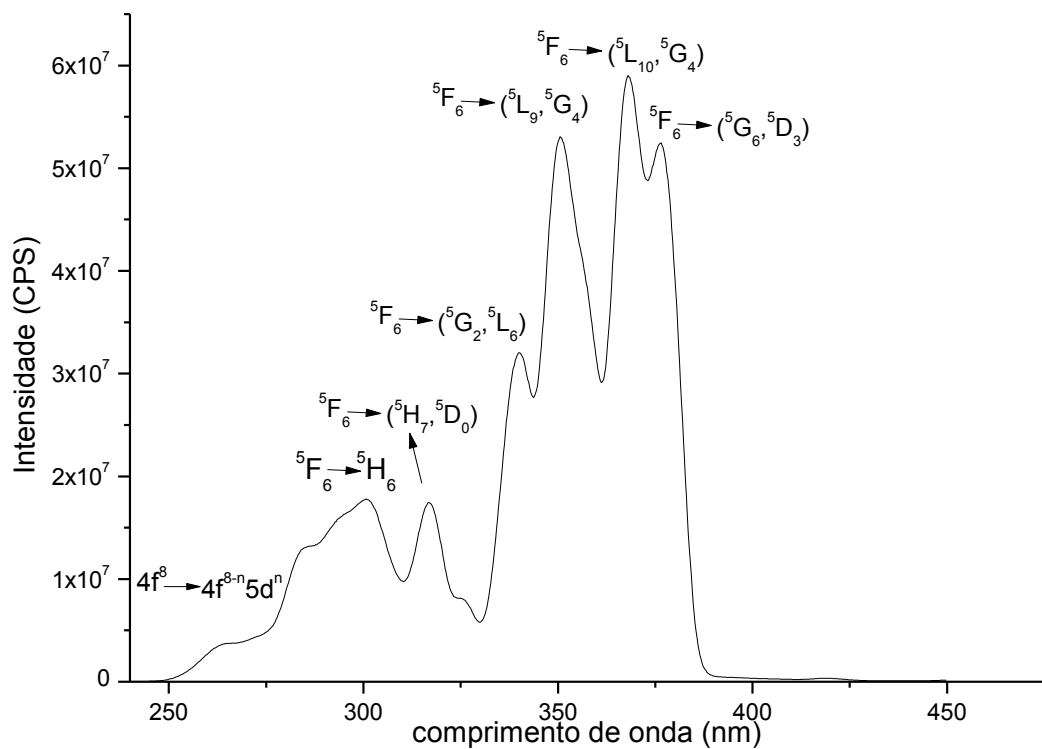
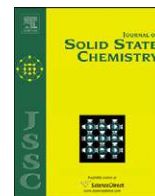


Figura A5: Espectro de excitação no estado sólido do composto Tb-CB[6] monitorado em 543 nm.

ANEXO 4:
Artigos publicados



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 $P\bar{1}$ 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 $I2/a$ 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, °)		
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
$D_{\text{calcd}}(\text{mg}/\text{m}^3)$	2.759	2.763
$\mu(\text{mm}^{-1})$	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
R and R_w	0.0198 and 0.0489	0.0184 and 0.0469
Largest diff. peak and hole ($\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$)	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 *P* $\bar{1}$ with *Z*=2. Its structure differs from that of triclinic Eu(III) [12], Gd(III)

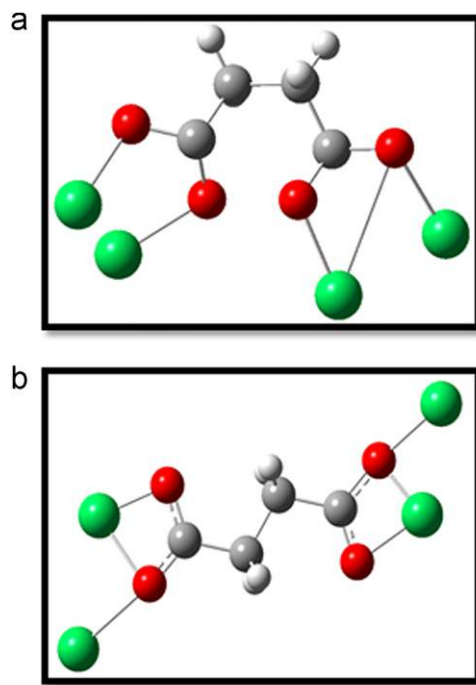


Fig. 1. Representation of the different conformation and coordination modes of succinate anion in the compounds **1** and **2**, gauche and anti, respectively.

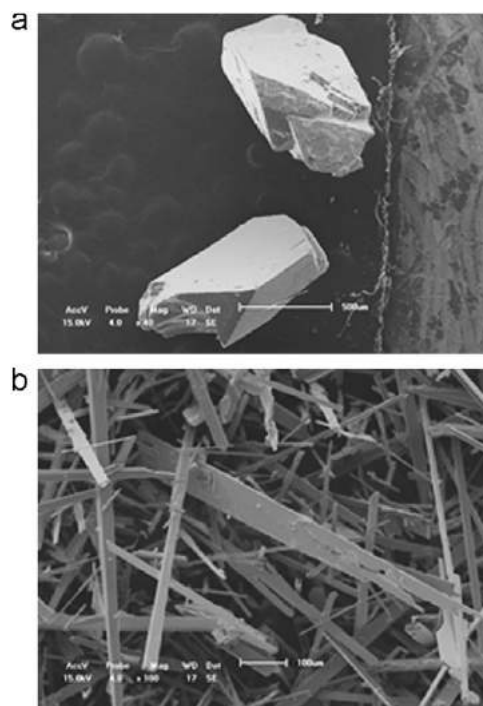


Fig. 2. Images of SEM of (a) compound **1** and (b) **2**.

[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

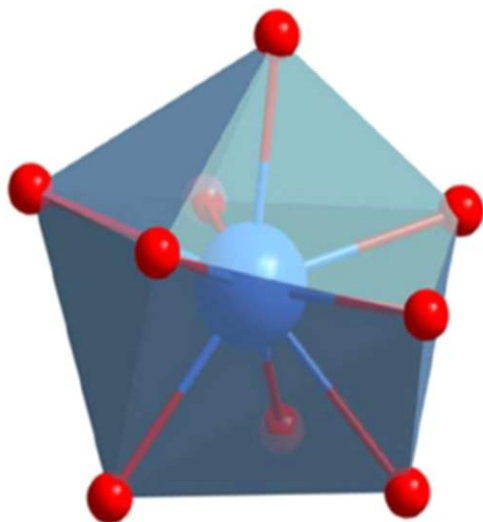


Fig. 3. Coordination polyhedra for Tm^{3+} in compound 1.

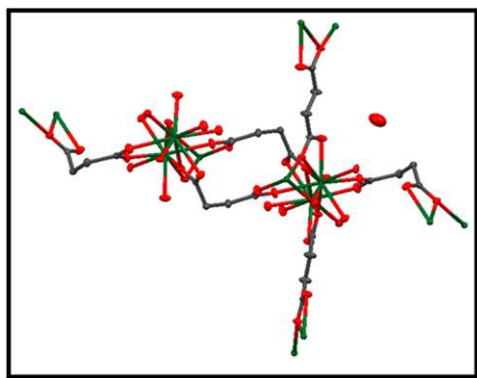


Fig. 4. Asymmetric Unit of 1.

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 Å 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 Å. 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 Å^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 [0 0 1] and the other in the [1 0 0] 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 Å. 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 Å and connected by gauche anions is 7.873 Å.

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

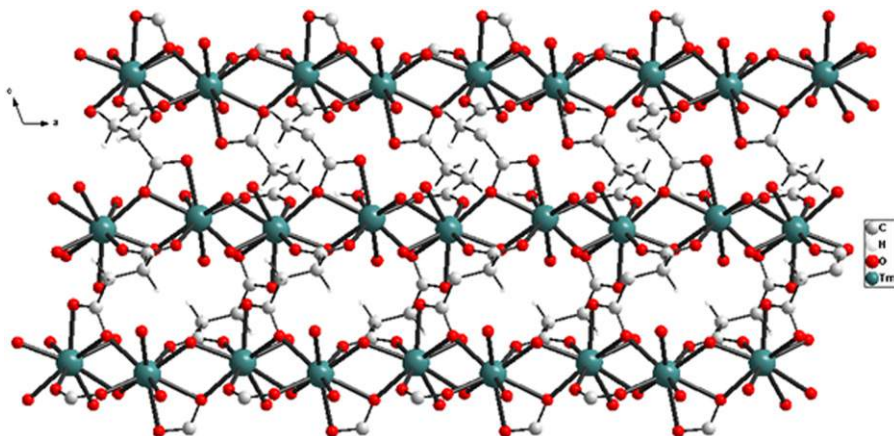


Fig. 5. View of interconnected 1D chains in the compound 1.

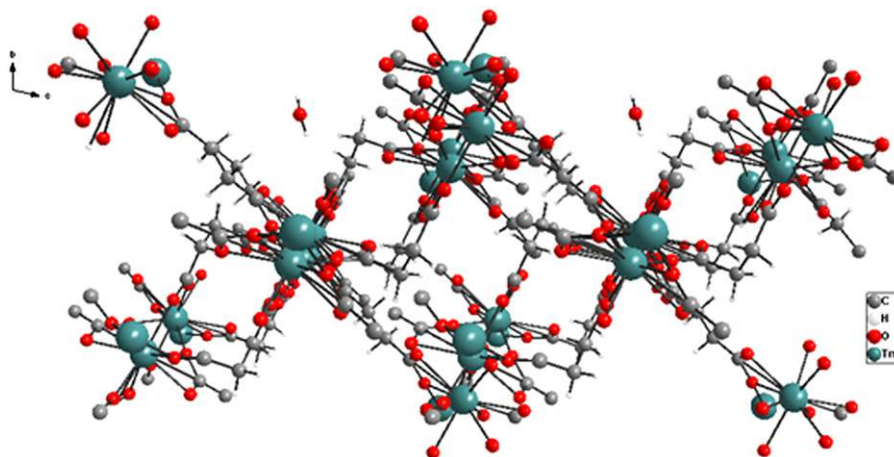


Fig. 6. Crystal packing of the compound 1.

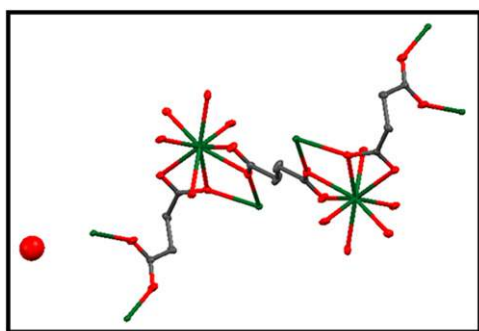


Fig. 7. Asymmetric Unit of 2.

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

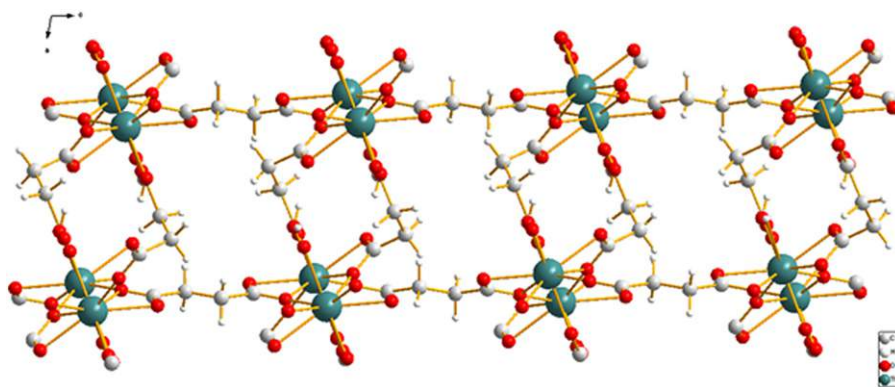


Fig. 8. View of 1D sequences connected by gauche succinates in 2.

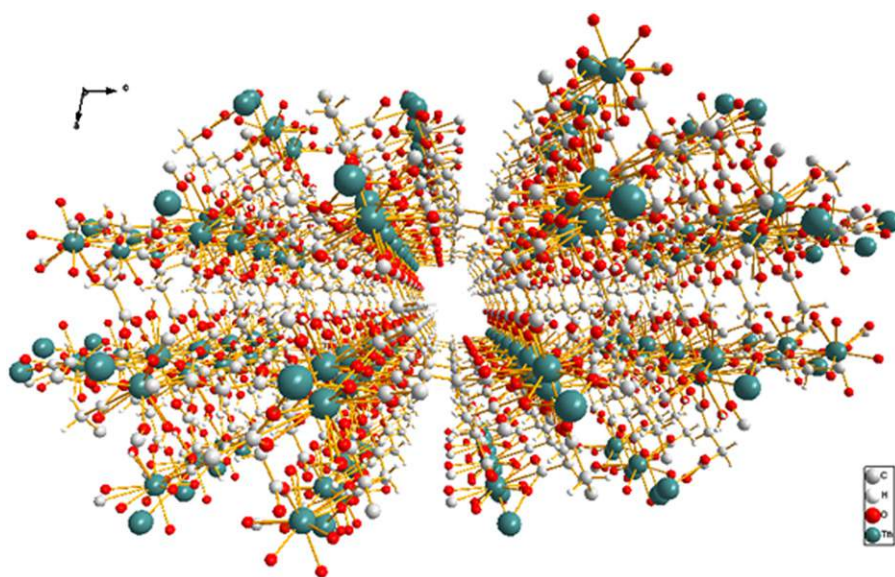


Fig. 9. Crystal packing of compound 2.

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

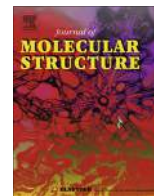
The authors gratefully acknowledge the financial support of the Brazilian research funding agency CNPq and the INCT-INAMI (Institute of Nanotechnology for Integrated Markers). We are also indebted to Prof. Marcelo Oliveira Rodrigues (University of Brasília) and Dayvson Palmeira (IQ-USP) for his contribution 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.A. 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 Pen˜a, O'Shea, Mˆ Iglesias, Nˆ Snejko, Eˆ Gutierrez, Puebla, Eˆ Vˆ Brusau, Gˆ Eˆ Narda, Fˆ Illas, Mˆ Aˆ nˆ Monge, *Inorgˆ Chemˆ* 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. Serpaggi, 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, HKL 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.



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 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 Alves Jr.^{a,*}

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

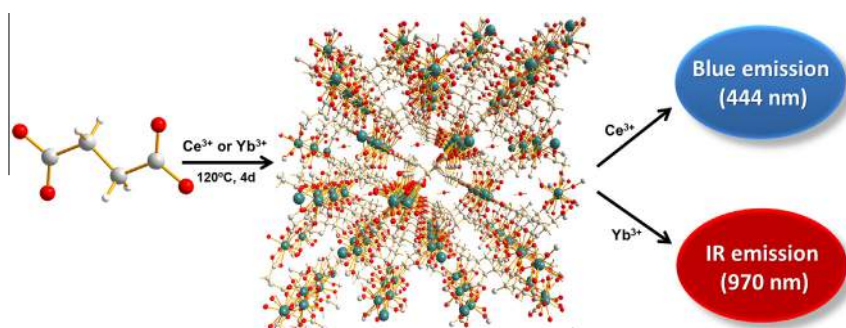
^b Institute of Chemistry and Biotechnology, UFAL, 57062-970 Maceió, AL, Brazil

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

HIGHLIGHTS

- Novel Ce³⁺ and Yb³⁺ MOFs were obtained and the luminescent properties were studied.
- The same reaction conditions leads to two isostructural compounds.
- The emission bands were in 444 nm for Ce³⁺ ion and 970 nm for the Yb³⁺ ion.
- The SPARKLE/PM3 showed good accuracy to predict experimental structures.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 18 December 2012

Received in revised form 1 March 2013

Accepted 1 March 2013

Available online 13 March 2013

Keywords:

Lanthanide succinates
Hydrothermal reaction
Semiempirical methods
Sparkle quantum model

ABSTRACT

Two new three-dimensional coordination polymers $[\text{Ce}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ **1** and $[\text{Yb}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ **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 and space group $C2/c$ with cell parameters $a = 20.1178(2)$, $b = 7.98150(10)$, $c = 14.03090(10)$, $\beta = 120.9050(10)$, cell volume = $1933.07(3) \text{ \AA}^3$ for **1**, and $a = 19.7360(3)$, $b = 7.59790(10)$, $c = 13.7564(2)$, $\beta = 121.3060(10)$, cell volume = $1762.47(4) \text{ \AA}^3$ for **2**. The solid-state structures of the two metal–organic frameworks (MOFs) were subjected to detailed analysis using the semiempirical 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.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

In the field of the solid state chemistry, structures so called metal–organic frameworks [1,2] have been studied due to applications in strategic areas such as gas storage and catalysis [3]. The

succinates ions are interesting ligands, once they have carboxyl groups able to coordinate with metal cations and their flexible organic chains leads different conformations, as reported in literature [4]. This combination (conformation + coordination mode) is a powerful tool, and due to this, the succinates ligands are often employed in syntheses of MOFs with d-transition [5] and lanthanides metals [1].

* Corresponding author. Tel.: +55 81 216 7475.

E-mail address: salvesjr@ufpe.br (S. Alves Jr.).

Metal–organic frameworks (MOFs) containing lanthanide ions have been investigated extensively in recent decades by virtue of the interesting range of applications that they offer and their tendency to form high quality crystals that are appropriate for X-ray crystallographic studies [1,6–17]. The reactions of lanthanide ions with succinic acid are very sensitive to changes in synthetic conditions and the complexes so-produced exhibit considerable structural diversity, typically comprising three-dimensional (3-D) networks with monoclinic or triclinic crystal systems. Lanthanide succinate has shown interesting catalytic properties in reactions such as sulfides oxidations and aldehyde acetalization [7].

In the case of cerium ions, Seguatni et al. [8] published the synthesis of a succinate of Ce by hydrothermal method at 200 °C and obtained a coordination network $[\text{Ce}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ without water hydration. Other succinate $[\text{Ce}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_4\text{H}_2\text{OCl}]_n$ containing coordinated Cl atoms has been synthesized by grown phase under reflux [6]. MOFs with ytterbium and succinic acid have been prepared by hydrothermal reaction with triethylamine (pH 3.5) for 90 h at 180 °C [1]. The Yb-succinate comprised a triclinic crystal system and exhibited a reversible temperature-triggered single-crystal to single-crystal transformation when heated to ≈ 180 °C.

In addition to experimental studies, computational models have been used to predict many physical and chemical properties of the coordination compounds. For lanthanide complexes, our group has shown the potential of Sparkle mode [18–20] to calculate the ground state geometries of these systems with high accuracy [21]. Currently the majority of studies using Density Functional Theory – DFT to the quantum chemical calculation of structures solid phase. In these calculations, to allow the study of systems with a high number of atoms single DFT potentials are used. This methodology considers the conditions of periodicity of the solid phase by the addition of translational vectors at the coordinates of geometrical systems. Recently, Stewart published a similar procedure [22] in order to perform calculations using solid phase semiempirical methods. Although the procedure has been proposed for the model PM6 [23], tests indicate that the use of similar models as the AM1 [24] and PM3 [25,26] are also feasible RM1 [27] maintaining the level of accuracy. For all we know, the application of this procedure associated with the Sparkle model for the study of MOFs containing trivalent lanthanide ions is only found in two articles published in 2012 [28] and 2013 [17] by our group. Although the results have been interesting and have shown good accuracy compared to experimental data further investigation should be conducted seeking to validate this approach, mainly by applying different Sparkle models (Sparkle/AM1 [18], Sparkle/PM3 [19] and Sparkle/PM6 [20]).

In the present work we report herein the synthesis and characterization of two new 3-D coordination polymers comprising succinate ions and Ce or Yb. The ion Ce^{3+} is important element of lanthanide series that has $4f^1$ configuration and is, therefore, capable of producing luminescence from red region until UV-region due to strong crystal field dependence of its $5d-4f$ transition energy. Already Yb^{3+} ion has a single line emission in the range of 980–1030 nm, due to its extremely simple structure electronics with an unpaired electron. To validate the procedure proposed by Stewart for solid state calculations in association with the semiempirical Sparkle model we used semiempirical Sparkle/AM1, Sparkle/PM3 and Sparkle/PM6 models to calculate the ground state geometries of the MOFs and compared with the crystallographic structures.

2. Materials and methods

2.1. Materials

The oxides of Ce and Yb (purity > 99%) were purchased from Sigma–Aldrich and used as received; all other chemicals were of

AR grade. Hydrated Ce(III) chloride and Yb(III) chloride were obtained by reaction of the respective oxides with concentrated hydrochloric acid [29].

2.2. Synthesis of lanthanide succinates

Succinic acid (0.059 g, 0.5 mmol) was dissolved in 10 mL of water contained in a Teflon-lined stainless steel reactor and the pH of the solution was adjusted to 5 with 2 M sodium hydroxide. $\text{LnCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (0.5 mmol, $\text{Ln} = \text{Ce}$ or Yb) was added to the reaction mixture and the reactor was sealed and maintained at 120 °C for 4 days. After this time, the reactor was allowed to cool slowly to room temperature and crystalline needles of **1** and **2** were isolated by filtration, washed with water and dried in the air. The yield of **1** (based on ligand) was 28.17%. Elemental analysis for $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_{15}\text{Ce}_2$ (**1**): calcd. (%) C 21.10, H 2.64; found (%) C 20.67, H 2.75. The yield of **2** (based on Yb) was 85.07%. Elemental analysis for $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_{15}\text{Yb}_2$ (**2**): calcd. (%) C 19.25, H 2.41; found (%) C 19.35, H 2.50.

2.3. Physical measurements

Infrared spectra ($4000-400\text{ cm}^{-1}$) were recorded on a Bruker model FS66 FT-IT spectrophotometer with the analytes dispersed in KBr pellets. The excitation and emission spectra were measured at room temperature on an ISS model PC1 spectrofluorimeter fitted with a photomultiplier: the excitation monochromator was equipped with a 300 W xenon lamp and the emission was collected in a monochromator with a resolution of 0.1 nm. Thermogravimetric analyses were performed on a Shimadzu model DTG-60H thermal analyzer with a heating rate of 10 °C/min to 900 °C and a N_2 flow rate of 50 mL/min.

2.4. Determination of crystal structure

Single crystals of compounds **1** and **2** were selected for X-ray diffraction. Intensity data were collected at room temperature (298 K) using an Enraf Nonius KappaCCD diffractometer with CCD [30] detector and Mo $\text{K}\alpha$ monochromatic radiation ($\lambda = 0.71073\text{ \AA}$). The crystal structures were solved by direct methods and refined anisotropically by full matrix least squares on F^2 values. All of the H atoms attached to C atoms were located on stereochemical grounds and refined with fixed bond lengths and angles, each riding on a carrier atom, with an isotropic displacement parameter of 1.2-times the value of the equivalent isotropic displacement of the atoms to which they were bound. Significant absorption effects were observed for compounds **1** and **2**, and absorption corrections were applied [31]. The final model showed a discrepancy of 0.0159 [$R_{\text{(all)}} = 0.0172$] and goodness of fit (GOF) = 1.058 for **1**, and of 0.0148 [$R_{\text{(all)}} = 0.0170$] and GOF = 1.079 for **2**.

The software employed in the determination of crystal structures were: COLLECT [30] for data collection, DENZO and SCALE-PACK [32] for data analysis, SHELXS-97 [33] for structure solution, and SHELXL-97 [34] for structure refinement. The program ORTEP-3 [35] was employed for the construction of molecular graphics and WinGX [36] was used to prepare material for publication. The crystallographic data and details of the structural analyses are summarized in Table 1. The cif data files have been deposited at the Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) with reference numbers 919696 and 919697.

2.5. Theoretical study

The semiempirical Sparkle/AM1 [37,38], Sparkle/PM3 [39,40] and Sparkle/PM6 [20] models were employed in the calculation of the ground state geometries of the MOFs. Geometric and crystallographic parameters were used to evaluate the accuracy of the

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

	1	2
Empirical formula	C ₁₂ H ₁₈ O ₁₅ Ce ₂	C ₁₂ H ₁₈ O ₁₅ Yb ₂
Formula weight	682.50	748.34
Temperature (K)	293(2)	296(2)
Wavelength (Å)	0.71073	0.71073
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	C2/c	C2/c
Unit cell dimensions (Å, °)		
A	20.1178(2)	19.7360(3)
B	7.98150(1)	7.59790(1)
C	14.03090(1)	13.7564(2)
β	120.9050(1)	121.3060(1)
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
Crystal size (mm ³)	0.26 × 0.13 × 0.07	0.15 × 0.12 × 0.06
F(000)	1304	1400
Theta range for data collection	2.95–27.86°	2.94–27.69°
Index ranges	−26 ≤ h ≤ 26, −10 ≤ k ≤ 10, −18 ≤ l ≤ 18	−25 ≤ h ≤ 25, −9 ≤ k ≤ 9, −17 ≤ l ≤ 17
Reflections collected	8405	10855
Independents reflections	2279 [R(int) = 0.0270]	2057 [R(int) = 0.0289]
Completeness to theta = 27.86°	98.8%	99.5%
Absorption correction	Multi-scan	Multi-scan
Max. and min. transmission	0.7333 and 0.3730	0.5680 and 0.2985
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Computing ^a	Collect ² , HKL Denzo and Scalepack ³ , SHELXS-97 ⁴ , SHELXL-97 ⁵	Collect ² , HKL Denzo and Scalepack ³ , SHELXS-97 ⁴ , SHELXL-97 ⁵
Data/restraints/parameters	2279/0/132	2057/0/132
Goodness-of-fit on F ²	1.121	1.073
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0162, wR2 = 0.0417	R1 = 0.0148, wR2 = 0.0329
R indices (all data)	R1 = 0.0175, wR2 = 0.0424	R1 = 0.0170, wR2 = 0.0335
Largest diff. peak and hole (e Å ^{−3})	0.490 and −0.802	0.718 and −0.668

solid-state calculations in comparison with the crystallographic structures. The MOF geometries were optimized through treatment of periodic boundary conditions coupled with semiempirical methods [22] performed with the aid of the general-purpose molecular orbital package MOPAC 2009 [41] using the keywords: SPARKLE (applied the Sparkle model to the trivalent lanthanide ions in the structures), XYZ (selected the Cartesian coordinate system), MERS = (1, 2, 1) (specified the number of fundamental unit cells); GNORM = 1 (exit command when the gradient norm fell below 1.0).

3. Results and discussion

3.1. Crystal structures

As is the case for most other Ln-succinates in literature [11–14], the two new MOFs **1** and **2** reported herein presented monoclinic systems with same space groups, C2/c. Currently, only succinates of Ce and Yb have been synthesized with triclinic systems.

Compounds **1** and **2** are isomorphous to the system [Ln₂(C₄H₄O₄)₃(H₂O)₂].0.5H₂O (Ln = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy) [10] and isostructural to other Ln-succinates reported [7–9,11–15,17]. The Ce³⁺ ions are connected to two crystallographically independent succinate anions, one of which has an anti-conformation (organic chain torsion angle 180°) with two oxo-carboxyl bridge coordination modes while the other presents gauche conformation (organic chain torsion angle 72.5°) with oxo-carboxyl bridge and bridge coordination modes (Fig. 1). These conformations have been reported for other Ln-succinates [17].

In the coordination polyhedron (Fig. S1 in the Supporting information), the Ce cations are connected to eight O atoms from succinates (bond distances in the range 2.620–2.395 Å) and one O atom from a water molecule (bond distance 2.581 Å). Additionally, the asymmetric unit has one Ce³⁺ ion with a coordination number of

nine and tricapped trigonal prismatic geometry, while adjacent cations (4.154 Å) are connected by two oxo-bridges, one from an anti- and one from a gauche-succinate. The gauche anions connecting the four cations form 1-D frameworks that are linked by anti-succinate ions to generate a 2-D structure in the *ac*-plane (Fig. 2).

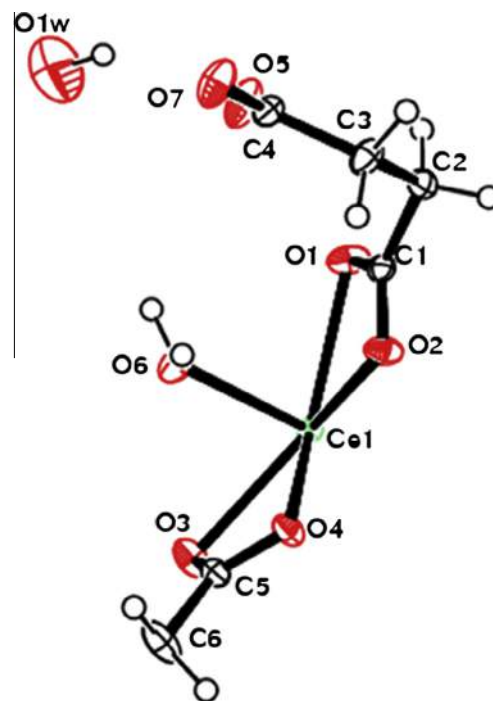


Fig. 1. ORTEP view of the compound **1**, showing the atoms labeling and the 50% probability ellipsoids.

Succinate anions in the anti-conformation interconnect the 2-D planes to form the final 3-D structure (Fig. S2 in the Supporting information).

Analogous to compound **1**, the Yb^{3+} ions in **2** exhibited tricapped trigonal prismatic geometry but with $\text{Yb}-\text{O}_{\text{succinate}}$ distances in the range 2.470–2.241 Å and $\text{Yb}-\text{O}_{\text{water}}$ distance of 2.330 Å (Fig. S3 in the Supporting information). As in **1**, the Yb-succinate **2** has two anions that are crystallographically independent with torsion angles of 180° and 73°, respectively, for the anti- and gauche-conformations (Fig. 3). In the coordination network, the Yb^{3+} ions are arranged in a zig-zag 2-D sequence in the *ac*-plane (Fig. 4), while adjacent cations (3.697 Å) are connected by two oxo-bridges, one from an anti- and one from a gauche-succinate. The 2-D frameworks are interconnected by oxo-bridges from anti-succinate moieties to form the final 3-D structure (Fig. S4 in the Supporting information).

In the compound **1**, occurs intramolecular hydrogen bond between a hydration water molecule and the oxygen O6 from coordinated water [$\text{O1W}-\text{H1}\cdots\text{O6}(\text{i})$]. The coordinated water also interacts with oxygen O1 and O7 from carboxylate group

[$\text{O6}-\text{H16}\cdots\text{O1}(\text{ii})$ and $\text{O6}-\text{H26}\cdots\text{O7}(\text{iii})$]. Was observed no-classical hydrogen bonds [$\text{C6}-\text{H6B}\cdots\text{O1}(\text{i})$]. In **2**, occur intramolecular hydrogen bonds involving the hydration water with coordination water molecule [$\text{O1 W}-\text{H1 W}\cdots\text{O6}(\text{iv})$]. The coordination water also interacts with oxygen O2 and O7 from carboxylate group [$\text{O6}-\text{H1O6}\cdots\text{O2}(\text{v})$ and $\text{O6}-\text{H2}\cdots\text{O7}(\text{v})$]. As in **1**, was observed no-classical hydrogen bonds. The list of hydrogen bond interactions are given in Table 2.

3.2. Theoretical study

A comparison between crystallographic and calculated cell parameters is presented in Table 3. For the Ce-succinate **1**, the accuracy of the semiempirical Sparkle/AM1 is slightly higher than the accuracy of Sparkle/PM3 model. The Sparkle/AM1 model showed unsigned mean errors (UMEs) of 0.1% for parameters *a*, *b* and *c*, 0.0% for parameters α , β and γ , and 0.3% for volume, while UME values for the Sparkle/PM3 model were 2.4% for parameters *a*, *b* and *c*, 0.2% for parameters α , β and γ and 3.0% for volume. The results obtained with the Sparkle/PM6 model were highly discrepant and showed UME values of up to 22%.

Similar conclusions may be drawn from an analysis of the results obtained for the Yb-succinate **2** (Table 3).

A detailed comparison of the crystallographic results with those obtained using the most accurate of the theoretical models was performed. For the Ce-succinate **1**, the crystallographic Ce–Ce and Ce– O_{water} distances were 4.154 and 2.581 Å, respectively, while the average Ce– $\text{O}_{\text{succinate}}$ bond length was 2.525 Å (range

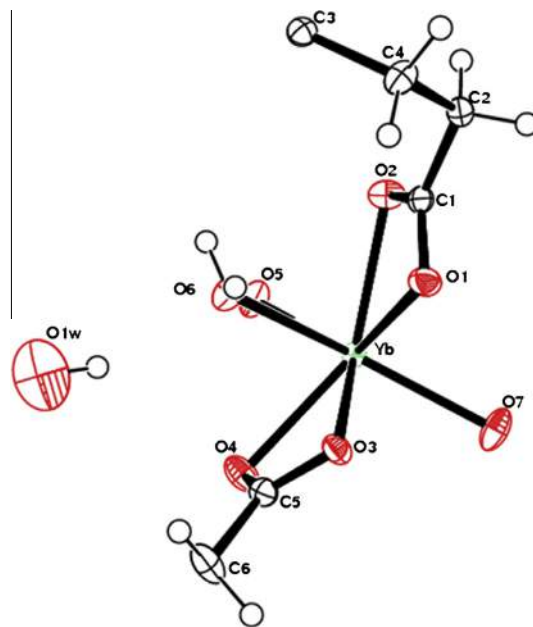


Fig. 3. ORTEP view of the compound **2**, showing the atoms labeling and the 50% probability ellipsoids.

2.395–2.620 Å). The Sparkle/AM1 model showed similar values, with a Ce–Ce average distance of 4.328 Å (range 4.325–4.331 Å) and average bond lengths of 2.564 Å (range 2.542–2.583 Å) for Ce– O_{water} and of 2.588 Å (range 2.587–2.588 Å) for Ce– $\text{O}_{\text{succinate}}$. In the case of the Yb compound **2**, the crystallographic Yb–Yb and Yb– O_{water} distances were 3.968 and 2.407 Å, respectively, while the average Yb– $\text{O}_{\text{succinate}}$ bond length was 2.378 Å (range 2.240–2.472 Å). The Sparkle/PM3 model showed similar values, with a Yb–Yb distance of 3.990 Å and average bond lengths of 2.393 Å (range 2.390–2.397 Å) for Yb– O_{water} and of 2.359 Å (range 2.346–2.375 Å) for Yb– $\text{O}_{\text{succinate}}$.

Generally, the average bond lengths in the Yb compound were shorter than those of the Ce counterpart. This may be explained by the lanthanide contraction whereby a steady decrease from 1.95 to 1.75 Å can be observed in the atomic radii of the lanthanide elements as the nuclear charge increases along the series.

3.3. Luminescent properties

The configuration of Ce^{3+} comprises two multiplets, namely, the ground state $^2\text{F}_{5/2}$ and the excited state $^2\text{F}_{7/2}$, which is about 2000 cm^{-1} above the ground state. Ce^{3+} has a strong UV absorption

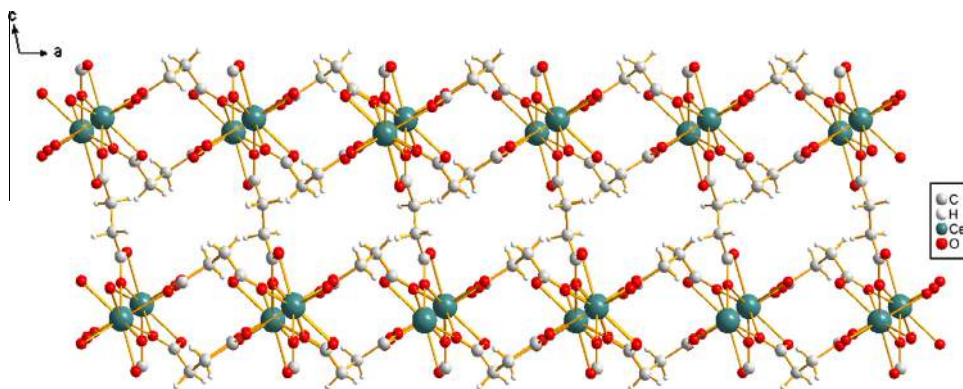


Fig. 2. Two-dimensional projection of the framework along the *b* direction of compound **1**.

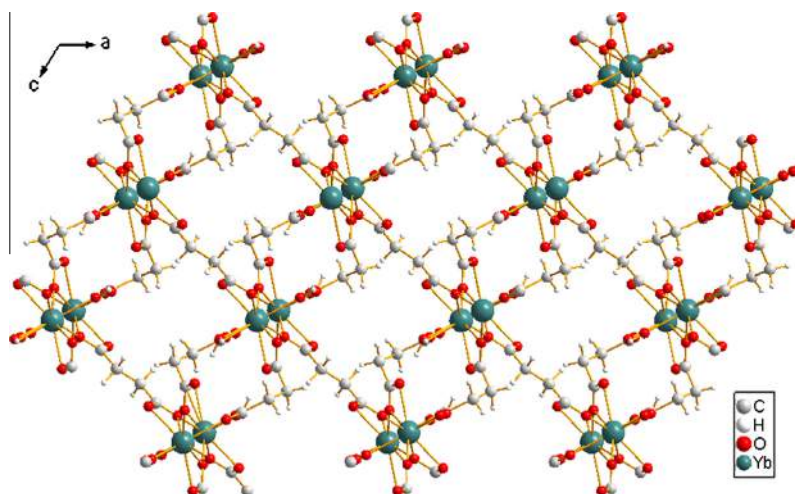


Fig. 4. Two-dimensional projection of the framework along the *bc* direction of compound **2**.

Table 2
Hydrogen-bond interactions in **1** and **2**.^a

	D–H (Å)	H···A (Å)	D···A (Å)	D–H···A (°)
Compound 1				
O1W–H10W···O6 ⁱ	1.01	2.04	2.964(3)	150
O6–H16···O1 ⁱⁱ	0.92	1.80	2.712(3)	169
O6–H26···O7 ⁱⁱⁱ	0.84	2.14	2.919(2)	155
C6–H6B···O1 ⁱ	0.97	2.53	3.206(4)	127
Compound 2				
O1W–H10W···O6 ^{iv}	0.85	2.15	2.919(3)	151
O6–H106···O2 ^v	0.86	1.86	2.708(3)	168
O6–H206···O7 ^v	0.79	2.08	2.834(3)	161
C2–H2B···O4 ^{iv}	0.97	2.58	3.156(4)	118
C4–H4B···O1W ^{vii}	0.97	2.58	3.504(6)	160
C6–H6B···O2 ^{iv}	0.97	2.48	3.102(5)	122

^a Symmetry codes: (i) $1/2 - x, -1/2 + y, 1/2 - z$; (ii) $1/2 - x, 3/2 - y, -z$; (iii) $1/2 - x, 1/2 - y, -z$; (iv) $1/2 - x, 1/2 + y, 1/2 - z$; (v) $1/2 - x, -1/2 - y, -z$; (vi) $1/2 - x, 1/2 - y, -z$; and (vii) $-x, 1 - y, -z$.

[42] and may show a broad band of luminescence from the lowest crystal-field level of the excited configuration $5d^1$ to the levels $^2F_{5/2}$ and $^2F_{7/2}$ of the ground configuration $4f^1$. Usually, the Ce^{3+} emission occurs in the UV or in the blue spectral regions, but some compounds can emit in the green and/or the red regions. This wide variation in emission region may be explained by the strong electric-dipole allowed $5d \leftarrow 4f$ transition in Ce^{3+} . Unlike other lanthanides, $Ce(III)$ lacks an effective f shield and the cation is thus influenced by the crystal field of the ligand leading to a broadening of the emission band. Moreover, in comparison with other rare-earth ions such as Eu^{3+} and Tb^{3+} , the lifetime of the $5d \leftarrow 4f$ transi-

tions in Ce^{3+} is about three orders of magnitude shorter than that of the $4f \leftarrow 4f$ transitions in many hosts. The $4f$ configuration of Yb^{3+} has the same energy levels as the $4f$ configuration of Ce^{3+} (i.e. $4f^1$), but here $^2F_{7/2}$ is the ground state and $^2F_{5/2}$ the excited state, and the $^2F_{5/2} \leftarrow ^2F_{7/2}$ transition absorbs IR radiation (ca. 980 nm) only [43].

The compound **1** was excited in 289 nm and the emission spectrum is shown in the Fig. 5 and is consistent with L–S splitting ($^2F_J = 5/2, 7/2$) of the Ce^{3+} ion in the ground state. The maximum of the fluorescence broad band appeared at 444 nm and this may be attributed to the $5d \leftarrow 4f$ transitions of $Ce(III)$ [44–47]. The emission spectrum of **2** in solid state at room temperature is shown in Fig. 5. The maximum of the emission band was in 970 nm ($\lambda_{max} = 350$ nm) corresponding to the transition $^2F_{7/2} \leftarrow ^2F_{5/2}$ [48].

3.4. Infrared spectroscopy

Three regions of the IR spectra of compounds **1** and **2** (Fig. 6) are important for analysis, namely, those associated with vibrations of the water molecules, the carboxylate groups and the methylene group. The overlap of the spectra of **1** and **2** indicates that the bands are very similar in the two compounds. According to the structural data, **1** and **2** possess water molecules of hydration and coordination, and this is consistent with bands at 3600, 3400 and 3325 cm^{-1} corresponding to OH stretching. The bands between 2981 and 2921 cm^{-1} are related to the CH_2 groups of the ligand, while those around 1620 cm^{-1} are related to the bending modes of water molecules. The stretching vibrations of the carboxylate functions are split into several bands, and this can be

Table 3
Comparison between the crystallographic and the calculated cell parameters for $[Ce_2(C_4H_4O_4)_3(H_2O)_2]_nH_2O$ and $[Yb_2(C_4H_4O_4)_3(H_2O)_2]_nH_2O$.

$[Ce_2(suc)_3(H_2O)_2]H_2O$	Cell parameters						Volume ($\text{\AA}^3$)
	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	
Crystallographic	14.032	7.982	17.654	90.00	102.08	90.01	1933.48
Sparkle/AM1	13.951(0.6%)	8.225(3.0%)	17.507(0.8%)	90.00(0.0%)	104.79(2.7%)	89.99(0.0%)	1942.46(0.5%)
Sparkle/PM3	14.060(0.2%)	7.971(0.1%)	17.929(1.6%)	90.05(0.1%)	102.38(0.3%)	89.92(0.1%)	1962.69(1.5%)
Sparkle/PM6	12.310(12.3%)	7.237(9.3%)	18.529(5.0%)	90.50(0.6%)	100.69(1.4%)	90.41(0.4%)	1621.75(16.1%)
$[Yb_2(suc)_3(H_2O)_2]H_2O$							
Crystallographic	19.737	7.598	13.758	90.01	121.31	90.01	1762.77
Sparkle/AM1	19.041(3.5%)	7.522(1.0%)	13.967(1.5%)	90.20(0.2%)	121.66(0.3%)	89.82(0.2%)	1702.80(3.4%)
Sparkle/PM3	19.744(0.0%)	7.669(0.9%)	14.000(1.8%)	90.02(0.0%)	121.20(0.1%)	90.06(0.1%)	1813.38(2.9%)
Sparkle/PM6	19.612(0.6%)	7.455(1.9%)	12.134(11.8%)	90.01(0.0%)	123.23(1.6%)	90.14(0.1%)	1484.03(15.8%)

^a Percentage errors between crystallographic and calculated data are shown in parentheses.

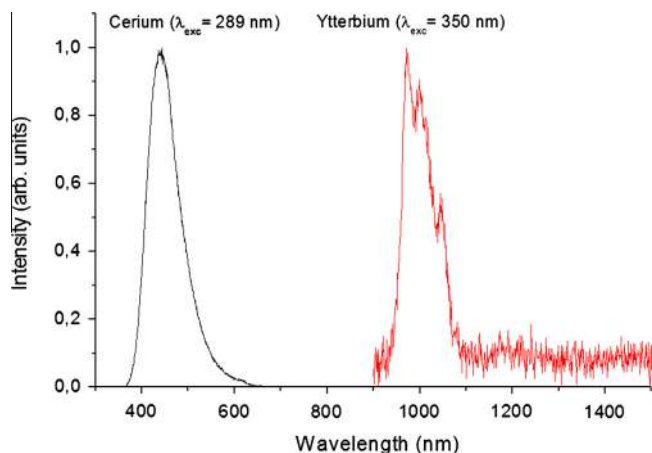


Fig. 5. Spectra of emission of **1** (black) and **2** (red). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

explained by the different coordination modes of the carboxyl groups with lanthanide ions found in the crystals of both compounds. The bands at 1597 and 1557 cm^{-1} for **1** and 1570 and 1539 cm^{-1} for **2** correspond to $\nu_{\text{asymmetric}}$ (OCO), while those at 1450, 1432 and 1405 cm^{-1} for **1** and 1463, 1431 and 1404 cm^{-1} for **2** are associated with the corresponding symmetric mode. Splitting of the OCO stretching modes has not been observed in the IR spectra of metal succinates in which unique binding modes for the carboxylate groups have been reported [49,50].

3.5. Thermogravimetric analysis

Thermal analysis revealed that both MOFs lost one molecule of water of hydration and two molecules of coordinated water upon heating (Fig. 7). In compound **1**, the removal of water occurred in two steps [step (i): calcd. 2.60%; found 1.95%; step (ii) calcd. 5.27%; found 6.98%], while in **2**, water loss occurred in a single step (calcd. 7.22%; found 9.27%). Such diverse behavior of water removal has been observed in various Ln-succinates [12–14]. Evolution of the thermal decomposition of **1** culminated in a final event at 400 °C that was associated with decomposition of the succinate anion (calcd. 51.0%; found 41.75%). In the case of **2**, however, decomposition commenced above 400 °C and the change in slope

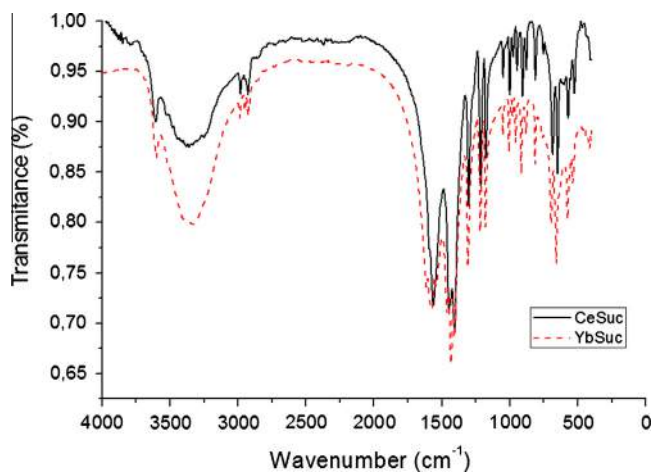


Fig. 6. IR spectra of compounds **1** (in black) and **2** (in red). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

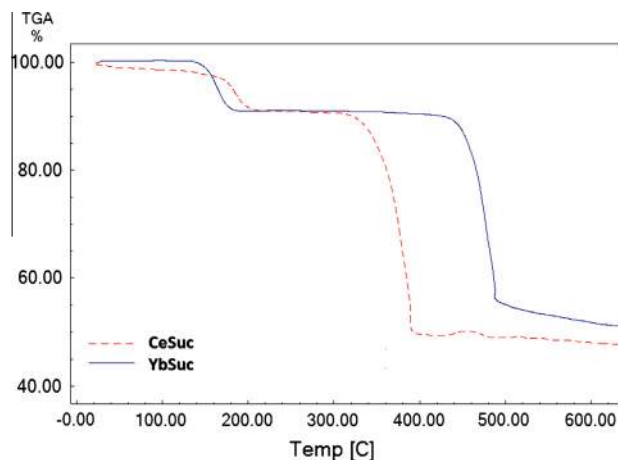


Fig. 7. Thermogravimetric analysis of compounds **1** (in red) and **2** (in blue). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

of the thermogravimetric plot at around 500 °C suggested the formation of an intermediate product. The formation of a carbonate, which further decomposed to the oxide, was observed upon continued heating at 500 °C (calcd. 46.52%; found 40.54%).

4. Conclusion

Two hybrid MOFs have been synthesized using a hydrothermal method, and both crystallized in the monoclinic system with same space groups. The monoclinic $[\text{Ce}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2]_n\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Yb}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2]_n\text{H}_2\text{O}$ with space group C2/c are isostructural to $[\text{Ln}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}$ (Ln = Y, La, Pr, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er and Tm). The luminescent spectrum of **1** showed an emission band at 444 nm ($\lambda_{\text{max}} = 289$ nm) in accordance with the emission region of the Ce(III) ion, which ranges from the UV to the red region. This variation is ascribed to the participation of the *d* level in the electronic transition affected by the ligand. The MOF with ytterbium **2** shows an emission band at 970 nm ($\lambda_{\text{max}} = 350$ nm), as expected. Was possible predict both structures using the new semiempirical procedure proposed by Stewart associated to the Sparkle model in good agreement with the experimental data, although the Sparkle/AM1 and Sparkle/PM3 models presented the highest accuracy. This procedure using the Sparkle/PM6 model showed not accurate to predict lanthanide MOFs. The present study demonstrates that, while Ln-succinates have been extensively studied, a wide field of investigation remains with respect to conditions of synthesis and the flexibility of the ligand.

Acknowledgements

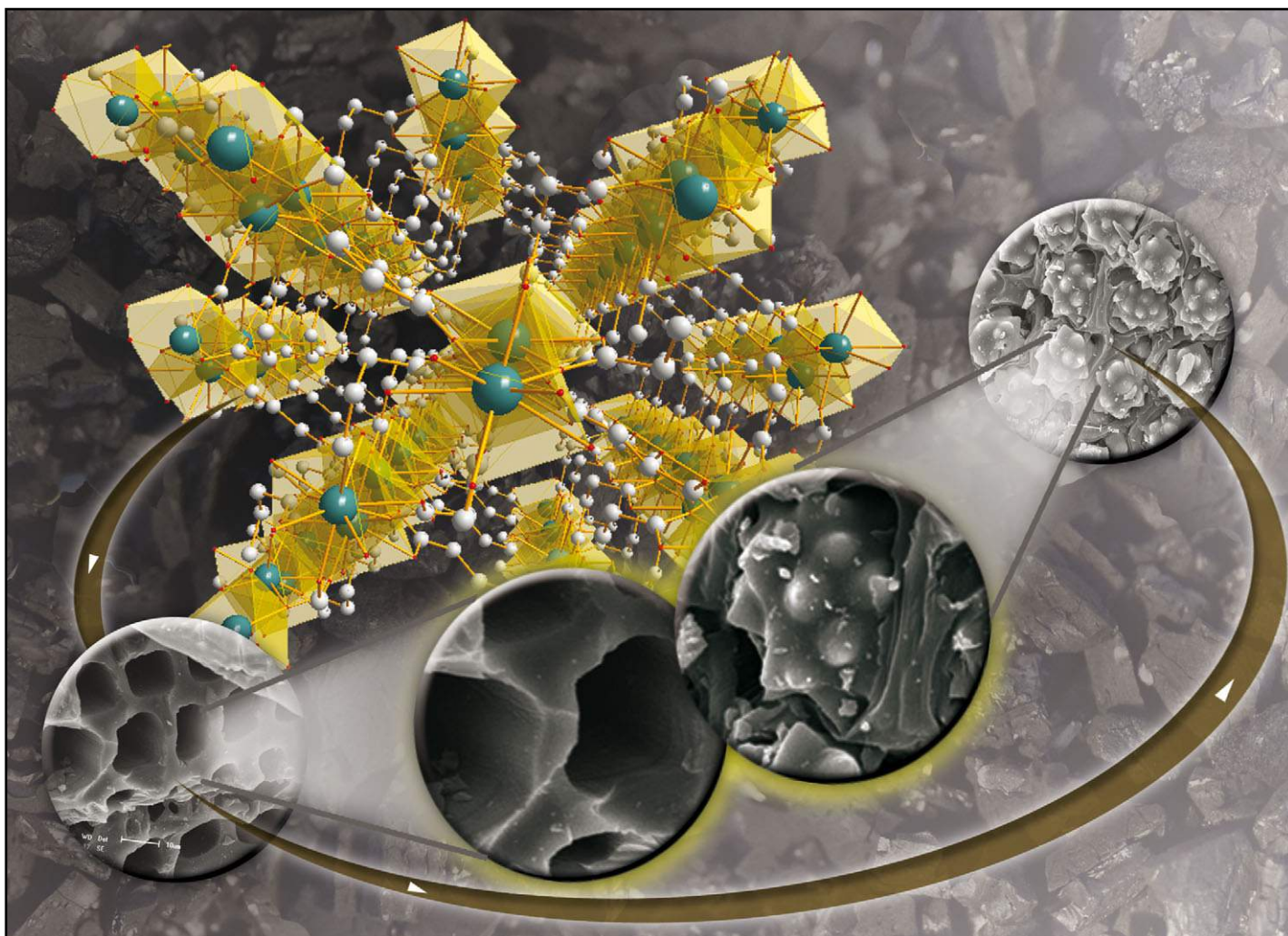
The authors gratefully acknowledge the financial support of the Brazilian research-funding agency Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), the Instituto Nacional de Nanotecnologia para Marcadores Integrados (INCT-INAMI), the Prof. Luís Dias Carlos, University of Aveiro, Portugal, for the luminescence measurements and Prof. Eduardo H.L. Falcão, Federal University of Pernambuco for his contributions in this work.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2013.03.001>.

References

- [1] M.C. Bernini, F. Gándara, M. Iglesias, N. Snejko, E. Gutiérrez-Puebla, E.V. Brusau, G.E. Narda, M.Á. Monge, *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] M.C. Bernini, *Inorg. Chem.* 49 (2010) 5063–5071.
- [5] P.M. Forster, A.R. Burbank, A. Livage, G. Férey, A.K. Cheetham, *Chem. Commun.* (2004) 368–369.
- [6] N. Rahahlia, B. Benmerad, A. Guehria-Laïdoudi, S. Dahaoui, C. Lecomte, *J. Mol. Struct.* 833 (2007) 42–48.
- [7] J. Perles, M. Iglesias, C. Ruiz-Valero, N. Snejko, *J. Mater. Chem.* 14 (2004) 2683–2689.
- [8] A. Seguatni, M. Fakhfakh, M.J. Vauley, N. Jouini, *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 3402–3410.
- [9] F. Serpaggi, G. Férey, *Microporous Mesoporous Mater.* 32 (1999) 311–318.
- [10] S.C. Manna, E. Zangrando, A. Bencini, C. Benelli, N.R. Chaudhuri, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 9114–9122.
- [11] G.-H. Cui, J.-R. Li, R.-H. Zhang, X.-H. Bu, *J. Mol. Struct.* 740 (2005) 187–191.
- [12] Y.-F. Zhou, F.-L. Jiang, D.-Q. Yuan, B.-L. Wu, M.-C. Hong, *J. Mol. Struct.* 743 (2005) 21–27.
- [13] W. Xu, H.-S. Chang, X.-X. Guo, *Acta Crystallogr. Sect. E* 67 (2011) m998.
- [14] M.C. Bernini, E.V. Brusau, G.E. Narda, G.E. Echeverria, C.G. Pozzi, G. Punte, C.W. Lehmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2007 (2007) 684–693.
- [15] F. Li, *Acta Crystallogr. Sect. E* 63 (2007) m840–m841.
- [16] M. Fleck, *Z. Kristallogr.* 217 (2002) 569.
- [17] C.A.F. de Oliveira, F.F. da Silva, I. Malvestiti, V.R.S. Malta, J.D.L. Dutra, N.B. da Costa Jr., R.O. Freire, S.A. Júnior, *J. Solid State Chem.* 197 (2013) 7–13.
- [18] R.O. Freire, G.B. Rocha, A.M. Simas, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 3299–3310.
- [19] R.O. Freire, G.B. Rocha, A.M. Simas, *J. Braz. Chem. Soc.* 20 (2009) 1638–1645.
- [20] R.O. Freire, A.M. Simas, *J. Chem. Theory Comput.* 6 (2010) 2019–2023.
- [21] D.A. Rodrigues, N.B. da Costa, R.O. Freire, *J. Chem. Inf. Model.* 51 (2010) 45–51.
- [22] J.J.P. Stewart, *J. Mol. Model.* 14 (2008) 499–535.
- [23] J.P. Stewart, *J. Mol. Model.* 13 (2007) 1173–1213.
- [24] M.J.S. Dewar, E.G. Zoebisch, E.F. Healy, J.J.P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3902–3909.
- [25] J.J.P. Stewart, *J. Comput. Chem.* 10 (1989) 209–220.
- [26] J.J.P. Stewart, *J. Comput. Chem.* 10 (1989) 221–264.
- [27] G.B. Rocha, R.O. Freire, A.M. Simas, J.J.P. Stewart, *J. Comput. Chem.* 27 (2006) 1101–1111.
- [28] M.O. Rodrigues, J.D.L. Dutra, L.A.O. Nunes, G.F. de Sá, W.M. de Azevedo, P. Silva, F.A.A. Paz, R.O. Freire, S.A. Júnior, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 19951–19957.
- [29] R. Xu, W. Pang, Q. Huo, *Modern Inorganic Synthetic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 2011.
- [30] Enraf-Nonius, COLLECT. Nonius BV, Delft., 1997–2000.
- [31] R. Blessing, *Acta Crystallogr. Sect. A* 51 (1995) 33–38.
- [32] Z.a.M.W. Otwinowski, H.K.L. Denzo, *Scalepack*, in: *Methods in Enzymology*, Academic Press, New York, 1997.
- [33] G.M. Sheldrick, SHELXS-97 – Program for Crystal Structure Resolution. Univ. of Göttingen, Göttingen, Germany, 1997.
- [34] G.M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution, University of Göttingen (1997).
- [35] L. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* 30 (1997) 565.
- [36] C. Dong, *J. Appl. Crystallogr.* 32 (1999) 838.
- [37] R.O. Freire, G.B. Rocha, A.M. Simas, *J. Comput. Chem.* 26 (2005) 1524–1528.
- [38] R.O. Freire, *J. Organomet. Chem.* 691 (2006) 2584–2588.
- [39] R.O. Freire, G.B. Rocha, A.M. Simas, *Chem. Phys. Lett.* 441 (2007) 354–357.
- [40] A.M. Simas, G.B. Rocha, R.O. Freire, *Lect. Notes Comput. Sci.* (2007) 312–318.
- [41] J.J.P. Stewart, MOPAC2009, 10.060W – Stewart Computational Chemistry. Colorado Springs, USA, 2009.
- [42] W.T. Carnall, *The Absorption and Fluorescence Spectra of Rare Earth Ions in Solution*, North-Holland, Amsterdam, 1979.
- [43] G. Blasse, B.C. Grabmaier, *Luminescent Material*, Berlin, 1994.
- [44] S.K. Sharma, S.S. Pitale, M. Manzar Malik, R.N. Dubey, M.S. Qureshi, *J. Lumin.* 129 (2009) 140–147.
- [45] Y. Zhou, J. Wang, S. Dai, T. Xu, Q. Nie, S. Huang, *J. Lumin.* 129 (2009) 1–5.
- [46] V.P. Dotsenko, I.V. Berezovskaya, N.P. Efryushina, A.S. Voloshinovskii, P. Dorenbos, C.W.E. van Eijk, *J. Lumin.* 93 (2001) 137–145.
- [47] B. Rezaei, A. Mokhtari, *Luminescence* 23 (2008) 357–364.
- [48] K.A. Gschneidner Jr., J.-C.G. Bünzli, V.K. Pecharsky, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths – Optical Spectroscopy*, vol. 37, Elsevier, North-Holland, 2007.
- [49] E.V. Brusau, J.C. Pedregosa, G.E. Narda, G. Pozzi, G. Echeverria, G. Punte, *J. Coord. Chem.* 54 (2001) 469–480.
- [50] Y. Kim, D.-Y. Jung, *Inorg. Chem.* 39 (2000) 1470–1475.

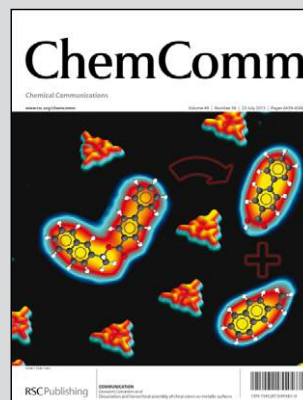


Showcasing research from Prof. Dr Severino Alves Júnior, Rare Earth Laboratory, Fundamental Chemistry Department, Federal University of Pernambuco, Brazil; <http://dqfnet.ufpe.br/bstr/>

MOF@activated carbon: a new material for adsorption of aldicarb in biological systems

A new composite was synthesized hydrothermally using 3D coordination polymers $[\text{Ln}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$) and activated carbon in which the coordination network is *in situ* formed within the pores of charcoal. High adsorption of aldicarb in Wistar rats at acidic (stomach) pH is observed, preventing aldicarb being transported to the intestine, where it could be absorbed into vital organs.

As featured in:



See Severino Alves Júnior *et al.*, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 6486.

RSC Publishing

www.rsc.org/chemcomm

Registered Charity Number 207890

MOF@activated carbon: a new material for adsorption of aldicarb in biological systems†

Cite this: *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 6486Received 18th January 2013,
Accepted 15th March 2013

DOI: 10.1039/c3cc40449h

www.rsc.org/chemcomm

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

A new composite was synthesized by the hydrothermal method using a 3D coordination network [Ln₂(C₄H₄O₄)₃(H₂O)₂]·H₂O (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 as a detoxifying agent.

Metal–organic Frameworks (MOF) are a promising class of porous materials with applications in several strategic fields.^{1–8} In recent years, numerous studies have been conducted using the hydrothermal route to prepare several succinate ligand-based lanthanide ion compounds, such as Ln = Tm,⁹ Gd,⁴ Eu,¹⁰ Sm¹⁰ and others.¹⁰ 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.¹¹ 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 diuron,¹² with a proven removal efficiency of these substances of up to 85%. Aldicarb is an anticholinesterase inhibitor of the carbamate group and one of the most toxic of registered pesticides. Its use is restricted to agriculture in some countries. Besides that, aldicarb is very often involved in severe intoxication in humans and animals. Thus, the selective capture of aldicarb is important in clinical trials, since it allows deleterious effects to be minimized by helping the patient gain favorable physiological conditions.

Several studies have been published recently, in which MOFs were used as a template for the production of charcoal

with exceptionally high porosity, involving the pyrolysis of metal–organic networks for hydrogen storage.^{13–15} In another study, nano-sized MOFs were confined in carbon nanofibers (CNF), a MOF@CNF hybrid.¹⁶ In this communication, 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. This material becomes important for presenting adsorption properties higher than activated carbon in acidic pH, representing the stomachic portion, preventing the transport of aldicarb to the intestine, where it could be absorbed into vital organs.

The confinement of MOF inside charcoal pores was confirmed using 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, LnCl₃·6H₂O (Ln = Eu and Tb) and activated carbon for the *in situ* reaction, using the hydrothermal methodology described by de Oliveira *et al.* for the synthesis of MOFs.⁹ 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.† The compounds are hereinafter referred to as CPn(Eu) or CPn(Tb) (where “n” indicates the weight ratio, for example, CP50 is the composite with 50 wt% of activated carbon).

The SEM micrographs show the pores of activated carbon, the composite after the incorporation of MOF, and MOF with Tb (Fig. 1). The micrograph shows activated carbon pores filled with Tb-MOF, under (a) 1200×, (b) 2000×, and (c) 5000× magnification. The incorporation of MOF in activated carbon pores was confirmed by the EDS analysis (Fig. S1–S4†). The analysis of MOFs with Eu and Tb indicated that the MOFs were composed of carbon, oxygen and lanthanide, with the outer part 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. The EDS analyses also revealed the presence silicon in the charcoal and in the pores of the composites. Activated carbon can be

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

^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. See DOI: 10.1039/c3cc40449h

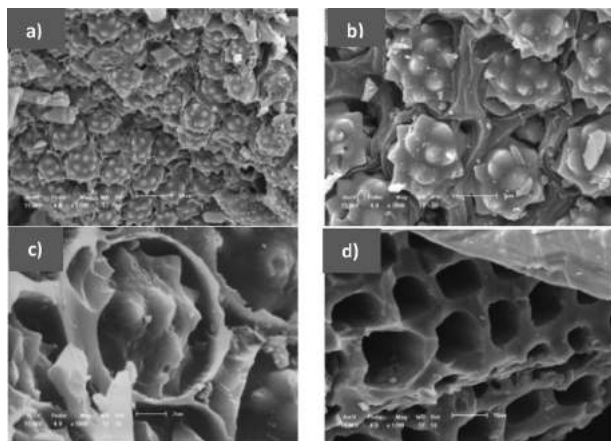


Fig. 1 SEM images of the Tb-composite (a) 1200 $\times$ – 10 μ m; (b) 2000 $\times$ – 5 μ m; (c) 5000 $\times$ – 2 μ m and activated carbon (d) 1200 $\times$ – 10 μ m.

obtained from many plant sources, such as rice husks, bamboo, *etc.*, and the presence of silica is cited in several articles.¹⁷ 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 (Fig. S5[†]).

The XRD patterns (Fig. S6[†]) 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 (2θ) at 20.57, 21.68 and 26.47 appear in the composite, as well as new signals, which probably indicate the formation of silicates. The photoluminescence spectroscopy analysis indicated that the composites with both europium and terbium exhibit the same MOF emission peaks, confirming that the structure of the polymer network remained unchanged (Fig. S8 and S9[†]).

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 activated carbon and the MOF with Tb, which showed higher adsorption in alkaline medium. 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 (Table S1, ESI[†]) 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 S2 (ESI[†]) shows the average percentages of aldicarb adsorption observed *in vitro* in 10 min, in the presence of activated charcoal, MOF Tb and its composites with different pH levels. As regards the factor of time, significant differences were observed at 10 minutes when compared to time zero, but at other times,

the difference was not significant for a p value < 0.01 ($F_{cal} = 496.76$; $F_{tab} = 3.66$). As observed, in acidic pH, the activated carbon adsorbs 46% of aldicarb and the MOF with terbium 41%. Those values are lower than the composites CP1 (54%), CP30 (66%), CP40 (78%) and CP50 (77%), indicating a better performance for the composites in this pH. This behavior is not observed in alkaline medium, since the activated carbon shows higher aldicarb adsorption. The rate of diffusion observed in the first 10 minutes was significant for preparations containing composites CP30, CP40 and CP50, $p < 0.01$ (Table S3, ESI[†]). 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 S3 (ESI[†]) 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 the same composites, acidic pH caused 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 acidic 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.^{18–20} The diffusion of aldicarb through the membranes of the ileal compartment does not occur 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 compartment.²¹ 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.^{22,23}

Fig. 2a 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 a healthy control in bioassays.

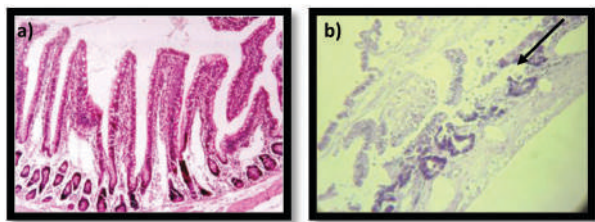


Fig. 2 (a) Intestinal mucosa part of a healthy mouse (240 $\times$); (b) intestinal mucosa attacked by aldicarb (400 $\times$ magnification).

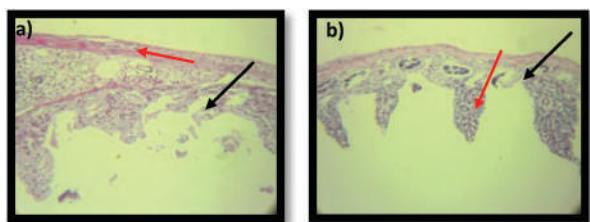


Fig. 3 (a) Intestinal mucosa under the action of aldicarb and MOF with Tb (400 $\times$). (b) Intestinal mucosa subjected to the action of aldicarb and activated charcoal (400 $\times$ magnification).

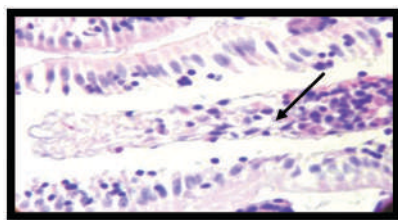


Fig. 4 Response of ileal mucosa to aldicarb treated with the composite containing 50% activated charcoal (800 $\times$ magnification).

The serous layer is not visible because it was removed, as described in the bioassay procedure. Fig. 2b shows major structural changes in the region of the mucosa of ileal tissue under the action of only 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.

Fig. 3a 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. Fig. 3b 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.

Finally, treatments with aldicarb using composites containing 40% (Fig. S11[†]) and 50% (Fig. 4) 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.

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 the adsorption and removal of 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

- 1 M. C. Bernini, F. Gándara, M. Iglesias, N. Snejkó, E. Gutiérrez-Puebla, E. V. Brusau, G. E. Narda and M. Á. Monge, *Chem.-Eur. J.*, 2009, **15**, 4896–4905.
- 2 K. C. Szeto, K. O. Kongshaug, S. Jakobsen, M. Tilset and 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 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, *J. Mol. Struct.*, 2005, **743**, 21–27.
- 5 C. Janiak, *Dalton Trans.*, 2003, 2781–2804.
- 6 U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt and K. Pastre, *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 626–636.
- 7 I. T. Weber, A. J. G. de Melo, M. A. de M. Lucena, M. O. Rodrigues and S. Alves Junior, *Anal. Chem.*, 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, *J. Sep. Sci.*, 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, *J. Solid State Chem.*, 2013, **197**, 7–13.
- 10 S. C. Manna, E. Zangrando, A. Bencini, C. Benelli and N. R. Chaudhuri, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 9114–9122.
- 11 N. M. Haimour and S. Emeish, *Waste Manage.*, 2006, **26**, 651–660.
- 12 E. Ayranci and N. Hoda, *Chemosphere*, 2004, **57**, 755–762.
- 13 H.-L. Jiang, B. Liu, Y.-Q. Lan, K. Kuratani, T. Akita, H. Shioyama, F. Zong and Q. Xu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 11854–11857.
- 14 B. Liu, H. Shioyama, T. Akita and Q. Xu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 5390–5391.
- 15 S. J. Yang, T. Kim, J. H. Im, Y. S. Kim, K. Lee, H. Jung and C. R. Park, *Chem. Mater.*, 2012, **24**, 464–470.
- 16 P. Pachfule, B. K. Balan, S. Kurungot and R. Banerjee, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 2009–2011.
- 17 M. A. Schettino, Jr., J. C. C. Freitas, A. G. Cunha, F. G. Emmerich, A. B. Soares and P. R. N. Silva, *Quim. Nova*, 2007, **30**, 1663–1668.
- 18 P. Horcajada, C. Serre, M. Vallet-Regí, M. Sebban, F. Taulelle and G. Férey, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2006, **45**, 5974–5978.
- 19 W. J. Rieter, K. M. L. Taylor, H. An, W. Lin and W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 9024–9025.
- 20 K. F. Babu, M. A. Kulandainathan, I. Katsounaros, L. Rassaei, A. D. Burrows, P. R. Raithby and F. Marken, *Electrochem. Commun.*, 2010, **12**, 632–635.
- 21 J. L. Madara, *Annu. Rev. Physiol.*, 1998, **60**, 143–159.
- 22 I. Duval-Araujo, A. S. Leite, G. V. Diniz, A. A. Silva, R. Y. Okawa, D. M. Queiroz and A. Petroianu, *Braz. J. Microbiol.*, 2007, **38**, 406–408.
- 23 S. I. Nunes, L. R. G. Caputo and A. L. da Silva, *Rev. Col. Bras. Cir.*, 2003, **30**, 59–64.



Available online at
SciVerse ScienceDirect
 www.sciencedirect.com

Elsevier Masson France
EM|consulte
 www.em-consulte.com/en



Original article

Induction of cancer cell death by apoptosis and slow release of 5-fluoracil from metal-organic frameworks Cu-BTC



Flávia Raquel Santos Lucena^{a,*}, Larissa C.C. de Araújo^a, Maria do D. Rodrigues^a,
 Teresinha G. da Silva^a, Valéria R.A. Pereira^b, Gardênia C.G. Militão^c, Danilo A.F. Fontes^d,
 Pedro J. Rolim-Neto^d, Fauston F. da Silva^e, Silene C. Nascimento^a

^aAntibiotics Department, Pernambuco Federal University, 50670-901 Recife-PE, Brazil

^bImmunology Department, Pernambuco Federal University, 50670-901 Recife-PE, Brazil

^cPhysiology and Pharmacology Department, Pernambuco Federal University, 50670-901 Recife-PE, Brazil

^dPharmaceutical Sciences Department, Pernambuco Federal University, 50590-470 Recife-PE, Brazil

^eFundamental Chemistry Department, Pernambuco Federal University, 50590-470 Recife-PE, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 14 May 2013

Accepted 17 June 2013

Keywords:

Cu-BTC MOF

5-fluorouracil

Apoptosis

Anti-inflammatory and cytotoxic activities

Slow release

ABSTRACT

This study aimed to evaluate the mechanism associated with cytotoxic activity displayed by the drug 5-fluorouracil incorporated in Cu-BTC MOF and its slow delivery from the Cu-BTC MOF. Structural characterization encompasses elemental analysis (CHNS), differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TG/DTG), Fourier transform infrared (FT-IR) and X-ray diffraction (XRD) was performed to verify the process of association between the drug 5-FU and Cu-BTC MOF. Flow cytometry was done to indicate that apoptosis is the mechanism responsible for the cell death. The release profile of the drug 5-FU from Cu-BTC MOF for 48 hours was obeisant. Also, the anti-inflammatory activity was evaluated by the peritonitis testing and the production of nitric oxide and pro-inflammatory cytokines were measured. The chemical characterization of the material indicated the presence of drug associated with the coordination network in a proportion of 0.82 g 5-FU per 1.0 g of Cu-BTC MOF. The cytotoxic tests were carried out against four cell lines: NCI-H292, MCF-7, HT29 and HL60. The Cu-BTC MOF associated drug was extremely cytotoxic against the human breast cancer adenocarcinoma (MCF-7) cell line and against human acute promyelocytic leukemia cells (HL60), cancer cells were killed by apoptosis mechanisms. The drug demonstrated a slow release profile where 82% of the drug was released in 48 hours. The results indicated that the drug incorporated in Cu-BTC MOF decreased significantly the number of leukocytes in the peritoneal cavity of rodents as well as reduced levels of cytokines and nitric oxide production.

© 2013 Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

1. Introduction

5-fluorouracil (5-FU), a pyrimidine analog, is one of the broad spectrum anticancer drugs [1–3] used in the treatment of malignancies like glioblastoma [4] and breast cancer [5]. Since 5-FU interferes with DNA synthesis, it principally acts as a thymidylate synthase inhibitor [6,7]. However, short half-life, wide distribution, and various side effects limit its medical applicability [8–10]. To overcome the above-mentioned limitations, an ample number of studies has been carried out on sustained drug delivery systems for 5-fluorouracil.

Rahman et al. prepared and evaluate the colon-specific microspheres of 5-fluorouracil for the treatment of colon cancer. The authors observed that the results clearly indicate that there is great potential in delivery of 5-FU to the colonic region as an alternative to the conventional dosage form [11].

Lekha-Nair et al. studied the biological evaluation of 5-fluorouracil nanoparticles for cancer chemotherapy and its dependence on the PLGA carrier (nanoparticles with dependence on the lactide/glycolide combination of PLGA). 5-FU-entrapped PLGA nanoparticles showed smaller size with a high encapsulation efficiency [12]. Horcajada et al. reported the efficiency of some MOFs as carriers of drugs was tested using antiviral and antitumor drugs: bulsufan, azidothymidine-trisofato, cidovir and doxorubicin. According to the authors, incorporation of some antitumor drugs used for cancers such as leukemia and myeloma into the MIL-100 MOF was considered extremely high. [13].

* Corresponding author. Antibiotics Department, Pernambuco Federal University, 50670-901 Recife-PE, Brazil.

E-mail address: flavia_19lucena@yahoo.com.br (F.R.S. Lucena).

Extensive research within the last two decades has revealed that most chronic illnesses, including cancer, diabetes, and cardiovascular and pulmonary diseases, are mediated through chronic inflammation. Thus, suppressing chronic inflammation has the potential to delay, prevent, and even treat various chronic diseases, including cancer, several drugs including: dexamethasone and doxorubicin have been packaged as nanoparticles and proven to be useful in “nano-chemoprevention” and “nano-chemotherapy” [13,14].

Thus in this perspective, this study aimed to evaluate the action mechanism associated with the antitumor activity of the 5-fluorouracil incorporated into Cu-BTC and a possible anti-inflammatory activity, since studies in the literature show a close relationship between inflammation and the appearance of new cancers.

2. Materials and methods

2.1. System drug-MOF used

The association was performed using 5-FU 99% (Sigma Aldrich) and the Cu-BTC MOF – Basolite™ C300 (688814) produced by BASF. First the drug (300 mg) was dissolved in 150 mL of Milli-Q ultrapure water and 100 mg of Cu-BTC were added, in a proportion of 3:1 (w/w – drug/MOF). The resulting suspension was kept under stirring at room temperature for seven days. Aliquots were removed after seven days, then centrifuged (4500 rpm) for 20 minutes and the supernatant was analysed by UV-Vis spectroscopy to determine the amount of drug present in the metal organic framework. The analysis was performed in triplicate.

2.2. Chemical characterization

Elemental analysis (CHNS) measurements were performed in a CE Instruments elemental analyser, model EA1110. FIT-IR spectra were collected from KBr discs utilizing a Bruker spectrophotometer (IFS-66) with Fourier transform (spectral range 4000 to 400 cm^{-1}). The results were analyzed using the OPUS Spectroscopic Software from Bruker. TG/DTG curves were obtained in the temperature range between 20–900 °C using a Shimadzu TGA 50 thermobalance under a dynamic nitrogen atmosphere (50 mL min^{-1}) at a heating rate of 10 °C min^{-1} and an alumina crucible containing approximately 3 mg of the sample. The instrument calibration was performed before the tests using a calcium oxalate monohydrate standard, according to the American Society for Testing and Materials. The DSC data were recorded in a DSC 50 cell (Shimadzu) in the 25–600 °C temperature range under a dynamic nitrogen atmosphere (100 mL min^{-1}) in an alumina crucible containing 2.0 mg of the sample; a heating rate of 10 °C min^{-1} was used. The powder pattern XDR were obtained in a Bruker D8 Advance X-Ray diffract meter ($\text{K}\alpha(\text{Cu})$ 1.54 Å), in the range 5° to 50°, step 0.02° and acquisition time 1 second.

2.3. Delivery study (in vitro)

For in vitro release study was used transparent hard gelatin capsules containing 110.97 mg of incorporation, which was equivalent to 50 mg of 5-FU. Dissolution (dissolutor, Varian, model VK-7000/7010/750D) was performed in PBS (pH: 6.8), volume of 500 mL at $37^\circ \pm 0.5$ and screw speed of 100 RPM. The collections were performed on days 0.5, 1.5, 5.5, 15, 20, 24, 39, 44 and 48 hours. At every given time, a sample was collected from 2.5 mL to be analyzed on HPLC, followed by replacement of the dissolution medium. The samples were filtered on Millipore® membrane 0.22 mm in pore size, 13 mm (Millex). All analyzes were performed in triplicate.

The samples obtained from dissolution studies were individually subjected to analysis by HPLC – DAD using isocratic mobile phase 85% of acetonitrile: 15% of water (v/v) with a 2 mL/min flow, the oven temperature was 25 °C, with a stationary phase C18 column (250 × 4.6 mm/5 μm), and 20 μL injection volume of the samples. The LC system used was a high performance liquid chromatograph (HPLC) Shimadzu® equipped with a quaternary pump model LC – 20ADVP, powered by helium degasser model DGU – 20A, PDA detector model SPD – 20AVP, oven model CTO-20A SVP, auto sampler model SIL – 20ADVP and controller model SCL – 20AVP. The data were processed by software Shimadzu® LC solution 2.0.

2.4. Cytotoxic activity and apoptosis tests verification

The cytotoxic tests were carried out against four cell lines: NCI-H292 cells (lung mucoepidermoid carcinoma), MCF-7 cells (breast adenocarcinoma), HT29 cells (colon adenocarcinoma) and HL60 cells (promyelocytic leukemia). The cells were maintained in DMEM – Dulbecco's Modified Eagle Medium. Samples were considered cytotoxic when the rates of cell growth inhibition exceeded 40%, according to the protocol established by Geran [15].

The apoptosis test was done used 5 $\mu\text{g/mL}$ and 10 $\mu\text{g/mL}$. HL60 (3×10^5 cells/mL) were plated onto 24-well tissue culture plates and treated with (Cu-BTC MOF; 5-fluorouracil (5-FU) and 5-FU + Cu-BTC). After the 72 h incubation period, cells were pelleted and resuspended in 1 × Binding Buffer. The pellet was incubated for 10 minutes with 5 μL of the annexin-V and 10 μL of the propidium iodide (Annexin V-FITC Apoptosis Detection Kit-SIGMA).

Cell fluorescence was determined by flow cytometry in a FACS Calibur cytometer (Becton, Dickinson and Company, New Jersey, USA) using the Cell Quest software. Ten thousand events were evaluated per experiment and cellular debris was omitted from the analysis.

2.5. Animals used in the pharmacological tests

For the tests, Swiss albino female mice (*Mus musculus*) were used, weighing between 30–35 g, with an average age of two months. The animals were monitored according to the norms of the National Institute of Health Guide for Care and Use of Laboratory Animals. The experiments were conducted according to the National Cancer Institute protocol [16] and approved by the UFPE-Animal Experimentation Ethic Committee: 23076.024149/2012-48.

2.6. Peritonitis induced by carrageenan

In this assay, were used six groups of six animals, treated groups received orally 25, 50 and 75 mg/kg of (5-FU + Cu-BTC MOF). The others group received orally saline vehicle (0.1 mL/10 g) used as negative control and dexamethasone (0.5 mg/kg) as positive control. One hour after the treatment, the inflammation was induced by intraperitoneal (i.p) application of 0.1 mL/10 g of carrageenan (1% in saline solution).

After 4 hours the animals were euthanized in a chamber of CO_2 so was injected into the peritoneal cavity 3 mL of phosphate buffered saline PBS containing EDTA to collect the peritoneal fluids. The total leukocyte number was determined in hematology analyzer Micros 60®. The exudates were centrifuged and the supernatant stored at -20°C for analysis of nitric oxide and cytokines levels [17].

2.7. Analysis of nitric oxide production

The nitrite accumulated in the samples was measured as an indicator of NO production using the Griess reaction. Briefly, the

samples were mixed with an equal volume of Griess reagent in a 96-well microtiter plate and incubated at room temperature for 10 minutes. The absorbance was read at 540 nm using an ELISA reader and the nitrite concentrations were determined by comparison with a standard curve of sodium nitrite [17].

2.8. Measurement of cytokines

The concentrations of TNF- α and IL-1 β were measured using sandwich ELISA kits, specific for mice, according to the manufacturer's instructions (eBioscience, San Diego, California, USA). The detection limit used was 8–1000 pg/mL. The experiments were done in triplicate [18].

2.9. Statistical analysis

The results are presented as mean $\pm$ standard deviation (SD). Data were analyzed using the software graph pad prism v 5.0 One-way ANOVA followed by the Newman-Keuls test were used to evaluate the differences among the treatments. *P* values < 0.05 were considered statistically significant.

3. Results and discussion

Drug loading, expressed in g 5-FU per gram Cu-BTC, after seven days of stirring was 0.8221. The Cu-BTC MOF contains C, O and H atoms but lacks N atoms, therefore, the presence of the drug on this structure was indicated by the appearance of N atoms in the elemental analysis. The theoretical and experimental results are represented in Table 1 and conform to the proportions demonstrated in the TGA analysis.

Fig. 1 shows the FTIR spectra of the precursors and the product obtained. In the infrared spectrum of Cu-BTC, there is a very strong band centered at 3450 cm^{-1} assigned to the OH stretching from water molecules. The broadness of this band is consistent with extensive hydrogen bonding from both coordinated and non-coordinated water molecules. Bands at 1644 cm^{-1} and 1373 cm^{-1} are assigned to asymmetric and symmetric (OCO⁻) stretching from carboxylate groups. Additional bands at 1587 and 1450 cm^{-1} are due to C=C stretching from the aromatic rings. The FTIR spectrum for 5-FU is characterized by a broad band at 3133 cm^{-1} , assigned to NH stretching, in addition to bands at 1724 cm^{-1} and 1660 cm^{-1} arising from the two distinct carbonyl groups in 5-FU structure. The spectrum for Cu-BTC/5-FU sample shows bands from both host and guest species, some of them shifted due to the occurrence of intermolecular interactions. The spectrum exhibits the NH stretching band centered at 3150 cm^{-1} and at higher wave numbers an envelope of OH stretching bands (centered at 3550, 3498, 3460 and 3388 cm^{-1}). Those bands are probably due to the coordinated water molecules, which were partially resolved after removal of the non-coordinated ones during the association process, as shall be discussed on the basis of thermal analysis. At lower wave numbers, we can observe the carbonyl bands from 5-FU at 1708 and 1660 cm^{-1} in addition to the carboxylate bands

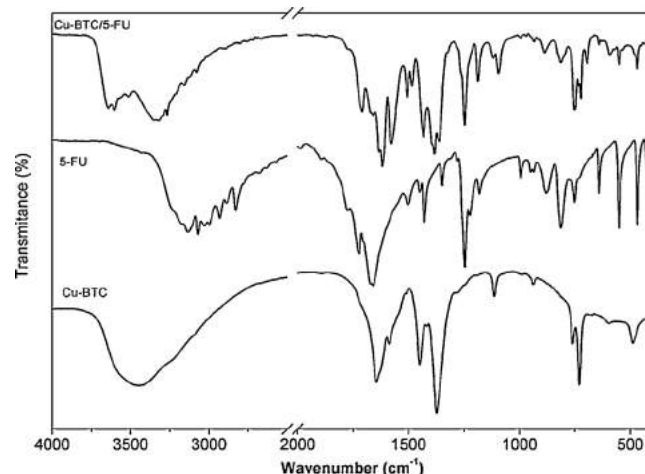


Fig. 1. FTIR spectra of Cu-BTC MOF.

from Cu-BTC at 1631, 1617 and 1382 cm^{-1} . Bands from both species in this region are slightly shifted as mentioned [19].

Thermal analysis data complemented characterization allowing us to make a picture of the sample Cu-BTC/5-FU. Fig. 2 shows DSC curves for the drug 5-fluorouracil, showing that the free drug starts to decompose at nearly 260 °C with a peak in DTG at 303 °C. DSC for 5-FU shows that actually the solid drug melts at 279 °C and decomposes subsequently after melting.

Analyzing the thermal analysis curves TG/DTG (Fig. 3) and DSC (Fig. 2) for Cu-BTC, we see that the sample starts to lose adsorbed and non-coordinated water molecules below 100 °C. After losing nearly 30% of the whole mass, the TG curve shows a plateau from 150 °C which is disturbed by very discrete mass losses at 160 °C

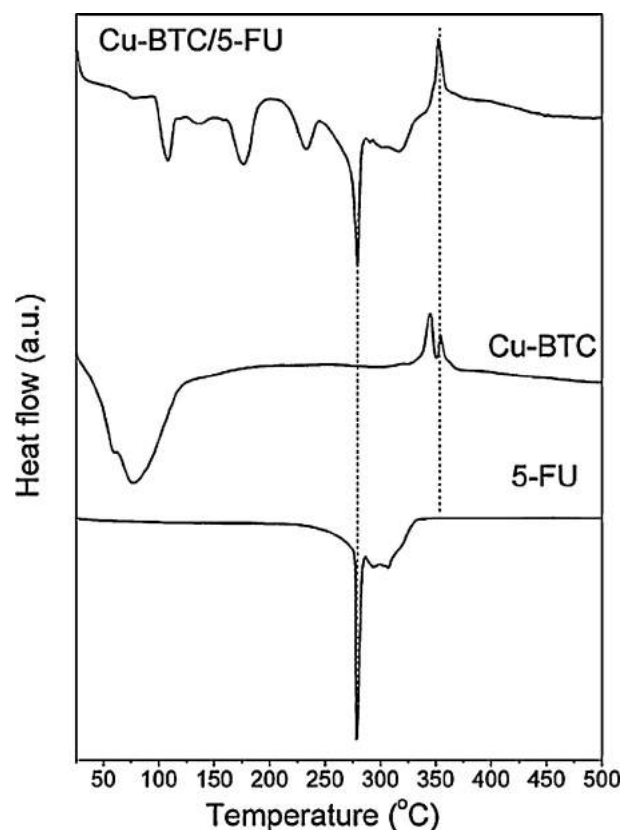


Fig. 2. DSC curves Cu-BTC/5-FU; Cu-BTC; 5-FU.

Table 1
CNHS elemental analysis.

Sample	%N	%C	%H	%S
Theoretical				
Cu-BTC	0.0	25.8	4.3	0.0
Cu-BTC/5-FU	2.4	30.2	3.0	0.0
Experimental				
Cu-BTC. 12 H ₂ O	0.0	26.3	3.7	0.0
Cu-BTC. 6H ₂ O + 0.82 5-FU	2.5	30.7	2.8	0.0

Cu-BTC: C₁₈H₆Cu₃O₁₂/5-FU-C₉H₃FN₂O₂.

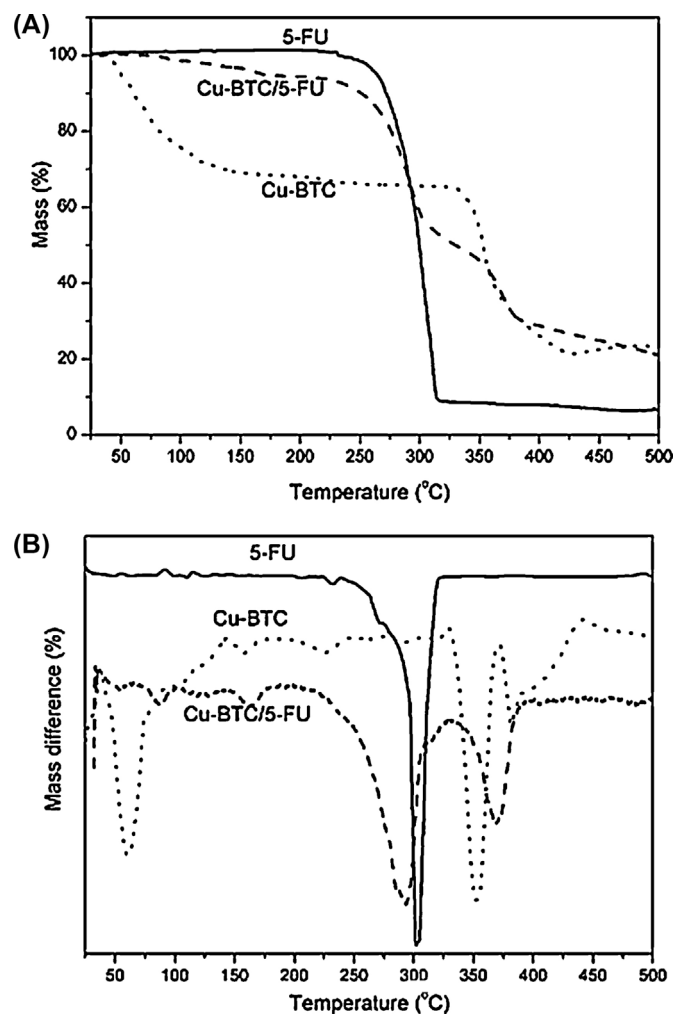


Fig. 3. Thermal analysis curves TG (A) and DTG (B) for 5-FU; Cu-BTC and Cu-BTC/5-FU.

and 225 °C, followed by a major mass loss starting from 320 °C (peaked at 352 °C and 381 °C in the DTG curve), assigned to decomposition of the framework structure. This event can be assigned to both decomposition of the organic ligands and release/decomposition of the coordinated water molecules. In the Cu-BTC DSC curve these events are observed as a broad endothermic event centered at 77 °C along with two exothermic ones at 344 and 354 °C. Finally for the Cu-BTC/5-FU sample, the thermal analysis curves show interesting features.

TG curve shows that the initial thermal event observed for the original MOF is absent which suggests that the non-coordinated water molecules originally present in the pores are probably replaced for 5-FU molecules during the association process [20]. This is also consistent with observations made from FTIR analysis. A very small mass loss is observed at 163 °C, which can be related to trace residual non-coordinated water molecules, followed by a significant loss at 286 and 294 °C. The last event is probably related to decomposition of 5-FU and considering that the peak is broad and shows two unresolved minima, it suggests two structural situations for this molecule (see DSC discussion). Another mass loss is observed at 370 °C due to the decomposition of the MOF. Both the decomposition of the host and of the guest are shifted in comparison with the free samples.

From DSC curve for Cu-BTC/5-FU (Fig. 2), we can observe the presence of several endothermic events (108, 177, 233, 279 °C) along with an exothermic event at 352 °C. The sharp endothermic

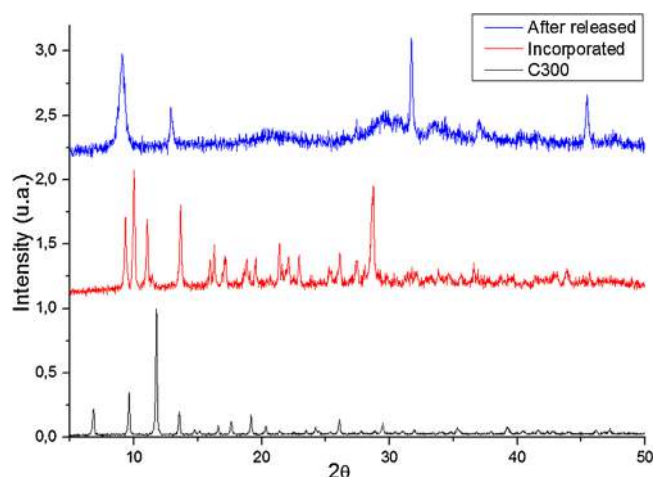


Fig. 4. Powder pattern XDR (black: C300) – Cu-BTC MOF; (red: incorporated) – Cu-BTC/5-FU and (blue: after release) – sample after dissolution test.

event at 279 °C (drug melting) suggests that despite a careful isolation procedure, some 5-FU crystals may have remained some free molecules (possibly physical adsorbed) in Cu-BTC/5-FU sample. Although previous works with other MOFs having larger pores suggested that several molecules could occupy the pores and the surface area. Thus we propose here that our sample contains a slight fraction of 5-FU crystals, probably as a result of the equilibrium between the free and associated species which makes difficult a complete purification. Despite this, it is clear that drug association with the metal organic framework (Cu-BTC) occurs to a great extent as can be inferred from significant changes in the DSC curve, in special in the interval of water release and MOF decomposition.

The adsorption process results from the interaction between the guest molecule and the adsorbent material, in our case, the Cu-BTC and 5-FU. Those interactions, in general, are very weak (physisorption), but, in some cases, the host-guest interactions affinity is strong and due the chemisorption and structural changes may occur. In this perspective, the X-ray powder diffraction becomes a powerful tool to investigate those crystalline transformations.

The Fig. 4 (in black) shows the experimental powder pattern of the Cu-BTC used in the 5-FU incorporation. This diffractogram, as expected, shows all peaks corresponding to the $[\text{Cu}_2(\text{BTC})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ structure (cubic, space group $\text{Fm}-3\text{m}$) synthesized by Williams et al. [12]. The most intense peaks are located in 11.6°, 9.5° and 6.7° related to the [222], [220] and [200] diffraction plans, respectively. After the drug incorporation, the samples was collected the powder pattern, and the result (Fig. 4, in red) shows different diffraction peaks regarding to the Cu-BTC. Although the sample still has strong crystalline character, this result suggests that there was a structural change in the Cu-BTC during the incorporation process, probably due to the supramolecular interactions between the drug and the MOF.

The drug incorporation is confirmed by the intense signal located in 28.8°, related to the [220] diffraction plane of the 5-FU, in agreement with the literature [21,22]. This observation is in good agreement with IR-spectroscopy, TGA and elementary analysis results. After the dissolution test, the incorporated 5-FU was released and, again, was collected the powder pattern, shown in the Fig. 4 (in blue). As expected, was not observed the diffraction peak of the drug, which is in good agreement with the dissolution test results, and once again, was detected structural changes in the Cu-BTC, experiencing a slight amorphization in the structure.

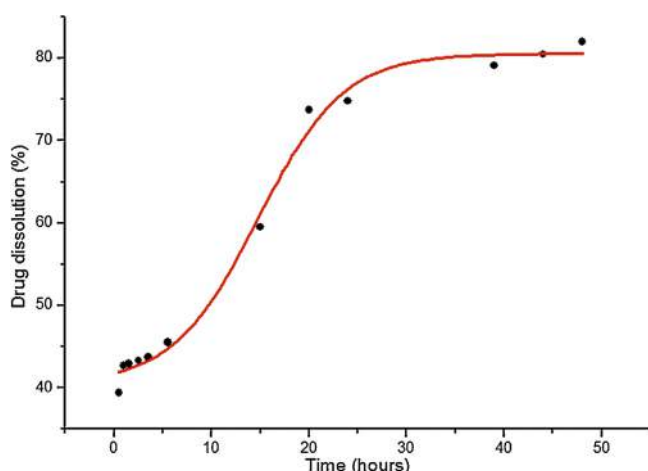


Fig. 5. Dissolution profile of 5-fluorouracil from Cu-BTC MOF.

The release profile was conducted in order to ascertain whether the drug is output from the system in the physiological environment. The experiment demonstrated during the prolonged drug release 48 hours. Initially, 39.4% of the drug was released from the MOF in the first 30 minute; this can be attributed to the drug in its free form as indicated in DSC curve. Then, the release proceeded more slowly being released about 60% in 15 hours of study, the dissolution reached 82.0% at 48 hours.

The release of 5-FU “in vitro” found in our system resembles the one extended release “in vivo”, which are offered two doses of the drug (Fig. 5). The first, called immediate-release initial dose, required to produce the desired pharmacological effect without causing damage to the body. The second, called maintenance dose, is released gradually, in order to prolong the extent of pharmacological response [23].

Table 2 shows the IC₅₀ values for inhibition of cellular activity of at least 70%. We observed that 5-fluorouracil exhibited cytotoxic activity against MCF-7 and HL-60 cells. The IC₅₀ value for the MCF-7 cells was very low (1.735 µg/mL) when the drug was associated with the MOF, this can be attributed to prolonged drug release as indicated in dissolution study, allowing the maintenance of the biological effect, since the active principle of the drug being released slowly and continues.

The same was true for the HL-60 cells. The IC₅₀ values decreased significantly when the drug was associated with the network, suggesting that the association between the 5-fluorouracil and the Cu-BTC MOF are responsible by the modulation of the cytotoxic activity of the drug (Table 2).

The apoptosis test demonstrated that 5-fluorouracil incorporated into Cu-BTC MOF induced cell death by apoptosis mechanism to the dose of 10 µg/mL (Fig. 6). These results are according with the peritonitis test that showed a decrease in levels of TNF-α and NO in the tumor site, which may have contributed to the maintenance of the required levels of these substances in the activation of caspase that activate apoptosis. Experience since then

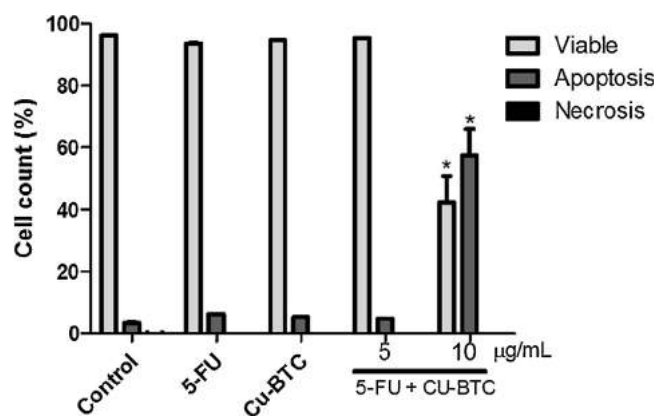


Fig. 6. Checking mechanism necrosis × apoptosis by flow cytometry.

has indicated that when expressed locally by the cells of the immune system, TNF-α has a therapeutic role, however when dysregulated and secreted in the circulation, TNF-α can mediate a wide variety of diseases, including cancer [24]. TNF-α has itself been shown to be one of the major mediators of inflammation is also produced by tumors and can act as an endogenous tumor promoter. The role of TNF-α has been linked to all steps involved in tumorigenesis, including cellular transformation, promotion, survival, proliferation, invasion, angiogenesis, and metastasis [25].

Considering this information, the results found in our experiments demonstrated that 5-fluorouracil associated with MOF Cu-BTC may have favored the process of induction of cell death by apoptosis.

Currently inflammatory processes are rather taken into consideration when one wants to get success in antitumor therapies, chronic inflammation that because of some organ, like the liver, increases the number of cell divisions and thus the risk of mutations. Tumor cells produce various cytokines and chemokines that attract leukocytes [26]. The direct evidence for the association of chronic inflammation with malignant diseases is in colon carcinogenesis in individuals with inflammatory bowel diseases [27]. The emerging concept in clinical trials reveals that inflammation is a potential therapeutic target in cancer treatment and anti-inflammatory drugs are thereby potentially useful as adjuvant therapy [24].

The peritonitis tests was conducted in order to verify the process of secondary mechanism of action by which the drug embedded in coordination network has its cytotoxic activity which may be enhanced by modulation of immune cells such as polymorphonuclear leukocytes. Through this test, we suggest that the cytotoxic and antitumor activity of the drug is related to the route of leukocyte activation or suppression of the inflammatory process, which is closely related to the processes related to tumor angiogenesis, parallel production of inflammatory interleukins and TNF-α, IL-6 among others [25].

The results showed that a possible way of action of the drug incorporated in the network to coordinate the performance of this system is as an anti-inflammatory agent, since it caused a reduction of inflammation in 43.7, 64 and 66.8% respectively for doses of 25, 50 and 75 mg/kg when compared to negative control group with inflammation induced by carrageenan 1% in saline. The inhibition of leukocyte data is described in Fig. 7.

Tumor-associated macrophages are a significant component of inflammatory infiltrates in neoplastic tissues and are derived from monocytes that are recruited largely by monocyte chemotactic protein (MCP) chemokines. The pro-inflammatory cytokines, including tumor necrosis factor-α (TNF-α) and interleukin-6 (IL-6), induce direct effects on stromal and neoplastic cells in addition to their roles in regulating leukocyte recruitment [14].

Table 2

IC₅₀ (µg/mL) compared to the human tumor lines.

Cell line	Cu-BTC	5-FU	Cu-BTC/5-FU
MCF-7	3.49 ^a	20	1.735 ^b
HT-29	> 25	> 25	> 25
HL-60	> 25	8.601	4.615
NCI-H292	> 25	> 25	> 25

^a Very toxic.

^b Toxic.

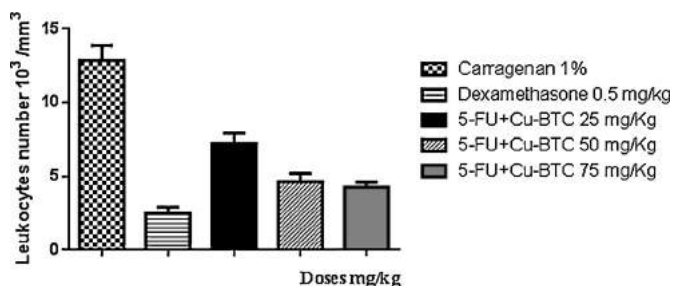


Fig. 7. Peritonitis test leukocytes number × doses of 5-FU + Cu-BTC.

Table 3
Effect of 5-FU + CuBTC on the NO production in the carrageenan test.

Treatment	NO (μM)
Control group	21.30 ± 3.62
Dexamethasone	1.77 ± 0.44 ^a
25 mg/kg (5-FU + Cu-BTC)	0.78 ± 0.07 ^a
75 mg/kg (5-FU + Cu-BTC)	0.63 ± 0.02 ^a

Data are expressed by mean standard deviation (mean ± standard deviation).

^a Statistically significant difference compared to control ($P < 0.05$).

Table 4
Effect of 5-FU + CuBTC on the TNF-α e IL-1β productions in the carrageenan test induced peritonitis.

Compound	TNF-α (pg/mL)	IL-1β (pg/mL)
Control	502.11 ± 3.31	751.00 ± 15.04
Dexamethasone	126.39 ± 13.15 ^a	289.35 ± 18.62 ^a
75 mg/kg (5-FU + Cu-BTC)	117.39 ± 37.86 ^a	238.70 ± 5.62 ^a
25 mg/kg (5-FU + Cu-BTC)	300.9 ± 26.11 ^a	617.18 ± 12.62 ^a

Data are expressed by mean standard deviation (mean ± standard deviation).

^a Statistically significant difference compared to control ($P < 0.05$).

The direct evidence for the association of chronic inflammation with malignant diseases is in colon carcinogenesis in individuals with inflammatory bowel diseases [25]. The emerging concept in clinical trials reveals that inflammation is a potential therapeutic target in cancer treatment and anti-inflammatory drugs are thereby potentially useful as adjuvant therapy [28].

The exudates removed from the abdominal cavity of the animals subjected to the test of carrageenan induced peritonitis were analyzed and levels of nitric oxide and pro-inflammatory cytokines have been shown in Tables 3 and 4. It was observed that there was a statistically significant decrease in NO production and cytokine treated groups when considered in doses of 25 and 75 mg/kg of body weight.

These results being in agreement with the results on the number of white blood cells found in the peritoneal cavity animals, indicating a possible anti-inflammatory action of this system.

4. Conclusions

As noted in the results obtained, 5-fluorouracil incorporated into the Cu-BTC MOF appears to be a great tool in the treatment of cancer, since we obtained a rate optimal encapsulation, together with a controlled release of drug from the nanocarrier.

Nanoparticle therapeutics is an emerging treatment modality in cancer and other inflammatory disorders. The National Cancer Institute has recognized nanotechnology as an emerging field with the potential to revolutionize modern medicine for detection, treatment, and prevention of cancer [29]. More selective therapies,

such as angiogenesis inhibitors, vascular disrupting agents, and estrogenic HER-2-targeted therapies have been developed to treat cancer, these approaches have increased patient survival because of treatment efficacy [30].

Most solid tumors possess unique features, including enhanced angiogenesis, defective vasculature and lymphatic, increased vascular permeability, which stimulate their growth. Rationally designed nanoparticles can take advantage of these tumor features to deliver chemotherapeutics selectively and specifically [14].

These results together the death of cancer cells through the mechanism of apoptosis and anti-inflammatory activity associated with decreased levels of the pro-inflammatory cytokines, directly related to the maintenance of chronic inflammation processes, indicate this system as a viable alternative when considering an ideal system for cancer treatment, since it showed the controlled release properties, low toxicity to normal cells and also an indication of anti-inflammatory activity which could act as an adjuvant treatment [30].

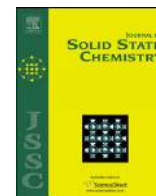
Disclosure of interest

The authors have not declared any conflicts of interest.

References

- [1] Cai C, Zhou K, Wu Y, Wu L. Enhanced liver targeting of 5-fluorouracil using galactosylated human serum albumin as a carrier molecule. *J Drug Target* 2006;14:55–61.
- [2] Cao S, Rustum YM. Synergistic antitumor activity of irinotecan in combination with 5-fluorouracil in rats bearing advanced colorectal cancer: role of drug sequence and dose. *Cancer Res* 2000;60:3717–21.
- [3] Kubota T. Recent progress in combination therapy of low-dose CDDP/5-FU in Japan. Theoretical basis for low-dose CDDP/5-FU therapy. *Jpn J Cancer Chemother* 1999;26:1536–41.
- [4] Shapiro WR, Green SB, Burger PC, et al. A randomized comparison of intra-arterial versus intravenous with or without intravenous 5-fluorouracil, for newly diagnosed patients with malignant glioma. *J Neurosurg* 1992;76:772–81.
- [5] Hutchins LF, Green SJ, Ravdin PM, et al. Randomized, controlled trial of cyclophosphamide, methotrexate, and fluorouracil versus cyclophosphamide, doxorubicin, and fluorouracil with and without tamoxifen for high-risk, node-negative breast cancer: treatment results of Intergroup Protocol INT-0102. *J Clin Oncol* 2005;23:8313–21.
- [6] Longley DB, Harkin DP, Johnston PG. 5-fluorouracil: mechanisms of action and clinical strategies. *Nat Rev Cancer* 2003;3:330–8.
- [7] Parker WB, Cheng YC. Metabolism and mechanism of action of 5-fluorouracil. *Pharmacol Ther* 1990;48:381–95.
- [8] Fata F, Ron IG, Kemeny N, O'Reilly E, Klimstra D, Kelsen DP. 5-fluorouracil-induced small bowel toxicity in patients with colorectal carcinoma. *Cancer* 2000;86:1129–34.
- [9] Paolo AD, Danesi R, Falcone A, et al. Relationship between 5-fluorouracil disposition, toxicity and dihydropyrimidine dehydrogenase activity in cancer patients. *Ann Oncol* 2001;12:1301–6.
- [10] van Kuilenburg ABP, Haasjes J, Richel DJ, et al. Clinical implications of dihydropyrimidine dehydrogenase (DPD) deficiency in patients with severe 5-fluorouracil-associated toxicity: identification of new mutations in the DPD gene. *Clin Cancer Res* 2000;6:4705–12.
- [11] Rahman Z, Kohli K, Khar RK, Ali M, Charoo NA, Shamsher AAA. Characterization of 5-fluorouracil microspheres for colonic delivery. *AAPS Pharm Sci Tech* 2006;7(2):E1–9.
- [12] Nair LK, Jagadeeshan S, Nair SA, Vinod Kumar GS. Biological evaluation of 5-fluorouracil nanoparticles for cancer chemotherapy and its dependence on the carrier. *PLGA. Int J Nanomed* 2011;6:1685–97.
- [13] Horcajada P, Chalati T, Serre C, Gillet B, Sebrie C, Baati T, et al. Porous metal-organic framework nanoscale carriers as a potential platform for drug delivery and imaging. *Nat Mater* 2010;9:172–8.
- [14] Nair HB, Sung B, Yadav VR, Kannappan R, Chaturvedi MM, Aggarwal BB. Delivery of anti-inflammatory nutraceuticals by nanoparticles for the prevention and treatment of cancer. *Biochem Pharmacol* 2010;80(12):1833–43.
- [15] Geran RI, Greenberg NH, Macdonald MM, Schumacher AM, Abbott BJ. Protocols for screening chemical agents and natural products against animal tumors and other biological systems. *Cancer Chemother* 1972 [Rep. 3. protocols 16 and 13].
- [16] www1.inca.gov.br/inca/arquivos/bioterio.pdf.
- [17] Uchôa FT, Silva TG, Lima MCA, Galdino SL, Pitta IR, Costa TD. Preclinical pharmacokinetic and pharmacodynamic evaluation of thiazolidinone PG15: an anti-inflammatory candidate. *J Pharm Pharmacol* 2009;61:339–45.
- [18] Aggarwal BB. Signaling pathways of the TNF superfamily: a double-edged sword. *Nat Rev Immunol* 2003;3(9):745–56.

- [19] Campos J, Domínguez JF, Gallo MA, Espinosa A. From a classic approach in cancer chemotherapy towards differentiation therapy: acyclic and cyclic seven-membered 5-fluorouracil O,N-acetals. *Curr Pharm Des* 2000;6:1797.
- [20] Chui SSY, Lo SMF, Charmant JPH, Orpen AG, Williams ID. A chemically functionalizable nanoporous material $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$. *Science* 1999;26:1148–50.
- [21] Dhawale SC, Bankar AS, Patro MN. Formulation and evaluation porous microspheres of 5-fluorouracil for colon targeting. *Int J PharmTech Res* 2010;2:1112–8.
- [22] Aggarwal BB, Shishodia S, Sandur SK, Pandey MK, Sehti G. Inflammation and cancer: how hot is the link? *Biochem Pharmac* 2006;2:1605–21.
- [23] Ansel HC, Allen Jr LV, Popovich NG. *Formas farmacêuticas e sistemas de liberação de fármacos*, 8th ed., Porto Alegre: Artmed; 2007.
- [24] Longhi-balbinot DT, Lanznaster D, Baggio CH, Silva MD, Cabrera CH, Facundo VA, et al. Anti-inflammatory effect of triterpene 3 β , 6 β , 16 β -trihydroxylup-20(29)-ene obtained from *Combretum leprosum* Mart & Eich in mice. *J Ethnoph* 2012;142(1):59–64.
- [25] Amin AR, Kucuk O, Khuri FR, Shin DM. Perspectives for cancer prevention with natural compounds. *J Clin Oncol* 2009;27:2712–25.
- [26] Itzkowitz SH, Yio X. Inflammation, cancer IV. Colorectal cancer in inflammatory bowel disease: the role of inflammation. *Am J Physiol Gastrointest Liver Physiol* 2004;287:G7–17.
- [27] Danese S, Mantovani A. Inflammatory bowel disease and intestinal cancer: a paradigm of the Yin-Yang interplay between inflammation and cancer. *Oncogene* 2010;29:3313–23.
- [28] Kawasaki ES, Player A. Nanotechnology, nanomedicine, and the development of new, effective therapies for cancer. *Nanomedicine* 2005;1:101–9.
- [29] Anand P, Sundaram C, Jhurani S, Kunnumakkara AB, Aggarwal BB. Curcumin and cancer: an “old-age” disease with an “age-old” solution. *Cancer Lett* 2008;267:133–64.
- [30] Sun D, Zhuang X, Xiang X, Liu Y, Zhang S, Liu C, et al. A novel nanoparticle drug delivery system: the anti-inflammatory activity of curcumin is enhanced when encapsulated in exosomes. *Mol Ther* 2010;18(9):1606–14.



Hydrothermal reactions: From the synthesis of ligand to new lanthanide 3D-coordination polymers

Fausthon Fred da Silva^a, Carlos Alberto Fernandes de Oliveira^a,
Eduardo Henrique Lago Falcão^a, Claudia Cristina Gatto^b, Nivan Bezerra da Costa Jr.^c,
Ricardo Oliveira Freire^c, Jarosław Chojnacki^d, Severino Alves Júnior^{a,*}

^a Laboratório de Terras Raras, Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco (DQF-UFPE), 50590-470 Recife, PE, Brazil

^b Laboratório de Síntese Inorgânica e Cristalografia, Instituto de Química, Universidade de Brasília (IQ-UnB), 70904-970 Brasília, DF, Brazil

^c Pople Computational Chemistry Laboratory, Departamento de Química, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão-SE 49100-000, Brazil

^d Department of Inorganic Chemistry, Gdansk University of Technology, 80-233 Gdansk, Poland

ARTICLE INFO

Article history:

Received 10 June 2013

Received in revised form

30 August 2013

Accepted 2 September 2013

Available online 24 September 2013

Keywords:

Coordination polymers

Hydrothermal reaction

Luminescence

ABSTRACT

The organic ligand 2,5-piperazinedione-1,4-diacetic acid (H₂PDA) was synthesized under hydrothermal conditions starting from the iminodiacetic acid and catalyzed by oxalic acid. The X-ray powder diffraction data indicates that the compound crystallizes in the P2₁/c monoclinic system as reported in the literature. The ligand was also characterized by elemental analysis, magnetic nuclear resonance, infrared spectroscopy and thermogravimetric analysis. Two new coordination networks based on lanthanide ions were obtained with this ligand using hydrothermal reaction. In addition to single-crystal X-ray diffraction, the compounds were characterized by infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, scanning electron microscopy and elemental analysis. Single-crystal XRD showed that the compounds are isostructural, crystallizing in P2₁/n monoclinic system with chemical formula [Ln(PDA)_{1.5}(H₂O)](H₂O)₃ (Ln=Gd³⁺ (1) and Eu³⁺ (2)). The luminescence properties of both compounds were studied. In the compound (1), a broad emission band was observed at 479 nm, redshifted by 70 nm in comparison of the free ligand. In (2), the typical f–f transition was observed with a maximum peak at 618 nm, related with the red emission of the europium ions. Computational methods were performed to simulate the crystal structure of (2). The theoretical calculations of the intensity parameters are in good agreement with the experimental values.

© 2013 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

In the current context of the multifunctional materials, the coordination polymers are in evidence [1–5] due to their several applications such as catalysis [6,7], gas adsorption and separation [8] and as luminescent and magnetic materials [9,10]. Since they are formed by the reaction between an organic molecule and metal cations, the design and synthesis of new organic ligands are very much employed. This approach may provide and/or increase properties to the final structure such as thermal stability, pore size, chemical affinity and others [11,12].

In 2003, Silva and co-workers reported the synthesis and crystal structure of a new piperazinedione, 2,5-piperazinedione-1,4-diacetic acid (H₂PDA), by reacting iminodiacetic acid (H₂IDA) in H₂O/EtOH catalyzed by nickel chloride [13]. The compound was obtained via condensation reaction of two iminodiacetic acid molecules.

It crystallized in the P2₁/c monoclinic system and presented lactam and carboxyl groups prone to coordinate metal cations and to form network structures. Recent studies showed the *in situ* synthesis of the H₂PDA (Fig. 1), catalyzed by acid and/or lanthanide cations also starting from iminodiacetic acid (H₂IDA) [14].

Although this linker has a great potential to produce new coordination compounds and networks due to the several coordination sites in its structure, there are few works reported with this new organic ligand [14–16]. In spite of the low number of compounds synthesized with this ligand, a great diversity of coordination modes was observed in the structures. Hence, controlling the experimental parameters makes it possible to obtain several coordination polymers. Ren et al. were the first to demonstrate the potential of H₂PDA to form coordination networks. They reported the hydrothermal synthesis and crystal structure of the 3D coordination polymers [Ln₂(ox)₂(PDA)(H₂O)₂]_n (Ln=Dy³⁺, Ho³⁺, Er³⁺ and Yb³⁺; ox=oxalate) [14]. Another study showed the influence of the lanthanide contraction in the crystal structure of the coordination networks also formed by lanthanide ions and the H₂PDA ligand: [Ln(PDA)_{1.5}(H₂O)]_nH₂O (Ln=La³⁺, Pr³⁺, Sm³⁺,

* Corresponding author. Tel.: 55 81 216 7475.

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

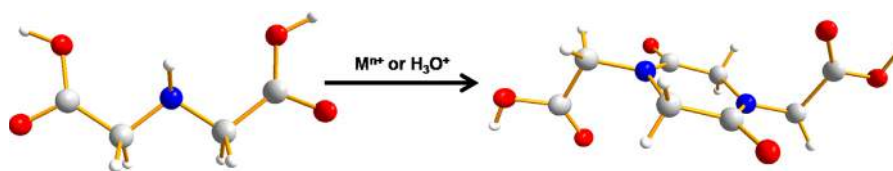


Fig. 1. Scheme of H₂PDA synthesis.

Ho³⁺ and Er³⁺) [15]. Recently, a new structure with H₂PDA and oxalic acid connected to lanthanum [La(PDA)(ox)_{0.5}H₂O]_n was reported [16].

Luminescent materials based on lanthanide ions are extensively explored in the literature. Our group has developed lanthanide-doped polymers [17], OLED's based on complexes with β -diketones [18] and also lanthanide coordination polymers [19]. This work focuses on the hydrothermal synthesis of the H₂PDA. The ligand was characterized by elemental analysis, scanning electron microscopy (SEM), infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance (NMR) and thermogravimetric analysis (TGA). Two new 3D coordination polymers with Gd³⁺ (**1**) and Eu³⁺ (**2**) ions were obtained using the hydrothermic method. The single crystal indicates that the compounds are isostructural with chemical formula [Ln(PDA)_{1.5}(H₂O)](H₂O)₃, crystallizing in P2₁/n monoclinic system. The compounds were also characterized by IR spectroscopy, SEM and TGA analysis. The luminescence properties of (**1**) and (**2**) were investigated. The emission spectrum showed the typical $f-f$ transition ⁵D₀→⁷F_J ($J=0-4$). The results indicate that the europium ions are coordinated in a low symmetry environment, in agreement with the crystallographic data. A simulated structure of (**2**) was obtained and theoretical intensity parameters were calculated. The results were in good agreement with the experimental data.

2. Materials and methods

2.1. Materials

The lanthanide oxides (purity > 99%) and the iminodiacetic acid were obtained from Sigma-Aldrich and used without previous purification. Hydrated Gd(III) and Eu(III) chlorides were synthesized by reacting the respective oxides with concentrated hydrochloric acid [20].

2.2. Synthesis

2.2.1. Synthesis of the 2,5-piperazinedione-1,4-diacetic acid (H₂PDA)

The synthesis of the ligand was adapted from the methodology described by Ren and co-workers [14]. 2 mmol (0.27 g) of iminodiacetic acid, 1 mmol (0.12 g) of oxalic acid and 12 mL of distilled water were added in a teflon-lined recipient (23 mL). The recipient was sealed in a metallic encasing and heated to 180 °C for five days. After this time, the reactor was cooled to room temperature (rate 5 °C/min). The resulting colorless solution was transferred to a beaker and after one day, colorless block crystals were formed. The product was filtered, rinsed with ethanol, and dried under air. Yield: 50% (based on iminodiacetic acid). Elemental analysis: calculated for C₈H₁₀O₆N₂: C (41.74%), H (4.35%), N (12.17%); obtained: C (41.78%), H (4.68%), N (12.44%).

2.2.2. Synthesis of the [Gd(PDA)_{1.5}(H₂O)](H₂O)₃ (**1**)

0.5 mmol (0.115 g) of H₂PDA, 0.5 mmol (0.1859 g) of GdCl₃·6H₂O, 0.5 mmol (0.020g) of NaOH and 12 mL of distilled water were added in a teflon-lined recipient (23 mL). The recipient was sealed in a metallic encasing and heated to 150 °C for four days and then cooled to room temperature (rate 10 °C/min). After this time, colorless block

crystals were formed that were filtered, rinsed with ethanol, and dried under air. Yield: 50% (based on the ligand). Elemental analysis: calculated for C₁₂H₂₀O₁₃N₃Gd: C (25.20%), H (3.52%), N (7.35%); obtained: C (24.61%), H (4.22%), N (7.07%).

2.2.3. Synthesis of the [Eu(PDA)_{1.5}(H₂O)](H₂O)₃ (**2**)

The same procedure, but replacing GdCl₃·6H₂O for EuCl₃·6H₂O, was used for (**2**). Yield: 48% (based in the ligand) Elementary analysis: Calculated for C₁₂H₂₀O₁₃N₃Eu: C (25.44%), H (3.53%), N (7.42%). Obtained: C (25.88%), H (3.41%), N (7.47%).

2.3. Physical measurements

The SEM images were obtained in a Shimadzu SS550 microscope with tungsten filament. The vibrational spectroscopy was carried out with a Bruker FT-IR model IFS66 spectrometer, in the range of 4000–400 cm⁻¹. The thermogravimetric analyses were obtained under an N₂ atmosphere in a Shimadzu TGA 60-H thermogravimetric analyzer, from room temperature to 1000 °C, at a heating rate of 10 °C min⁻¹. The luminescence analysis was carried out in a modular spectrofluorometer Horiba Jobin-Yvon Fluorolog-3 with double excitation using a 450 W xenon lamp. For ¹³C and ¹H NMR spectra, the ligand was dissolved in deuterated dimethylsulfoxide and the spectra were recorded in a Varian Unity Plus operating with a ¹H proton frequency of 300 MHz.

2.4. Determination of crystal structure

Single crystal of (**1**) and (**2**) were selected of X-ray diffraction and the data. The intensity data were collected on a Bruker CCD SMART APEX II single crystal diffractometer with Mo K α radiation (0.71073 Å). SADABS was used to scale the data and perform the multi-scan absorption correction. The structures were solved by direct methods using SHELXS-97 and subsequent Fourier-difference map analyses yielded the positions of the non-hydrogen atoms, the refinement was performed using SHELXL-97 [21]. The H-atoms of solvent water molecules could not be reliably located. Crystal data and more details of data collections and refinements are summarized in Table 1. Additional information on the structure determinations have been deposited at the Cambridge Crystallographic Data Center, CSD numbers CCDC 937646 and CCDC 937647.

2.5. Structure simulation

The structure of the compound [Sm(PDA)_{1.5}(H₂O)](H₂O)₄ [15] was used as input for the simulation of the isostructural europium system. The ground state geometry was calculated with all three versions of the Sparkle Model [22–25]. The calculations were carried out considering periodic bound conditions aiming to obtain a solid state structure [25]. All calculation were done in the MOPAC2009 [26] software and keywords used were the following: AM1, PM3 or PM6 (the Hamiltonian used), SPARKLE (the Sparkle model used to treat the europium trivalent ions), MERS=(2,1,1) (number of fundamental unit cells used), GNORM=1 (used to stop the calculations when the gradient norm drops below 1) and DDMIN=0.0 (minimum trust radius 0.000 ang/rad).

Table 1
X-ray diffraction data collection and refinement parameters for compounds (1) and (2).

	(1)	(2)
Chemical formula	C ₁₂ H ₂₀ O ₁₃ N ₃ Gd	C ₁₂ H ₂₀ O ₁₃ N ₃ Eu
M (g mol ^{−1})	571.56	566.27
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n
Unit cell <i>a</i> (Å)	7.719(1)	7.742(2)
<i>b</i> (Å)	19.575(3)	19.578(4)
<i>c</i> (Å)	12.369(2)	12.383(2)
β	96.588(1)	96.513(1)
<i>V</i> (Å ³)	1856.68(5)	1864.80(7)
Crystal size (mm)	0.140 × 0.160 × 0.210	0.090 × 0.150 × 0.220
<i>Z</i>	4	4
<i>D_c</i> /g cm ^{−3}	2.045	2.017
Index ranges	−9 ≤ <i>h</i> ≤ 9 −21 ≤ <i>k</i> ≤ 24 −15 ≤ <i>l</i> ≤ 15	−9 ≤ <i>h</i> ≤ 9 −22 ≤ <i>k</i> ≤ 24 −15 ≤ <i>l</i> ≤ 15
Absorption coefficient/mm ^{−1}	3.648	3.439
Absorption correction	multi-scan	multi-scan
Max/min transmission	0.6311/0.5175	0.7587/0.5210
Measured reflections	20975	19138
Independent reflections/ <i>R_{int}</i>	3812/0.0418	3822/0.0652
Refined parameters	263	263
<i>R</i> 1 (<i>F</i>)/ <i>wR</i> 2 (<i>F</i> ²) (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0273/0.0574	0.0375/0.0731
Goof	1.041	1.045
Largest diff.peak and hole (eÅ ^{−3})	1.147 and −1.057	1.132 and −0.963

3. Results and discussion

3.1. Characterization of ligand

The H₂PDA is a piperazinedione, cyclic peptides found in biological medium as a product of protein degradation [13,27]. They are versatile molecules with several applications such as antibiotics and antitumor agents [13,28], biological receptors [29], antiviral inhibitors [30] and others. Due to these applications, there are several step-by-step synthetic methods for the synthesis of substituted and *N*-substituted piperazines in the literature [31–34].

The ligand was obtained using the methodology developed by Lang and co-workers [14]. In fact, this hydrothermal synthesis seems more fast and efficient than the synthesis in solution used by Silva [13] and a very practical alternative instead of the classical organic methods. The hydrothermal reaction results in a colorless solution, and the crystallization process ends after one day. The block colorless crystals (Fig. 2) are formed with yield 50%, lower than that reported in the literature. The compound is insoluble in water, methanol and ethanol, but soluble in dimethylformamide and dimethylsulfoxide.

During the reaction, cyclodehydration with two molecules of iminodiacetic acid, described by the mechanism in Fig. 3, occurs. This dimerization process is very common in aminoacids and linear peptides [28]. The reaction was catalyzed by the oxalic acid, generating a lactam six-membered ring *N*-substituted by carboxylic acid groups.

3.1.1. Infrared spectroscopy and NMR

In the infrared spectrum of the ligand (Fig. S1 supplementary material) a large band related to the asymmetric O–H stretching at 3000 cm^{−1} was noticed. The signal corresponding to the symmetric C=O stretching is in 1738 cm^{−1} (acid group) and 1636 cm^{−1} (lactam group). The axial deformation of the C–O–H group at 1500 cm^{−1}, the C–N stretching at 1353 cm^{−1} and the asymmetric stretching of the carboxyl group at 1404 cm^{−1} were also observed [30].

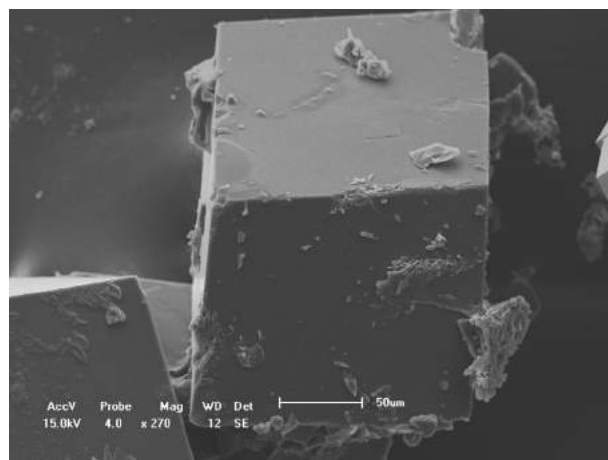


Fig. 2. SEM image of the ligand H₂PDA.

The ¹H-NMR (Fig. S2, supplementary material) shows the signals related to acidic hydrogen in 13 ppm and the four hydrogen atoms of the methylene groups in 4 ppm. In the ¹³C-NMR (Fig. S3 supplementary material) we can observe the signals 169 ppm, 164 ppm, 50 ppm and 46 ppm, corresponding to the carbon atoms of the carboxyl, lactam and methylene groups. These results are in good agreement with the literature [35].

3.1.2. Thermogravimetric analysis and X-ray powder diffraction

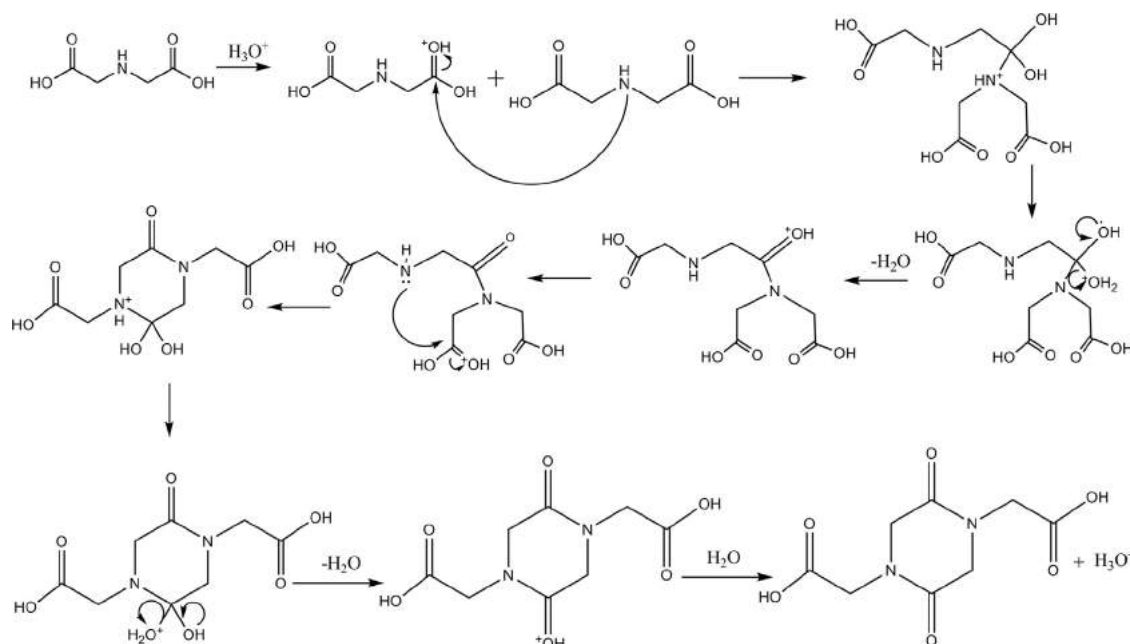
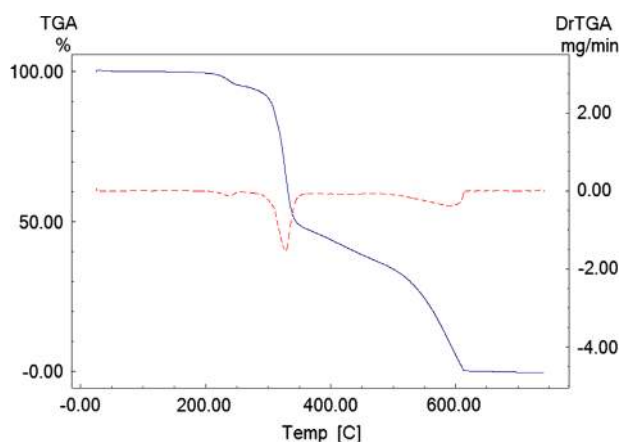
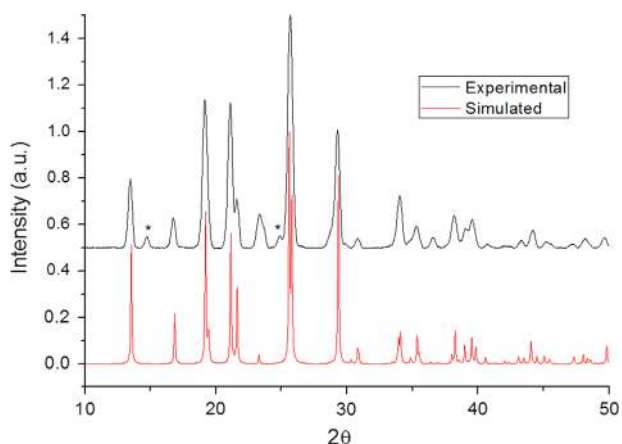
The organic ligand was heated in N₂ atmosphere and the thermogravimetric results are shown in Fig. 4. Thermal stability until 170 °C, probably due to the strong hydrogen bonds present in the solid, was observed. After this temperature, the compound decomposes in three steps between 170 °C and 615 °C.

The X-ray powder diffraction of the ligand is shown in Fig. 5 and confirms the high crystallinity of the compound. The comparison with the powder pattern simulated indicates that the compound crystallizes in the same monoclinic P2₁/c structure reported in the literature. In this solid structure, the atoms in the six-membered ring are *quasi*-coplanar with torsion angle 7.3° (N1–C3–C4–N1) and the carboxyl groups adopts a *trans* conformation in relation of the plane formed by the ring [13]. Some less intense additional peaks, probably due to impurities related to the start reagents were also observed.

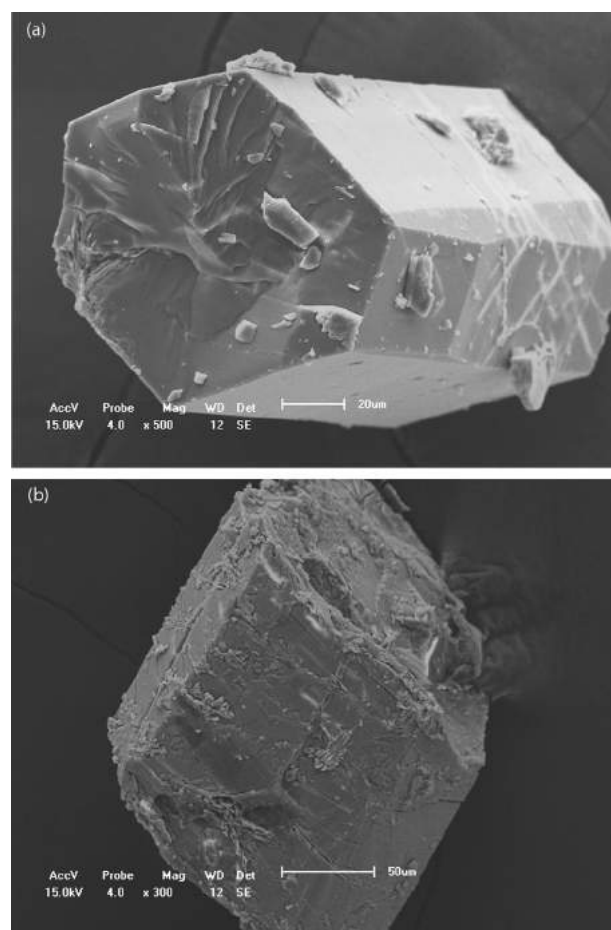
3.2. Crystal structures of (1) and (2)

The hydrothermic method was used to produce high quality crystals of (1) and (2) for structural determination (Fig. 6). The products obtained were isostructural in solid state and presented the same structure of the compound [Sm(PDA)_{1.5}(H₂O)](H₂O)₄ [15], with equal number of coordinated water molecules. Both crystallize in P2₁/c monoclinic system with general chemical formula [Ln(PDA)_{1.5}(H₂O)](H₂O)₃ (Ln=Gd³⁺ (1) and Eu³⁺ (2)).

In the structures, there is only one crystallographic independent lanthanide ion. The distance between two adjacent cations for Gd ··· Gd in (1) are 4.053(4) Å and 4.209(4) Å and Eu ··· Eu in (2) are 4.064(5) Å and 4.224(5) Å and the highest distance between the two ions bonded by the same ligand is 14.036 Å. Each lanthanide ion is nona-coordinated by one oxygen atom from a water molecule and eight oxygen atoms from six molecules of the ligand (four in chelating and four in monodentate coordination modes) generating a trigonal prismatic geometry; Fig. 7 shows the coordination polyhedron and the chemical environment of the Gd³⁺ ion. It can be considered therefore that each lanthanide ion binds nine oxygen atoms showing as the net result a trigonal

Fig. 3. Proposed mechanism of the H₂PDA formation.Fig. 4. TGA analysis of the H₂PDA in N₂ atmosphere.Fig. 5. X-ray powder diffraction experimental (in black) and simulated (in red) of the H₂PDA ligand. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

prismatic geometry with bond angles ranging from 50.48(9)° to 150.78(9)° in **(1)** and 50.41(1)° to 150.83(2)° in **(1)**, accordance with this geometry. The Ln–O bond distance is between 2.346(3) Å and

Fig. 6. SEM images of the compounds (a) [Gd(PDA)_{1.5}(H₂O)₃](H₂O)₃ and (b) [Eu(PDA)_{1.5}(H₂O)₃](H₂O)₃.

2.655(3) Å for **(1)** and 2.358(4) Å and 2.663(4) Å for **(2)**, very closely comparable to other lanthanide compounds with H₂PDA and H₂IDA [15,36]. Selected bond lengths and bond angles are given in Table 2.

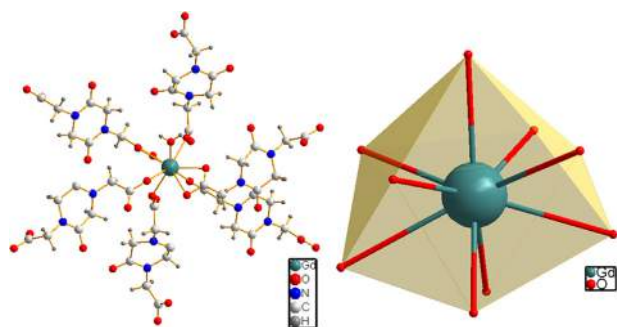


Fig. 7. Chemical environment and coordination polyhedron of the Gd^{3+} ion in (1).

Table 2

Selected bond lengths (Å) and bond angles ($^\circ$) for (1) and (2).

(1)	(2)
Gd1–Gd1 ^a =4.209(4)	Eu1–Eu1 ^a =4.224(5)
Gd1–Gd1 ^b =4.053(4)	Eu1–Eu1 ^b =4.064(5)
Gd1–O1=2.346(3)	Eu1–O1=2.365(4)
Gd1–O2 ^b =2.380(3)	Eu1–O2=2.389(4)
Gd1–O5 ^a =2.472(3)	Eu1–O5 ^a =2.481(4)
Gd1–O6=2.472(3)	Eu1–O6=2.471(4)
Gd1–O6 ^a =2.552(3)	Eu1–O6 ^a =2.567(4)
Gd1–O7=2.459(3)	Eu1–O7=2.663(4)
Gd1–O8=2.655(3)	Eu1–O7 ^b =2.358(4)
Gd1–O8 ^b =2.349(3)	Eu1–O8=2.467(4)
Gd1–O10=2.380(3)	Eu1–O10=2.365(4)
Gd1–O6–Gd1 ^a =113.81(1)	Eu1–O6–Eu1 ^a =113.94(1)
Gd1 ^b –O8–Gd1=108.02(1)	Eu1 ^b –O7–Eu1=107.93(1)
O7–Gd1–O8=50.48(9)	O7–Eu1–O8=50.41(1)
O1–Gd1–O6 ^a =83.01(1)	O1–Eu1–O6 ^a =82.91(1)
O10–Gd1–O6 ^a =86.19(9)	O10–Eu1–O6=75.12(1)
O10–Gd1–O8=115.96(1)	O10–Eu1–O8=77.14(1)
O6–Gd1–O8=117.41(9)	O6 ^a –Eu1–O8=143.60(1)
O6 ^a –Gd1–O8=150.78(9)	O6 ^a –Eu1–O7=150.83(1)

Symmetry operations:

$$^a -x+1, -y+1, -z+1$$

$$^b -x+2, -y+1, -z+1$$

The ligand H_2PDA has many coordination points in its structure. In both compounds, there are two symmetry equivalents PDA^{2-} and each anion is connected to four metal cations only through the oxygen from carboxyl groups. Coordination with the metal ions by the carbonyl groups was not observed.

The anion type 1 (Fig. 8a) shows an oxo-chelating and bridging coordination modes and the atoms in the ring have torsion angle of 31.3° (N1–C3–C4–N2) in (1) and (2). The type 2 (Fig. 8b) has only oxo-chelating coordination mode and the torsion angle (N3–C11–C12–N3) is 5.77° for either compounds, near than the angle found in the free ligand. These values are higher compared with the torsion angle in the samarium compound in the literature [15].

In (1), the adjacent Gd^{3+} ions are linked by two oxo-bridges (one of each PDA^{2-} type) and the anions type 2 connects four cations forming a 1D sequence along the c -axis. These one-dimensional chains are connected by anions type 1 generating a 2D network in the bc -plane (Fig. 9) and these planes are connected by the oxo-bridges between the cations resulting in the 3D final structure, shown in Fig. 10. The water molecules are located in the channels interacting with the structure through the hydrogen bonds, but these interactions are not too important for the crystal formation. Since they are isostructural, the description of the compound containing europium is the same as (1).

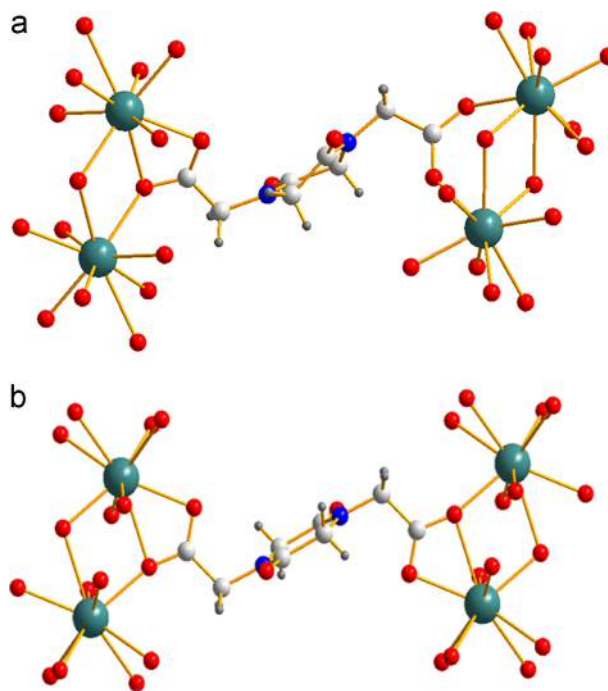


Fig. 8. Coordination modes of the PDA^{2-} anions in the compounds (1) and (2).

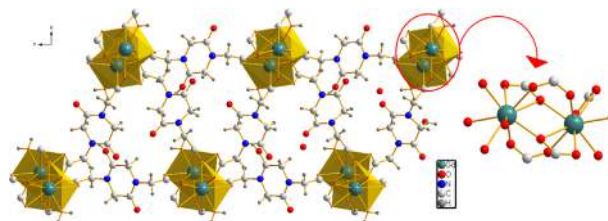


Fig. 9. 2D network structure of (1) viewed in the perspective of the bc -plane.

3.3. Infrared spectroscopy of (1) and (2)

In the infrared spectrum of (1) (Fig. S4 in the supplementary material) was observed the expected absorption bands of the organic ligand, displaced due to the coordination with the metallic ion. The large band centered in 3386 cm^{-1} , related to the O–H stretching, confirms the presence of the water molecules in the structure. Three peaks of the symmetric $\text{C}=\text{O}$ stretching at 1654 cm^{-1} , 1641 cm^{-1} e 1625 cm^{-1} , associated with the several coordination modes of the H_2PDA in the structure were also observed. The signal related to the intermolecular hydrogen bond is in 958 cm^{-1} . The infrared spectrum of (2) is similar and all signals are in agreement with the literature [35].

3.4. Thermogravimetric analysis of (1) and (2)

The thermogravimetric data of the coordination polymers are shown in the Fig. 11. The thermal decomposition reveals steps related to the water molecules (hydrated and coordinated) and the organic ligand. For (1) the removal of the water molecules occurred between the $25\text{--}190^\circ\text{C}$ corresponding to a mass loss of 14.9% (12.6% calc.). After this event, the ligand decomposition takes place in several steps between $170\text{--}720^\circ\text{C}$ with a mass loss of 56.2% (55.7% calc.). The total decomposition results the in gadolinium oxide (28.9% exp.; 31.7% calc.).

The same behavior was observed in (2): loss of water molecules between 25 and 190°C (12.7% exp.; 13.8% calc.); ligand decomposition between 190 and 730°C (57.4% exp.; 56.2% calc.) and

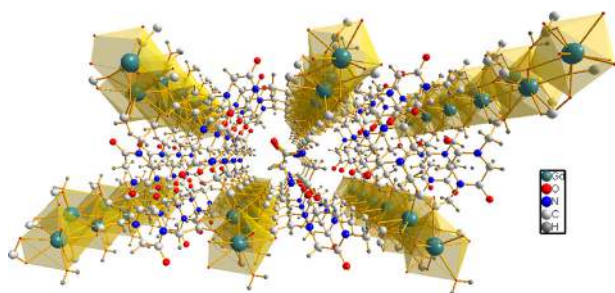


Fig. 10. Final 3D packing of (1).

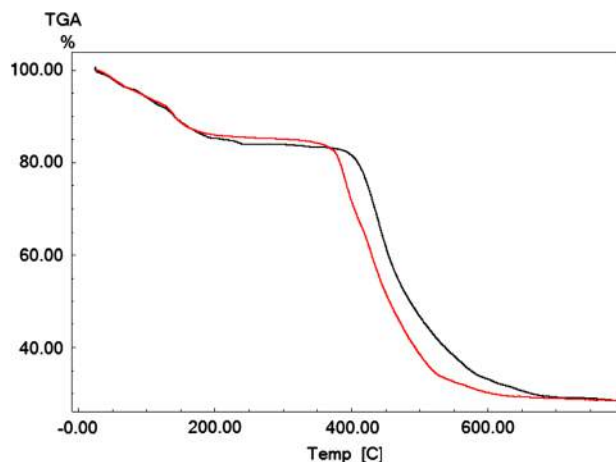


Fig. 11. Thermogravimetric analyses of the compound (1) (in black) and (2) (in red). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

finally, oxide formation (28.8% exp.; 31.9% calc.). All these observations are in agreement with the thermal decomposition of other lanthanide compounds with this ligand [15].

3.5. Structure simulation and luminescence spectroscopy

Sparkle/AM1 [22], Sparkle/PM3 [23] and Sparkle/PM6 [24] solid structure the X-ray diffraction simulations were performed. The structure obtained with the Sparkle/AM1 and PM6 models showed low level of agreement with the experimental result. However, the Sparkle/PM3 PXRD shows excellent agreement in terms of peak positions, notwithstanding the slight shift to higher 2θ values (Fig. 12). The images of the simulated solid structure and the values of unitary cell parameters in comparison with the experimental data are provided in the supporting information.

The luminescent properties of (1) and (2) in solid state at room temperature were investigated. The emission spectrum of (1) (Fig. S5 in the supplementary material) shows an intense peak at 385 nm corresponding to energy of about 26000 cm^{-1} related to the excited triplet level of the H_2PDA . In the emission spectrum (Fig. S5 in the supplementary material), a broad band centered at 479 nm was observed, shifted 70 nm in comparison to the free ligand (Fig. S6 in the supplementary material).

Since the ligand H_2PDA does not have good chromophoric groups in its structure, for the coordination polymer with europium, the excitation and the emission process were centered in the lanthanide ions. In the excitation spectrum (Fig. S7 in the supplementary material) was observed the typical intra-f transition characteristic from the Eu^{3+} ions, the most intense peak being located at 395 nm corresponding to the transition from the

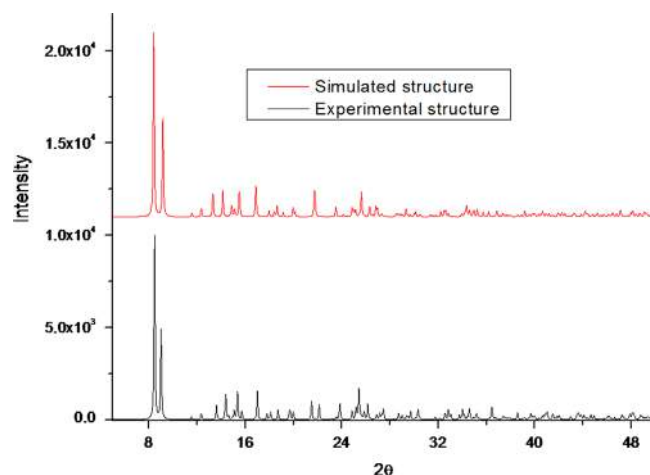


Fig. 12. X-ray powder diffractogram of the compound (2) from the simulated (in red) and experimental structure. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

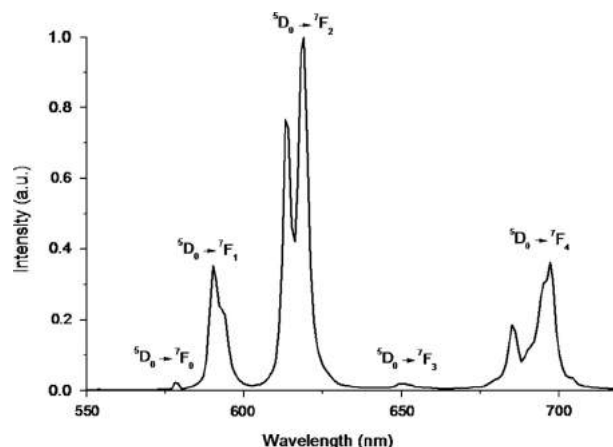


Fig. 13. Solid state emission spectrum of the compound (2).

ground state ${}^7\text{F}_0$ to the excited state ${}^6\text{L}_6$. Transitions related to charge transfers were not observed.

The compound (2) was excited at 395 nm and emission spectra obtained are shown in Fig. 13. The typical transitions of europium ion were observed ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ ($j=0-4$). The presence of the transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ indicate that the Eu^{3+} ions should be in a low symmetry environment [37]. The spectrum shows the most intense peak at 619 nm, related to the electric dipole transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$. This transition is characteristic of the red emission in europium compounds and also suggests that the coordination sites occupied by the Eu^{3+} ions must have local symmetry without inversion center [38] in good agreement with the crystallographic data.

The theoretical (calculated from the simulated structure) and experimental parameters of intensity (Ω_2 and Ω_4) for (2), the radiative (A_{rad}) and non-radiative (A_{nrad}) decay rates, quantum efficiency (η) theoretical quantum yield and the experimental lifetime are listed in Table 3.

All theoretical calculations of luminescent properties were carried out from the Sparkle/PM3 structure and the procedure is minutely described on reference [39]. Analyzing the data presented in Table 3, it is possible to note an excellent agreement between theoretical and experimental values. The values obtained to Ω_2 and η are in agreement with the low luminescence intensity of (2) in comparison with compounds containing β -diketones ligands [40], but comparable to other non-chromophore ligands [41]. The high Ω_4 value suggests the rigidity of the system, which

Table 3

Theoretical and experimental parameters of intensity, decay rates, quantum efficiency and lifetime of (2).

[Eu (PDA) _{1.5} (H ₂ O) ₄]	Intensity parameters (10 ⁻²⁰ cm ²)			<i>T</i> (ms)	<i>A</i> _{rad} (s ⁻¹)	<i>A</i> _{nr} (s ⁻¹)	<i>η</i> (%)	<i>q</i> (%)
	Ω ₂	Ω ₄	Ω ₆					
Experimental data	6.15	7.25	—	0.68	340.9	1129.7	23.2	—
Theoretical data	6.22	7.18	0.25	—	347.0	1123.7	23.6	23.3

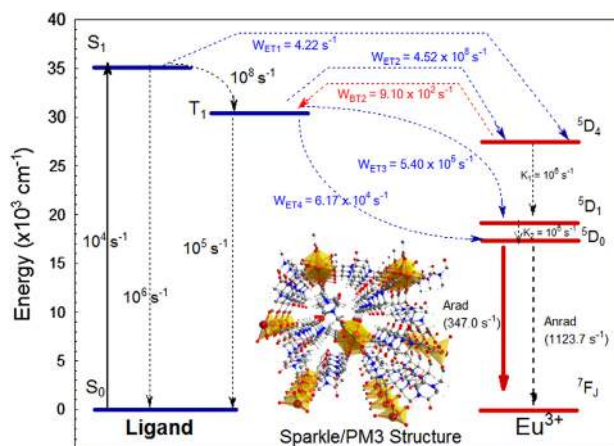


Fig. 14. Energy level diagram for (2) showing the most probable channels for the intramolecular energy transfer process.

is consistent with the fact that in this system there are two oxygen atoms coordinated to two lanthanide centers. In addition there are two more H₂PDA ligands connecting these same metal centers. Once the value of Ω₂ is higher than Ω₄, it is expected that the ligand field effects of long range (steric effect) are more significant than the short range effects. The experimental lifetime indicates a fluorescence mechanism of this compound and the low values of quantum efficiency and quantum yield can be explained by the high value of energy losses through non radiative process.

Moreover, the non-resonance among the triplet level and the excited states of the europium ion (⁵D₁ and ⁵D₀ levels) result in low energy transfer rates. As can be seen in Fig. 14, the most efficient channel for the intramolecular energy transfer process involves the triplet state of the ligand and ⁵D₄ excited state, meaning that the process is governed by the multipolar mechanism. Finally the high *R*_L value (about 8.2 Å), that is the distance between the acceptor and the donor states in the energy transfer process, contributes to the low energy transfer rates.

4. Conclusion

In this work, the compound 2,5-piperazinedione-1,4-diacetic acid from the iminodiacetic acid was synthesized via cyclodehydration reaction using the hydrothermal method. This ligand crystallizes in a P2₁/c monoclinic system with a yield of 50%. The compound presents good solubility in dimethylsulfoxide and thermal stability until 170 °C. Two new coordination networks with this ligand were obtained, also using the hydrothermal reaction with lanthanide ions. The coordination polymers are isostructural and crystallize in P2₁/c monoclinic system with the chemical formula [Ln(PDA)_{1.5}(H₂O)](H₂O)₃ (Ln=Gd³⁺ (1) and Eu³⁺ (2)). This chemical composition was also confirmed by elementary analysis and thermogravimetry. The infrared spectroscopy of both compounds confirms the different

coordination modes of the organic ligand observed in the crystal structure. The simulated structure of (2) using the Sparkle/PM3 was in good agreement with the X-ray powder diffraction of the experimental crystal structure. The excitation and emission spectrum of the gadolinium compound shows an emission band redshifted by 70 nm in comparison with the free ligand. In the emission spectrum of the europium compound, the typical f–f transition characteristic of this lanthanide ion was observed, and the most intense peak is located at 618 nm related to the electric dipole transition ⁵D₀→⁷F₂. The theoretical intensity parameters, radiative and no-radiative decay rates are in good concordance with the experimental data.

Supporting Information

Additional crystallographic data in cif format for compounds 1 and 2, the excitation spectrum, the IR spectrum and the NMR analyses are provided as supporting information.

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge the financial support of the Brazilian research-funding agency Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Fundação de Apoio à Pesquisa e Inovação Tecnológica de Sergipe (FAPITEC-SE), the Instituto Nacional de Nanotecnologia para Marcadores Integrados (INCT-INAMI), the Mr Leonis da Luz for the luminescence measurements.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data associated with this article can be found in the online version at <http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2013.09.004>.

References

- [1] S. Decurtins, Philos. Trans. R. Soc. London 357 (1999) 3025–3040.
- [2] O.M. Yaghi, M. O'Keeffe, N.W. Ockwig, H.K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, Nature 423 (2003) 705–714.
- [3] S.T. Meek, J.A. Greathouse, M.D. Allendorf, Adv. Mater. 23 (2011) 249–267.
- [4] J.L.C. Rowsell, O.M. Yaghi, Micropor. Mesopor. Mater. 73 (2004) 3–14.
- [5] C.N.R. Rao, A.K. Cheetham, A. Thirumurugan, J. Phys. Condens. Matter 20 (2008) 1–21.
- [6] J.Y. Lee, O.K. Fraha, J. Roberts, K.A. Scheidt, S.B.T. Nguyen, J.T. Hupp, Chem. Soc. Rev. 38 (2009) 1450–1459.
- [7] B. Kesanli, W. Lin, Coord. Chem. Rev. 246 (2003) 305–326.
- [8] J.R. Li, R.J. Kuppler, H.C. Zhou, Chem. Soc. Rev. 38 (2009) 1477–1504.
- [9] J. Rocha, L.D. Carlos, F.A. Almeida Paz, D. Ananias, Chem. Soc. Rev. 40 (2011) 926–940.
- [10] M. Kurmoo, Chem. Soc. Rev. 38 (2009) 1353–1379.
- [11] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, Science 295 (2002) 469–472.
- [12] F.A. Almeida Paz, J. Klinowski, S.M.F. Vilela, J.P.C. Tomé, J.A.S. Cavaleiro, J. Rocha, Chem. Soc. Rev. 41 (2012) 1088–1110.
- [13] M.R. Silva, A.M. Beja, J.A. Paixão, A.J.F.N. Sobral, L.M.L. Cabral, A.M.d'A. Gonsalves, Acta Crystallogr. C Cryst. Struct. Commun. C59 (2003) o562–o563.
- [14] X.J. Kong, G.L. Zhuang, Y.P. Ren, L.S. Long, R.B. Huang, L.S. Zheng, Dalton Trans. (2009) 1707–1709.
- [15] G.L. Zhuang, X.J. Kong, L.S. Long, R.B. Huang, L.S. Zheng, Crys. Eng. Commun. 12 (2010) 2691–2694.
- [16] W.X. Chen, Q.P. Liu, G.L. Zhuang, S.J. Zhou, Acta Cryst. C Cryst. Struct. Commun. C69 (2013) 5–7.
- [17] J.M. de Souza, S. Alves Jr., G.F. de Sá, W.M. de Azevedo, J. Alloys Comp. 344 (2002) 320–322.
- [18] W.G. Quirino, C. Legnani, M. Cremona, P.P. Lima, S.A. Junior, O.L. Malta, Thin Solid Films 494 (2006) 23–27.
- [19] C.A.F. de Oliveira, F.F. da Silva, I. Malvestiti, V.R.S. Malta, J.D.L. Dutra, N.B. da Costa Jr., R.O. Freire, S.A. Júnior, J. Solid State Chem. Vol. 197, pp. 7–13.
- [20] R.P. Xu, W. Huo, Q., Modern Inorganic Synthetic Chemistry, Elsevier, The Netherlands, 2011.
- [21] G.M. Sheldrick, University of Göttingen: Göttingen, Germany, 1997.
- [22] A.M. Bray, N.J. Maeji, R.A. Campbell, H.M. Geysen, J. Org. Chem. 56 (1991) 6659–6671.

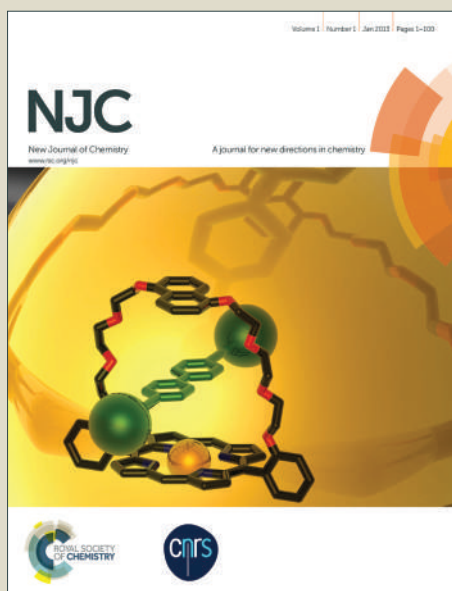
- [23] E. van der Merwe, D. Huang, D. Peterson, G. Kilian, P.J. Milne, M. van der Venter, C. Frost, *Peptides* 29 (2008) 1305–1311.
- [24] L.M. Zhou, X.S. He, G. Li, B.R. de Costa, P. Skolnick, *J. Med. Chem.* 38 (1995) 4891–4896.
- [25] V. Mas, A. Falco, I. Brocal, L. Perez, J.M. Coll, A. Estepa, *Antiviral Res.* 72 (2006) 107–115.
- [26] A.R. Tapia-Benavides, H. Tlahuext, R. Contreras, *Heterocycle* 45 (1997) 1679–1686.
- [27] S. Capasso, A. Vergara, L. Mazzarella, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 1990–1995.
- [28] C.J. Dinsmore, D.C. Beshre, *Tetrahedron* 58 (2002) 3297–3312.
- [29] X. Gong, X.X. Yang, D.X. Wang, *Chin. Chem. Lett.* 17 (2006) 469–472.
- [30] R.M. Silverstein, F.X. Webster, Ed. LTC, 1998.
- [31] C. Kremer, P. Morales, J. Torres, J. Castiglioni, J. González-Platas, M. Hummert, H. Schumann, S. Domínguez, *Inorg. Chem. Commun.* 11 (2008) 862–864.
- [32] R.O. Freire, G.B. Rocha, A.M. Simas, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 3299–3310.
- [33] R.O. Freire, G.B. Rocha, A.M. Simas, *J. Braz. Chem. Soc.* 20 (2009) 1638–1645.
- [34] R.O. Freire, A.M. Simas, *J. Chem. Theory Comput.* 6 (2010) 2019–2023.
- [35] J.J.P. Stewart, *J. Mol. Model.* 14 (2008) 499–535.
- [36] J.J.P. Stewart, MOPAC2009, 10.060W; Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, USA, 2009.
- [37] K. Binnemans, K. van Herck, C. Görlner-Walrand, *Chem. Phys. Lett.* 266 (1997) 297–302.
- [38] S. Sailaja, S.J. Dhoble, N. Brahme, B.S. Reddy, *J. Mater. Sci.* 46 (2011) 7793–7798.
- [39] J.D.L. Dutra, R.O. Freire, *J. Photochem. Photobiol. A* 256 (2013) 29–35.
- [40] 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, *Coord. Chem. Rev.* 196 (2000) 165–195.
- [41] W.E. Silva, M.F. Belian, R.O. Freire, G.F. de Sá, S. Alves Jr, *J. Phys. Chem. A* 114 (2010) 10066–10075.

NJC

Accepted Manuscript



This article can be cited before page numbers have been issued, to do this please use: F. F. da Silva, S. A. Júnior, F. Lira and L. L. da Luz, *New J. Chem.*, 2014, DOI: 10.1039/C3NJ01560B.



This is an *Accepted Manuscript*, which has been through the Royal Society of Chemistry peer review process and has been accepted for publication.

Accepted Manuscripts are published online shortly after acceptance, before technical editing, formatting and proof reading. Using this free service, authors can make their results available to the community, in citable form, before we publish the edited article. We will replace this *Accepted Manuscript* with the edited and formatted *Advance Article* as soon as it is available.

You can find more information about *Accepted Manuscripts* in the [Information for Authors](#).

Please note that technical editing may introduce minor changes to the text and/or graphics, which may alter content. The journal's standard [Terms & Conditions](#) and the [Ethical guidelines](#) still apply. In no event shall the Royal Society of Chemistry be held responsible for any errors or omissions in this *Accepted Manuscript* or any consequences arising from the use of any information it contains.

COMMUNICATION

Supramolecular Luminescent Hydrogels Based on β -Amino Acid and Lanthanide Ions Obtained by Self-Assembled Hydrothermal Reactions

Cite this: DOI: 10.1039/x0xx00000x

Received 00th January 2012,
Accepted 00th January 2012Fausthon Fred da Silva^a, Fernanda Lira de Menezes^a, Leonis Lourenço da Luz^a,
Severino Alves Jr^{a*}

DOI: 10.1039/x0xx00000x

www.rsc.org/

Using the hydrothermal method, we obtained new hydrogels based on lanthanide ions and iminodiacetic acid. The hydrogels of europium and terbium show reddish and greenish luminescence, respectively. A mixed system Eu/Tb gel was prepared and the luminescent properties were studied.

Supramolecular hydrogels are important and versatile colloidal materials^{1a}. They are a new class of soft materials usually formed by solvent molecules, such as water, that are trapped in nanofibers or microfibers cross-linked in a supramolecular 3D network of the organic^{1b}. There are several published review articles that describe the synthesis of hydrogels, their characterizations^{1c,1d,1e,1f} and their potential applications in several areas, such as tissue engineering^{2a}, biomaterials^{2b}, controlled drug release^{2c} and others. Small organic molecules that can gel aqueous solvents are named hydrogelators, and the driving forces of these processes are the supramolecular interactions, such as van der Waals interactions, π - π stacking, and, most importantly, hydrogen bonds between the water molecules and the organic molecules^{1a,1b}. Many classes of organic molecules have been used as gelator agents, including polymeric structures^{3a}. However, biomolecules, such as cholesterol-based, carbohydrate-based, aminoacids and peptides have a special interest due to the biocompatibility for applications as biotechnological materials³.

On the other hand, organic-inorganic hybrid materials with lanthanide ions are in evidence^{4a}. The luminescent properties of the lanthanide ions, especially europium (red emission) and terbium (green emission) trivalent ions have been extensively explored^{4b}. Due to their electronic structure, the Ln^{3+} ions present line-like emission spectra and long luminescence life time, having applications in areas such as light emission molecular devices^{4c}, optical materials^{4d}, forensic science^{4e}, etc. In this context, the incorporation of lanthanide luminescent ions in supramolecular hydrogels could be an interesting method to generate new optical materials.

Some works have reported synthesis of hydrogels that contain Ln^{3+} ions, successfully⁵. For example, Huang and co-workers synthesized hybrid hydrogels based on europium ions

and the cholate ligand with interesting luminescent properties as a function of the lanthanide concentration^{5a}. Another recent report by Wang, showed a reversible luminescent hydrogel induced by changes the pH^{5b} .

This communication describes the synthesis and characterization of three new hydrogels based on lanthanide ions (Eu^{3+} , Gd^{3+} , and Tb^{3+}) using iminodiacetic acid (H_2IDA) as an organic gelator. H_2IDA is a β -aminoacid that is an important precursor in the synthesis of herbicides^{6a}. This compound also has been extensively used for the synthesis of porous coordination polymers^{6b} and chelating agents for metal capture^{6c}. Although other high molecular mass β -aminoacid derivatives were used as gelators^{3d}, this is the first report of the utilization of the iminodiacetic acid to produce hydrogels.

The gels were obtained using the hydrothermal synthesis method starting from the lanthanide oxide and an aqueous solution of iminodiacetic acid ($\text{pH}=5$, adjusted with NaOH). The temperature of the reaction was 120°C and the time reaction was six days. The samples obtained were named G-Eu, G-Gd, and G-Tb, for each lanthanide ion used. Figure 1a shows the hydrogels obtained with Eu^{3+} , Tb^{3+} , and Gd^{3+} . No residue of the reagents was observed, which indicates that all lanthanide oxide and iminodiacetic acid were incorporated in the gel structure. Using UV-light (Figure 1b) is possible to observe the reddish and greenish luminescence of the europium and terbium samples, respectively. When the reaction was performed in three days, it was possible to obtain the same hydrogels, however, with some residue of the lanthanide oxide not incorporated in the structure. In this way, the hydrothermal process seemed to be a good method to synthesize gels with high degree of transparency. Once this method is very employed to produce gel systems based on carbon materials⁷, to the best of our knowledge, there are no previous reports on hydrogel synthesis using low molecular weight β -aminoacid and lanthanide compounds using the hydrothermic method. It was also possible to obtain those lanthanide-hydrogels using hydrothermal reaction assisted by microwave.

The samples were lyophilized and the resulting solids (Figure 2) were characterized by analytical methods. The elementary analysis (Table S1, supporting information) indicated an empirical formula $[\text{LnNa}(\text{HIDA})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

(Ln = Eu³⁺, Gd³⁺, and Tb³⁺). This composition was in good agreement with the alkaline pH observed in the hydrogels and the atomic lines found in the SEM-EDS of the solids (Figure 2 and Figures S1-S3, supporting information).

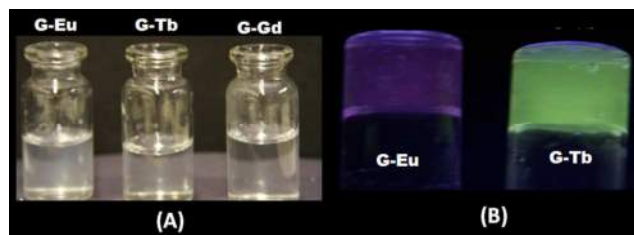


Figure 1. (a) Hydrogels of Eu, Tb, and Gd, and (b) the luminescence properties of G-Eu and G-Tb.

The infrared (IR) spectra of the dried gels (Figure S4, supporting information) show all of the vibrational bands corresponding to iminodiacetic acid. The IR spectrum of the europium sample revealed broad absorption bands centered at 3420 cm⁻¹ related to the asymmetric O-H stretching. The bands related to the carboxyl groups appeared at 1594 cm⁻¹ (asymmetric stretching) and 1413 cm⁻¹ (symmetric stretching). These signals were displaced by 124 cm⁻¹ and 17 cm⁻¹, respectively, in comparison to the free ligand, which indicates a coordination bond with the Eu³⁺ ions. The IR spectra of the other samples were similar. All signals were in agreement with the literature^{6b}.

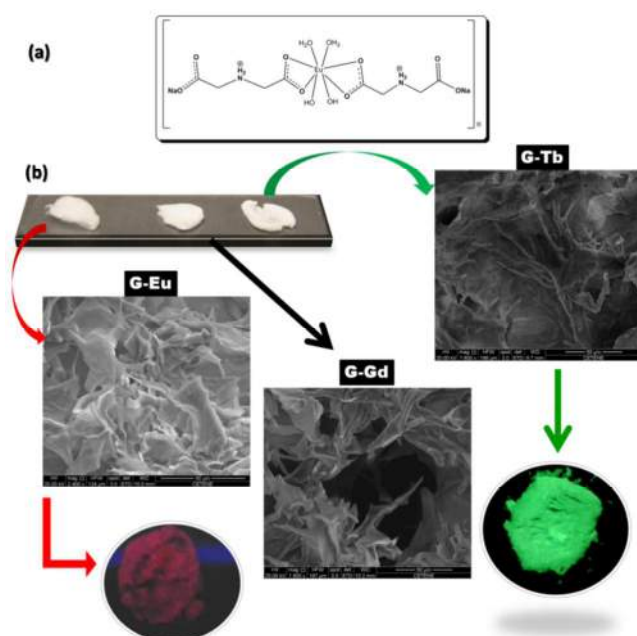


Figure 2. (a) Chemical composition of lanthanide hydrogels. (b) Lyophilized sample, SEM images and the luminescence properties of the lyophilized solid G-Eu and G-Tb.

The luminescent properties of the G-Eu and G-Tb samples were investigated and the results are shown in Figure 3. The excitation spectrum of G-Eu (Figure 3a, black line) shows line-like signals between 240–580 nm, which is related to the intra-*f-f* transitions of the Eu³⁺ ions^{8a}. The emission spectrum (Figure 3a, red line) shows the characteristic signals corresponding to the ⁷F_J ← ⁵D₀ (J = 0–4) of the Eu³⁺ ions^{8a}. The ⁷F₂ ← ⁵D₀ transition (at 616 nm) showed the most intense peak (49% of

the integrated spectrum) and was primarily responsible for the reddish color of the photoluminescence. According to the selection rules, the ⁷F₀ ← ⁵D₀ transition (centered at 579 nm) is observed in low symmetry group points around the Eu³⁺ ion^{8b}. The presence of a single peak in this transition indicates that there were predominantly Eu³⁺ ions with the same local symmetry. The profile for mono-exponential decay for the lifetime curve (Figure S5, supporting information) confirms these observations^{8b}. The lyophilized sample was rehydrated and the same emission profile (Figure S6, supporting information) like the one in as-synthesized G-Eu was observed, showing the reversibility of the gel process.

The excitation (λ_{em} = 543nm) and emission spectra (λ_{exc} = 378nm; Figure 3b) of the G-Tb were collected at room temperature. In the excitation spectrum (Figure 3b, black line), the peaks between 290 nm and 500 nm are related to the intra-*f-f* transitions of the Tb³⁺ ions^{9a}. The emission spectrum (Figure 3b, green line) shows the typical signals for compounds containing Tb³⁺ ions associated with the ⁷F_J ← ⁵D₄ (J = 0–6) transitions^{9b}. The most intense peak at 543 nm (51% of the integrated spectrum) corresponded to the ⁷F₅ ← ⁵D₄ transition and was primarily responsible for greenish photoluminescence observed in the G-Tb gel. The radiative decay curve of the ⁵D₄ emitting state (Figure S7, supporting information) exhibited a di-exponential behavior (τ₁ = 1.08 ms; A₁ = 5.7 × 10⁷ and τ₂ = 1.83 ms; A₂ = 4.64 × 10⁷), indicating the existence of two Tb³⁺ ions chemically different in appreciable amounts^{9c}.

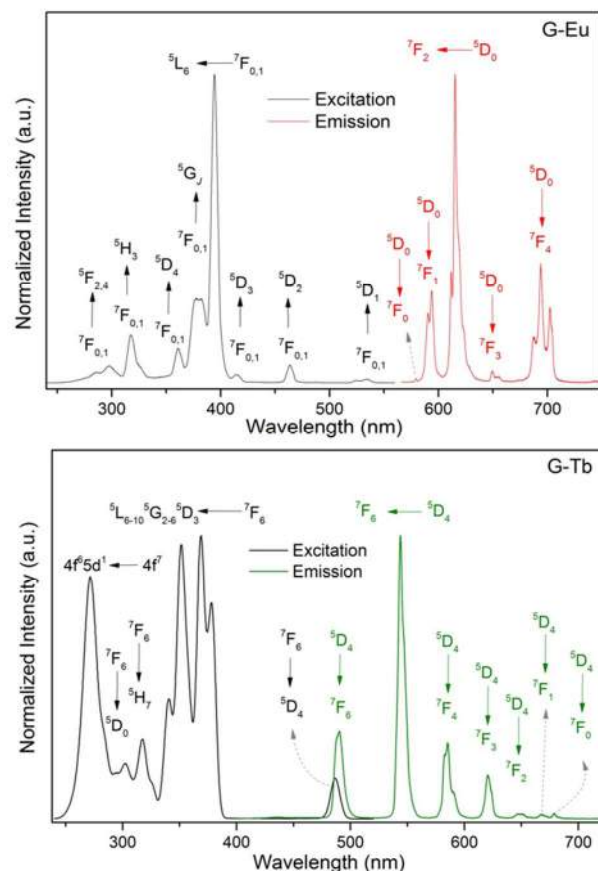


Figure 3. Excitation and emission spectra of the (a) G-Tb and (b) G-Eu gels.

The experimental values of the intensity parameters Ω_2 and Ω_4 , radiative (A_{RAD}) and non-radiative (A_{NRAD}) decay rates, lifetime, and emission quantum efficiency (Φ) for G-Eu are shown in Table S2. The high A_{NRAD} value in comparison to the A_{RAD} value, and the low lifetime indicate that the relaxation processes were governed by multiphonon and non-radiative decay mechanisms, such as O-H oscillators of water molecules in the first coordination sphere of the Eu^{3+} ions^{10a}.

Using the same procedure, a mixed gel that contained europium and terbium ions, G-Tb_{0.5}Eu_{0.5}, was also prepared. The emission spectra for the gel sample were collected at room temperature upon excitation at (1) 310 nm, (2) 315 nm, (3) 320 nm, (4) 325 nm, (5) 330 nm, (6) 335 nm, (7) 340 nm, (8) 360 nm, (9) 375 nm, (10) 385 nm, (11) 390 nm, and (12) 395 nm (Figure 4). These spectra and the CIE chromaticity diagram^{10b} of this sample are shown in Figure S8.

The CIE chromaticity diagram reveals that the lanthanide-mixed gel showed different emission colors when irradiated with different wavelengths of UV light, indicating that the coordinates and color can be tuned to green ($x = 0.329$, $y = 0.491$) to red ($x = 0.861$, $y = 0.316$). Point 5 ($x = 0.372$, $y = 0.369$) shows coordinates close to the ideal white color established by the CIE (0.33, 0.33), suggesting that the material is promising for the production a full color system, started the variation of the molar ratio of the lanthanide ions^{10c}. The excitation spectra of G-Tb_{0.5}Eu_{0.5} monitored at 543 nm had similar characteristics to those shown in Figure 3b, except for the absence of the $4f^65d^1 \leftarrow 4f^7$ transition. However, while monitoring the emission at 616 nm (Figure S9 in supporting information), in addition to the typical transitions of europium, new peaks were also observed. These new signals suggest an energy transfer between the Tb^{3+} to Eu^{3+} ions^{10d}. In the lifetimes decay (Figure S10, supporting information), we noticed that when the sample was irradiated at 380 nm, both the Tb^{3+} and Eu^{3+} ions had identical profiles to the G-Eu and G-Tb samples. This behavior indicates no energy migration of the Tb^{3+} ions to Eu^{3+} ions excited in this wavelength (i.e. ions show independent photophysical properties). However, when the sample was excited at 352 nm, two lifetimes emission for europium are observed. This suggests a radiative emission of the europium ions due to the direct excitation and energy transfer between the lanthanide ions. These results indicate the existence of three crystalline domains in the material: two containing Eu^{3+} ions or Tb^{3+} ions and the third containing Eu^{3+} ions and Tb^{3+} co-doped.

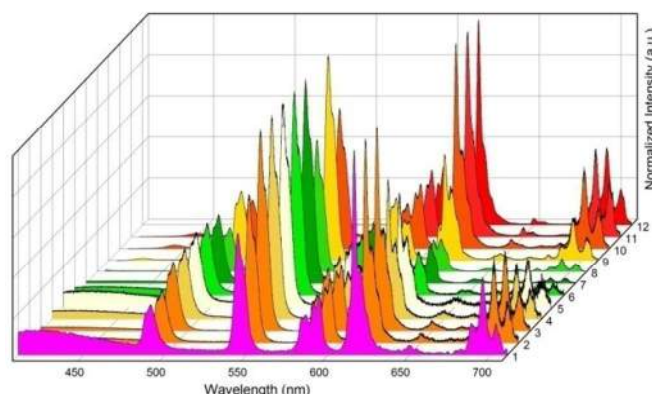


Figure 4. Emission spectra upon excitation at (1) 310 nm, (2) 315 nm, (3) 320 nm, (4) 325 nm, (5) 330 nm, (6) 335 nm, (7) 340 nm, (8) 360 nm, (9) 375 nm, (10) 385 nm, (11) 390 nm, (12) 395 nm.

Conclusions

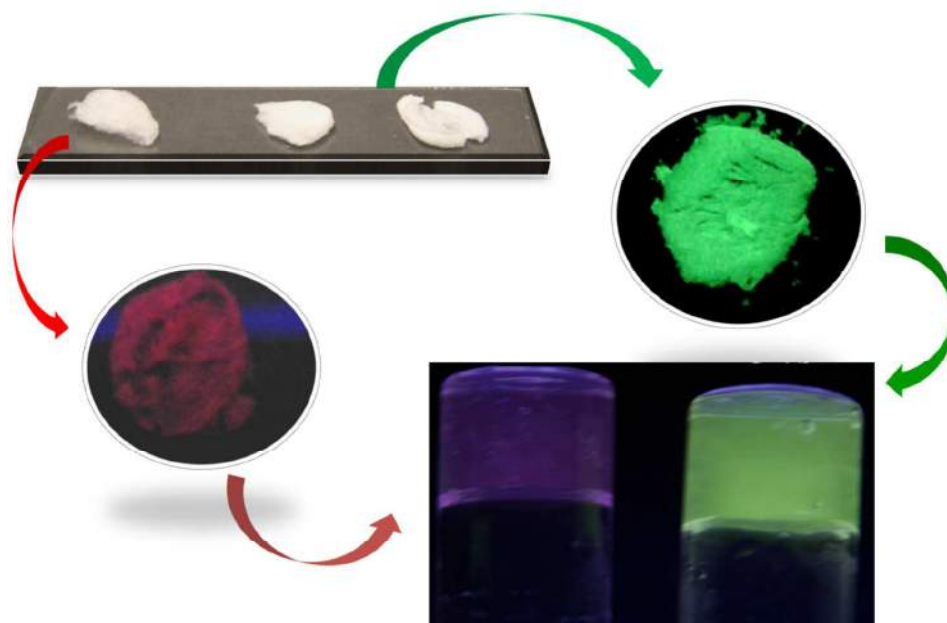
In this work, we obtained new supramolecular hydrogels based on lanthanide ions (Eu, Tb, and Gd) and iminodiacetic acid using the hydrothermal reaction. The gels showed reversible hydration processes and dehydration. The IR analysis confirmed the presence of the ligand and the metal composition was verified by EDS analysis. Samples containing europium and terbium showed the typical excitation and emission peaks that are characteristic of the $f-f$ transitions for ions. The mixed Eu/Tb compound presents interesting luminescent properties.

Notes and references

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

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

- 1.a) G. C. Maity. *J. Phys. Sci.* 2008, **12**, 173; b) L. A. Estroff, A. D. Hamilton. *Chem. Rev.* 2003, **3**, 1201; c) M. de Loos, B. L. Feringa, J. H. van Esch. *Eur. J. Org. Chem.* 2005, **17**, 3615; d) A. R. Hirst, B. Escuder, J. F. Miravet, D. K. Smith. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, **47**, 8002; e) N. M. Sangeetha, U. Maitra. *Chem. Soc. Rev.* 2005, **34**, 821; f) G. Yu, X. Y., C. Han, F. Huang. *Chem. Soc. Rev.* 2013, **42**, 6697.
2. a) W. Zhao, X. Jin, Y. Cong, Y. Liu, J. Fu. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2013, **88**, 327; b) D. Y. Ko, U. P. Shinde, B. Yeon, B. Jeong. *Prog. Polym. Sci.* 2013, **38**, 672; c) N. A. Peppas, J. Z. Hilt, A. Khademhosseini, R. Langer. *Adv. Mat.* 2006, **18**, 1345.
3. a) S. Chaterji, I. K. Kwon, K. Park. *Prog. Polym. Sci.* 2007, **32**, 1083; b) A. Dasgupta, J. H. Mondal, D. Das. *RSC Adv.* 2013, **3**, 9117; d) Z. Yang, G. Liang, B. Xu. *Chem. Commun.* 2006, **7**, 738; G. Liang, Z. Yang, R. Zhang, L. Li, Y. Fan, Y. Kuang, Y. Gao, T. Wang, W. W. Lu, B. Xu. *Langmuir*. 2009, **25**, 8419; e) J. Kopecek, J. Yang. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, **51**, 7396.
4. a) F. T. Edelmann. *Coord. Chem. Rev.* 2013, **257**, 1122; b) K. Binnermans, *Chem. Rev.* 2009, **109**, 4283; c) Y. Ma, Y. Wang. *Coord. Chem. Rev.* 2010, **254**, 972; d) E. G. Moore, A. P. S. Samuel, K. N. Raymond. *Acc. Chem. Res.* 2009, **42**, 542; e) I. T. Weber, A. J. G. Melo, M. A. M. Lucena, M. O. Rodrigues, S. Alves Jr. *Anal. Chem.* 2011, **83**, 4270.
5. a) S. Bhowmik, U. Maitra. *Chem. Commun.* 2012, **48**, 4624; b) J. Hou, Y. Zhen, S. Pang, Q. Wang. *Cellulose*, 2013, **20**, 841; c) C. L. Tan, Q. M. Wang. *Inorg. Chem. Commun.* 2011, **14**, 515; d) Y. Qiao, Y. Lin, S. Zhang, J. Huang, *Chem. Eur. J.* 2011, **17**, 5180; e) Y. Zheng, S. Pang, Z. Zhou, Q. Wang, C. Tan, G. Zhong. *J. Clust. Sci.* 2013, **24**, 449; f) Y. Liu, T. Wang, M. Liu. *Chem. Eur. J.* 2012, **18**, 14650-14659.
6. a) J. F. Zhang, Z. Q. Liu, Y. G. Zheng, Y. C. Shen. *Eng. Life Sci.* 2012, **12**, 69; b) L. Zhang, N. Yu, K. Zhang, R. Qiu, Y. Zhao, W. Rong, H. Deng. *Inorg. Chim. Acta.* 2013, **400**, 67; c) Y. Cui, Z. J. Hu, J. X. Yang. *Microchim. Acta.* 2012, **176**, 359.
7. a) P. Chen, J. J. Yang, S. S. Li, Z. Wang, T. Y. Xiao, Y. H. Qian, S. H. Yu. *Nano Energy*. 2013, **2**, 249; b) J. Yuan, J. Zhu, H. Bi, Z. Zhang, S. Chen, S. Liang, X. Wang. *RSC Adv.* 2013, **3**, 4400; c) I. F. Nata, S. S. S. Wang, T. M. Wu, C. K. Lee. *Soft Matter*. 2012, **8**, 3522; d) J. Li, C. Y. Liu, Y. Liu, J. Mater. Chem. 2012, **22**, 8426.
8. a) S. V. Eliseeva, J.-C. G. Bunzli. *Chem. Soc. Rev.* 2010, **39**, 189; b) X. Y. Chen, G. K. Liu. *J. Solid State Chem.* 2005, **178**, 419.
9. a) M. Yang, L. Liu, F. Chen. *Mater. Lett.* 2012, **88**, 116; b) D. Umamaheswari, B. C. Jamalaiah, T. Sasikala, T. Chengaiah, I.-G. Kim, L. R. Moorthy, *J. Lumin.* 2012, **132**, 1166; c) P. E. Reiller, J. Brevet. *Spectrochim. Acta Part A.* 2010, **75**, 629.
10. a) P. A. Santa-Cruz, F. S. Teles. *Spectra Lux Software v. 2.0*, Ponto Quântico Nanodispositivos, UFPE, 2003; b) A. Beeby, I. M. Clarkson, R. S. Dickens, S. Faulkner, D. Parker, L. Royle, A. S. de Souza, J. A. G. Williams, M. Woods. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*. 1999, 493; c) Z. Sun, F. Bai, H. Wu, D. M. Boyle, H. Fan, *Chem. Mater.* 2012, **24**, 3415; d) M. O. Rodrigues, J. D. L. Dutra, L. A. O. Nunes, G. F. de Sá, W. M. de Azevedo, P. Silva, F. A. A. Paz, R. O. Freire, S. Alves Jr. *J. Phys. Chem. C.* 2012, **116**, 19951.



Hydrothermal synthesis of four new supramolecular hydrogel based on lanthanide ions with promising properties for RGB systems.

Dalton Transactions

Accepted Manuscript



This article can be cited before page numbers have been issued, to do this please use: F. F. da Silva, S. A. Júnior, E. Falcão, J. Chojnacki, J. Neves and C. A. F. Oliveira, *Dalton Trans.*, 2014, DOI: 10.1039/C3DT52687A.



This is an *Accepted Manuscript*, which has been through the Royal Society of Chemistry peer review process and has been accepted for publication.

Accepted Manuscripts are published online shortly after acceptance, before technical editing, formatting and proof reading. Using this free service, authors can make their results available to the community, in citable form, before we publish the edited article. We will replace this *Accepted Manuscript* with the edited and formatted *Advance Article* as soon as it is available.

You can find more information about *Accepted Manuscripts* in the [Information for Authors](#).

Please note that technical editing may introduce minor changes to the text and/or graphics, which may alter content. The journal's standard [Terms & Conditions](#) and the [Ethical guidelines](#) still apply. In no event shall the Royal Society of Chemistry be held responsible for any errors or omissions in this *Accepted Manuscript* or any consequences arising from the use of any information it contains.

ARTICLE

New Lanthanide-CB[6] Coordination Compounds: Relationships Between the Crystal Structure and Luminescent Properties

See Article for
Full Text

Fausthon F. da Silva^a, Carlos A. F. de Oliveira^a, Eduardo H. L. Falcão^a, Jaroslaw Chojnacki^b, Jorge L. Neves^a, S. Alves Jr^{a*}

Received 00th January 2012,
Accepted 00th January 2012

DOI: 10.1039/x0xx00000x

www.rsc.org/

The reaction between cucurbit[6]uril (CB[6]) 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 $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{H}_2\text{O}@CB[6])]\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_4$ ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ (1), Sm^{3+} (2), Tb^{3+} (3) and Tm^{3+} (4)) and crystallize in the $P2_1/c$ space group. For the complexes with Eu^{3+} , Sm^{3+} and Tb^{3+} , the luminescent properties in solid state and aqueous media were explored 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. The transitions $^7\text{F}_J \leftarrow ^5\text{D}_1$ ($J = 0, 1, 2$) in the europium compound and $^7\text{F}_J \leftarrow ^5\text{D}_4$ ($J = 0, 1, 2$) in the terbium compound, not yet reported in lanthanide-CB[n] compounds, were also observed.

Introduction

Ligand selection is an important point in coordination chemistry. Their characteristics define many physicochemical properties and applications of the resulting coordination compounds. Macrocyclic ligands seem a good option, since they have great affinity for several cations, forming coordination compounds with interesting supramolecular properties such as inclusion complexes and host-guest chemistry¹.

Considering this class of molecules (macrocyclic ligands), the cucurbit[n]urils – CB[n] – (Figure 1) seem interesting systems able to produce new inorganic structures². They have many carbonyl groups capable of linking to metal cations and of forming coordination complexes and networks³. Another attractive property is their molecular structure, featuring by hydrophobic and hydrophilic environments and an intrinsic cavity, enabling applications in several fields such as ion separations, molecular switching, etc⁴. In addition, cucurbit[n]urils and their compounds have biological^{5a} and catalytic activity^{5b}.

Many coordination complexes and networks have been synthesized using these ligands, with CB[6] being the most common of them. The single crystal structure of the coordination compounds with these ligands shows interesting supramolecular interactions between the CB[n], water molecules (coordinated and non-coordinated) and, when present, the auxiliary ligand⁶. Polycarboxylate molecules are often employed as auxiliary linkers to increase the structure dimensionality through intermolecular or coordination bonds⁷. Dimeric and trimeric lanthanide coordination compounds have been found in the literature^{7c}, as well as polymeric structures^{7c}.

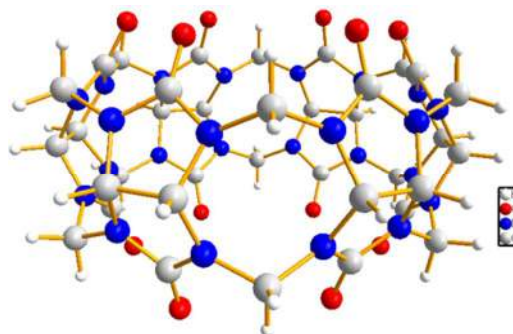


Figure 1. Structure of the cucurbit[6]uril ligand.

The special place in the field of coordination chemistry occupied by lanthanides and their compounds stems from their interesting magnetic and especially luminescent properties^{8a}. Systems with Eu^{3+} and Tb^{3+} are the ones most often reported, although other ions have been studied as well. Our group has been very active in this research field, having reported works about the influence of the synthesis parameters^{8b}, combinatorial chemistry^{8c}, and applications in forensic science^{8d} and OLED's^{8e}.

Considering the versatility and applications of cucurbit[n]uril and their coordination compounds, we focused on the synthesis and characterization of new structures obtained by the reaction between cucurbit[6]uril and Ln^{3+} ions ($\text{Ln} = \text{Sm}^{3+}$, Eu^{3+} , Tb^{3+} and Tm^{3+}). It is noteworthy that there are few reports on coordination compounds with lanthanides and only CB[6]^{6a,9}. The compounds synthesized are isostructural, crystallizing in the monoclinic system, in space group $P2_1/c$ with molecular formula $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{H}_2\text{O}@CB[6])]\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_4$ ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ (1), Sm^{3+} (2), Tb^{3+} (3) and Tm^{3+} (4)). The void

ARTICLE

volume within the CB[6] cavity is about $110 \text{ \AA}^3$ and as such, it can encapsulate small molecules. The integration of residual density indicate that the site is occupied by disordered H_2O molecules (about one) adsorbed in the CB[6] cavity. The products were further characterized by elemental analysis, infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, and luminescence spectroscopy.

Results and discussion

Several coordination compounds and coordination polymers with cucurbit[n]uril ligands have been reported, particularly with CB[6]. In many cases, organic molecules such as polycarboxylates are used in the synthesis, and can act as auxiliary ligands and/or counter-ions. Few compounds, however, have been reported with lanthanide ions and CB[6] alone. In this work, the products **(1)**–**(4)** were obtained in an acidic aqueous medium, which was used to improve ligand solubility. The synthesis procedure was similar to the one reported by Fedin and co-workers^{6a}, but we started from lanthanide chloride instead of the nitrate salt. This change seemed essential because the Ln-CB[6] compounds obtained by Fedin^{6a,9} had the counter-ion (nitrate) in the first coordination sphere with chelating coordination mode, generating a different structure. This was also due to the higher lanthanide coordination number and intermolecular hydrogen bond present in the structure.

The X-ray single crystal analysis revealed that compounds **(1)**, **(2)**, **(3)** and **(4)** are isostructural. They crystallize in the space group $P2_1/c$, with general molecular formula $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{H}_2\text{O}@\text{CB}[6])]\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_4$ (Ln = Eu^{3+} **(1)**, Sm^{3+} **(2)**, Tb^{3+} **(3)** and Tm^{3+} **(4)**). A decrease on the Ln-O bond lengths due to lanthanide ionic radii also took place (Table 1) causing a decrease on the unit cell volume.

The structures, feature two symmetry equivalent lanthanide ions located at each side of the cucurbit[6]uril moiety, distanced by 10.75–10.62 Å. Within the crystal, the distance between the lanthanide ions from different molecules, can be shorter i.e. 7.900, 7.937, 7.842, 7.813 Å, respectively in **(1)**–**(4)**. Each one of these ions is octacoordinated and bonded by two oxygen atoms from the cucurbituril ligand and six oxygen atoms from water molecules, forming a distorted square antiprism geometry (Figure 2). The square base is formed by four oxygen atoms from water molecules. They are quasi-coplanar causing a slight distortion on the coordination environment, as we can see in Figure 2. This distortion is attenuated with the decrease of the lanthanide ionic radius, once the torsion angles (O9–O10–O11–O12 or equivalent) torsion angles decrease: 3.25° in **(1)**, 2.94° in **(2)**, 2.32° in **(3)**, 0.08° in **(4)**.

Table 1. Coordination bond lengths (Å)

	Sm	Eu	Tb	Tm
Ln–O1	2.408(4)	2.394(4)	2.354(2)	2.309(3)
Ln–O2	2.418(4)	2.412(4)	2.377(2)	2.339(3)
Ln–O7w	2.367(5)	2.354(5)	2.324(3)	2.268(4)
Ln–O8w	2.408(4)	2.403(5)	2.359(3)	2.314(4)
Ln–O9w	2.445(5)	2.429(5)	2.387(3)	2.337(6)
Ln–O10w	2.470(5)	2.453(5)	2.414(3)	2.362(4)
Ln–O11w	2.426(5)	2.408(6)	2.364(3)	2.319(4)
Ln–O12w	2.508(5)	2.482(5)	2.438(3)	2.392(4)

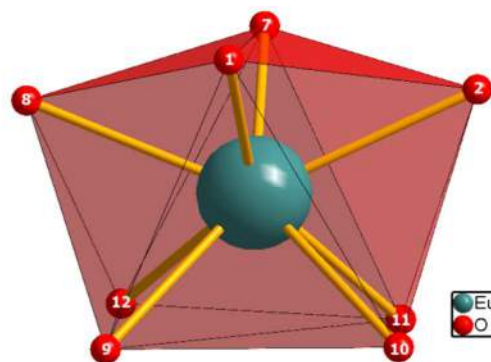


Figure 2. Coordination environment of Eu^{3+} in compound **(1)**.

Since all compounds are isostructural, the detailed discussion below is based on the example of the europium complex **(1)**. In the second coordination sphere of the lanthanide ions are located three chloride ions distanced by 4.664 Å (Cl(1)) and 4.696 Å (Cl(2')), symmcode: $1-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$, and 4.848 Å (Cl(3)), respectively from Eu^{3+} cation, and also two hydration water molecules (O13 and O14). The next symmetry equivalent Cl(1) anion (symmcode: $x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$) is bridges two cations and is also closer to the Eu^{3+} : 4.833 Å. Although water molecules and chloride ions can interact with Ln^{3+} ions, the water molecules provide probably more stability in the first coordination sphere due to the intermolecular hydrogen bonds with the other water molecules and the carbonyl groups of cucurbit[6]uril ligand. Figure 3 presents the coordination unit of compound **(1)**.

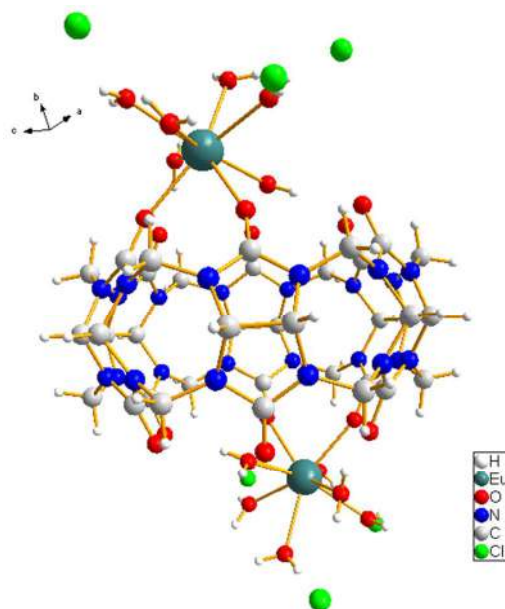


Figure 3. Coordination unit for **(1)**.

All structures can be described as discrete 0D coordination compounds (no-polymeric frameworks). In this case, the crystal growth is directed by intermolecular hydrogen bonds present in the structure. Atoms O(1) and O(2), from the ligand, do not participate in hydrogen bonding due to their coordination to the metal cations (Figure S1 in the supplementary information^[6] and water molecules in the first sphere were observed: O(3)...O(7) (2.805 Å), O(4)...O(9) (2.918 Å) and O(6)...O(8)

(2.662 Å). The hydrogen bond between O(5) (CB[6]) and O(14) (hydration water) at 2.815 Å, was also observed.

The hydration water molecules play an important role in intermolecular interactions, since they interconnect the 0D units and also the chloride counter-ions (Table S1-S4 in the supplementary information). There are two symmetry independent hydration water molecules and regarding them as acceptor of hydrogen bonds, the interactions O(14)...O(7) (2.710 Å) and weaker O(14)...H(A)-O(9) (2.730 Å) were observed with coordinated water molecules. This water molecule also interacts as a donor with a chloride ion through the intermolecular bond Cl(3)...O(14) with hydrogen bond distance 3.190 Å. Another hydration water molecule makes hydrogen bonds only with chloride ions: Cl(2)...O(13) (3.149 Å) and Cl(3)...O(13) (3.257 Å). Each one of the chloride ions still makes other interactions with the coordinated water molecules. So that, each anion makes three intermolecular hydrogen bonds, although the Cl(1) connects only coordination molecules, and the other chloride ions interact with two coordinated water molecules and one hydration water molecule. The 0D coordination units are interconnected by all those interactions (Figure 4) generating the final crystal packing as shown in Figure 5. Once the other compounds are isostructural to (1), the description for the hydrogen bonds is relevant also for them.

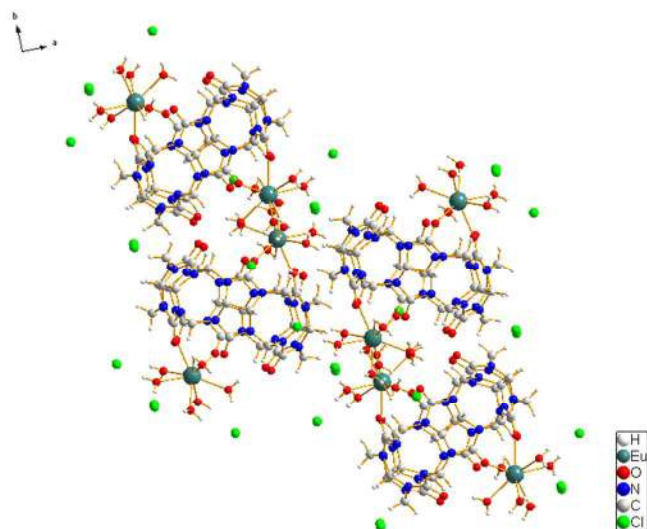


Figure 4. Mutual orientation of the coordination units in (1) viewed along the c-axis.

Thermal Decomposition

The thermal analyses for the compounds were performed under N₂ atmosphere (Figure S2) and all complexes gave mass losses associated to the water molecules (hydrated and coordinated) and the decomposition of the CB[6]. For compound (1), the thermal decomposition starts with two mass loss steps (25°C-286°C) related to four hydrated water molecule and twelve coordinated water molecules (totalling 16.82% calc.; 17.1% exp.). Then, a mass loss of 63.7% corresponding to the organic ligand and the chloride ions (63.9% calc.) was observed. The complete decomposition of (1) results in the formation of europium oxide, Eu₂O₃ (19.3 calc.; 19.2 exp.). For (2)-(4), the thermal analysis shows similar results.

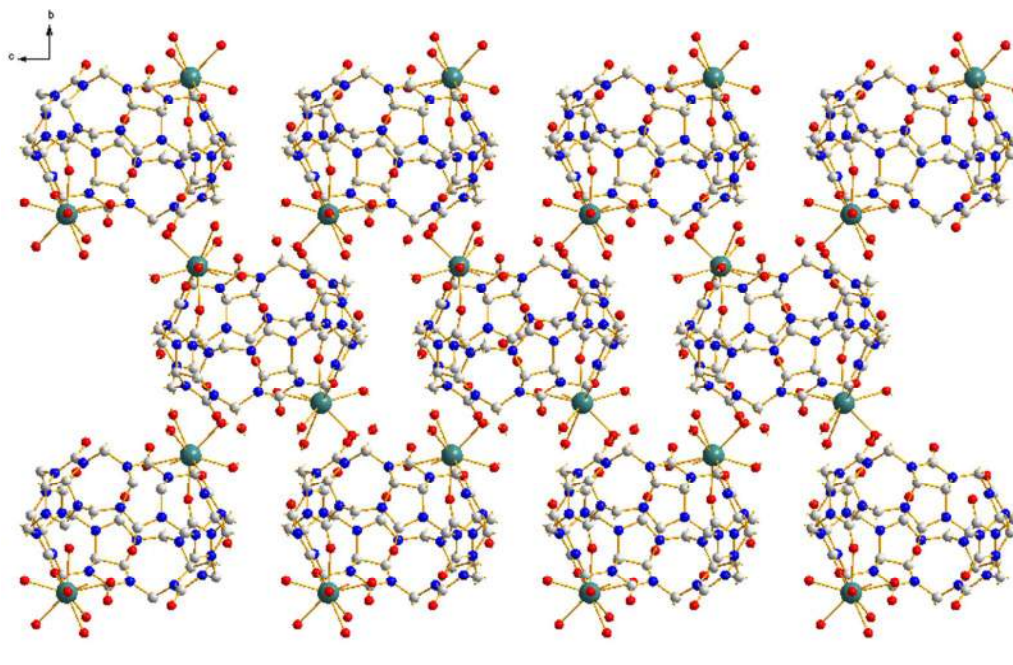
Vibrational and ¹³C NMR Spectroscopy

The infrared spectra of compounds (1) to (4) (Figure S3, supplementary information) as expected, are very similar and show the main absorption bands related to the organic ligand. In (1), for example, an intense broad band centred in 3360 cm⁻¹ corresponding to the asymmetric O-H stretching of the water molecules was observed, indicating the high hydration degree of the compound. Another evidence for these molecules is the intense peak associated to the hydrogen bonds (HO...H) located at 961 cm⁻¹. The asymmetric carbonyl stretching of the amide groups is located at 1713 cm⁻¹, displaced by 23 cm⁻¹ in comparison to the free CB[6] due to the complexation with the lanthanide cation. The C-N stretching signal at 1496 cm⁻¹ was also noticed.

Compound (2) was dissolved in D₂O and the ¹³C NMR spectrum was acquired (Figure S4, supplementary information). Three signals at 52.8, 71.0 and 157.7 ppm were observed and are related to the CH₂, CH and C=O of the CB[6] ligand, respectively. The CH₂ and CO signals are shifted by 0.6 and 0.5 ppm in comparison to the free ligand, due to coordination with the metallic center. Those signals are in agreement with the literature¹⁰. For (1), the ¹³C-NMR showed the same peaks related to the CH₂ and CH groups, however, the spectrum does not showed the signal corresponding to the C=O group, due to the higher paramagnetic properties of the europium ions. It was not possible to obtain the NMR data for the compounds (3) and (4), once those cations are too paramagnetic.

ARTICLE

Figure 5. Crystal packing viewed along the *a*-axis for (1) (the hydrogen atoms, cavity water and chloride ions are omitted).



Luminescent Properties

Since luminescence is the most important and explored property of the trivalent lanthanide ions, room temperature solid state photoluminescence measurements of compounds (1), (2) and (3) were carried out. Even though the excitation and emission spectra can provide a wealth of information, especially about the Ln^{3+} ions coordination environment; there are few reports on those properties for CB[n]-lanthanide compounds^{7d,10}. The literature regarding these compounds has focused mainly on the structural aspect^{5b,6,7a,7b,9c}.

For all compounds, the excitation and emission processes were relative to the metal ions. In the excitation spectra of (1), (2) and (3) (Figures S6-S8), the typical intra-4f transitions characteristic of the Eu^{3+} , Sm^{3+} and Tb^{3+} ions, respectively from the fundamental states $^7\text{F}_{0,1}$, $^6\text{H}_{5/2}$ and $^5\text{F}_6$ to the ion excited levels, were observed. The bands relative to the ligand are not observed and this indicates a non-effective intramolecular energy transfer from the ligand to the metal ions. The emission spectrum of CB[6] (Figure S9) shows an emission band in the blue region (centred in 464 nm). This band is not detected in any emission spectra due to the higher emission intensity of the lanthanide ions. These observations are in good agreement with the literature, as it has been reported that luminescence of those ligands decrease with the metal complexation¹¹.

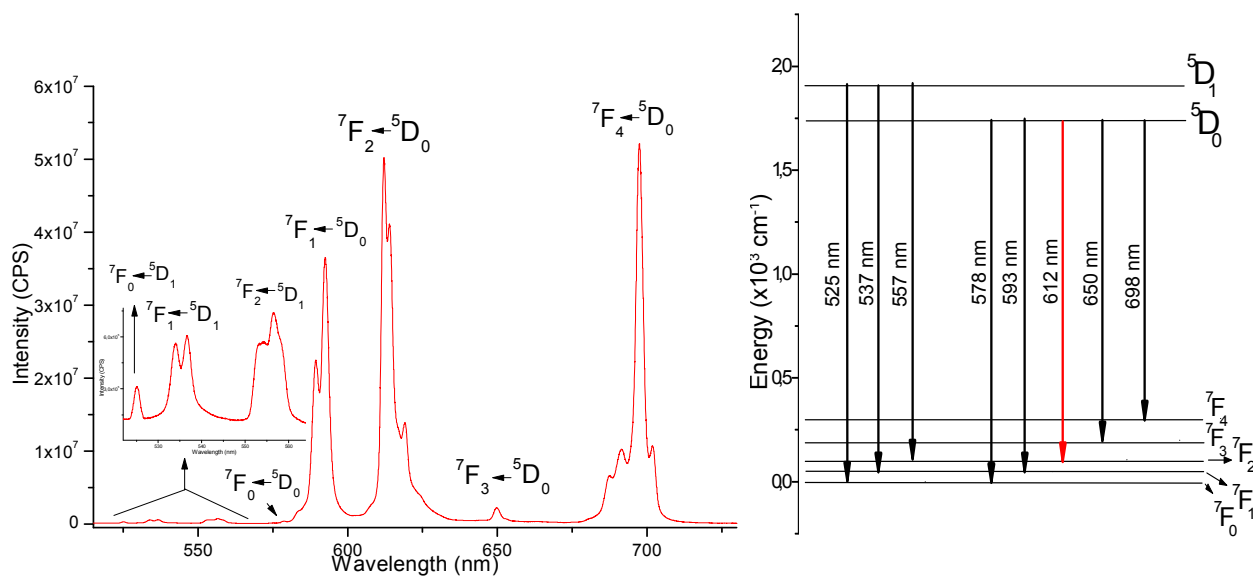
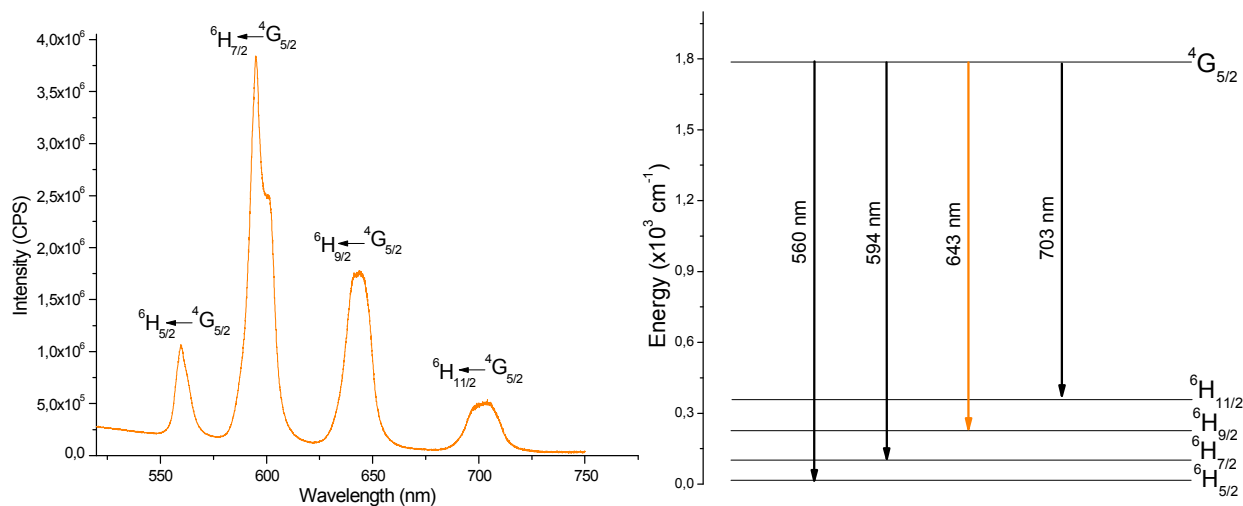
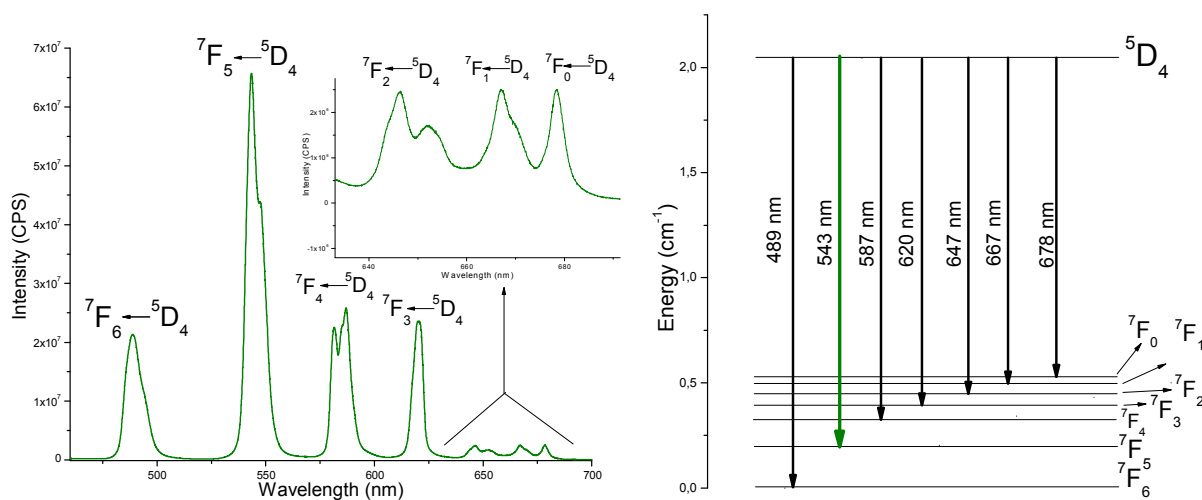
The complex (1) was excited in 394 nm, corresponding to the $^5\text{L}_6 \leftarrow ^7\text{F}_{0,1}$ transition, and the emission spectrum is shown in Figure 6. Transitions from the $^5\text{D}_0$ and $^5\text{D}_1$ excited levels to the levels $^7\text{F}_J$ ($J = 0-4$) were observed, suggesting a slow non-radiative decay $^5\text{D}_0 \leftarrow ^5\text{D}_1$. Those low order transitions (from the $^5\text{D}_1$) have not reported in lanthanide-cucurbit[n]uril compounds before. Only one peak for the $^7\text{F}_0 \leftarrow ^5\text{D}_0$ transition was observed, indicating one Eu^{3+} emission center, in agreement with the crystallographic results. The relative intensities of the transitions $^7\text{F}_1 \leftarrow ^5\text{D}_0$, $^7\text{F}_2 \leftarrow ^5\text{D}_0$ and $^7\text{F}_4 \leftarrow ^5\text{D}_0$ suggests that the coordination environment of the Eu^{3+} is near to a high symmetry point group^{12a}. This also agrees well with the crystallographic data, as other works show that this behaviour is consistent with a square antiprism geometry on Eu^{3+} ion which

the coordination polyhedron slightly distorts from D_{4d} point group^{12b}.

Figure 7 shows the room temperature emission spectrum of (2) excited in 401 nm, corresponding to the $^6\text{P}_{3/2} \leftarrow ^6\text{H}_{5/2}$ transition of the Sm^{3+} ion. All observed transitions were from the excited $^4\text{G}_{5/2}$ level to the $^6\text{H}_J$ levels ($J = 5/2; 7/2; 9/2$ and $11/2$). The most intense peak at 594 nm, is due to $^6\text{H}_{7/2} \leftarrow ^4\text{G}_{5/2}$ transition, and is responsible for the light orange emission. The transitions $^6\text{H}_{5/2} \leftarrow ^4\text{G}_{5/2}$ and $^6\text{H}_{7/2} \leftarrow ^4\text{G}_{5/2}$ are allowed by magnetic dipole, but the transitions $^6\text{H}_{9/2} \leftarrow ^4\text{G}_{5/2}$ and $^6\text{H}_{11/2} \leftarrow ^4\text{G}_{5/2}$ are purely allowed by electric dipole. The higher intensity of the electric dipole transitions in comparison to the magnetic dipole transitions indicates the asymmetry around the lanthanide ion.^{13b,13c}. Again, those results are in good agreement with the crystal structure.

The compound (3) was excited in 368 nm, corresponding to the $(^5\text{G}_4, ^5\text{L}_{10}) \leftarrow ^7\text{F}_6$ transition and the emission spectrum is shown in Figure 8. Transitions from the emission level $^5\text{D}_4$ to the states $^7\text{F}_J$ ($J = 0-6$) were observed. The less intense emissions $^7\text{F}_{0,1,2} \leftarrow ^5\text{D}_4$ were not reported before in compounds with this ligands. Emissions from the $^5\text{D}_3$ level were not observed, indicating a fast non-radiative decay $^5\text{D}_4 \leftarrow ^5\text{D}_3$. The strongest peak located at 543 nm due to the transition $^7\text{F}_5 \leftarrow ^5\text{D}_4$, is responsible for the green light emission of the compound.

The compound (1) was dissolved in water and the room temperature luminescence properties were analysed. In the excitation spectrum (Figure S13, supporting information), the same signals corresponding to the metal cation were observed, similar to the solid state spectrum. However, in the emission spectrum (Figure S14, supporting information) a strong decrease in the intensity of the $^7\text{F}_2 \leftarrow ^5\text{D}_0$ transition in comparison to the $^7\text{F}_1 \leftarrow ^5\text{D}_0$ and $^7\text{F}_4 \leftarrow ^5\text{D}_0$ transitions was observed, indicating an increase in the symmetry around the Eu^{3+} ion⁸. Due to the decrease of the lanthanide luminescence in aqueous media, a broad band centred at 456 nm was also observed, related to the emission of the cucurbit[6]uril ligand and overlapped by the water Raman band. In the dissolution process, occurs changes in the first coordination sphere of the Eu^{3+} ion, possibly, the replacement of the CB[6] for water molecules, increasing the local symmetry of the lanthanide ion and the luminescence of the ligand in solution.

Figure 6. Solid state emission spectrum ($\lambda_{\text{exc.}} = 394 \text{ nm}$) and the experimental emission energy levels of (1).Figure 7. Solid state emission spectrum ($\lambda_{\text{exc.}} = 401 \text{ nm}$) and the experimental emission energy levels of (2).Figure 8. Solid state emission spectrum ($\lambda_{\text{exc.}} = 368 \text{ nm}$) and the experimental emission energy levels of (3).

A decrement in the lifetime luminescence from 149 μs (in the solid state) to 108 μs (in aqueous medium) was also noticed in agreement with the reduction in the europium luminescence.

In the aqueous medium luminescence spectrum of (2), the typical excitation signals (Figure S17, supporting information) of the Sm^{3+} ion were observed, similar to the solid state spectra. The emission spectrum (Figure S18, supporting information) also showed the emission band of the ligand superimposed by the Raman band of the water molecule in 469 nm and the Sm^{3+} $^6\text{H}_{5/2} \leftarrow ^4\text{G}_{5/2}$ ($J = 5/2; 7/2; 9/2$ and $11/2$) transitions. A decrease in the lifetime luminescence from 8 μs to 4.8 μs was also observed (Figure S21, supporting information).

For (3), the same peaks in comparison to the solid state excitation spectrum (Figure S19, supporting information) were observed. The emission spectrum (Figure S20, supporting information) showed the transition characteristic of the terbium ion with the most intense peak at 542 nm also related to the $^7\text{F}_5 \leftarrow ^5\text{D}_4$ transition and a weak broad band at 421 nm corresponding water Raman band. The ligand emission was not observed. The increase in the relative intensity of the $^7\text{F}_6 \leftarrow ^5\text{D}_4$ transition was also observed, indicating the change in the symmetry around the Tb^{3+} ion. The lifetime luminescence in solid state (546 μs) is higher than in solution (435 μs), similar to (1) and (2).

Conclusions

In the present work, four new coordination compounds were reported, obtained from the reaction between lanthanide chlorides (Eu, Sm, Tb and Tm) and the CB[6] ligand in acidic aqueous media with satisfactory yields. The compounds synthesized are isostructural and the lanthanide ions are octacoordinated with square antiprism geometry. For the compounds with Eu, Sm and Tb, the luminescent properties in solid state and aqueous solutions were investigated and all results are in excellent agreement with the single crystal structure. The emission spectra show the typical $f-f$ transitions for the Eu^{3+} , Sm^{3+} and Tb^{3+} ions. In the case of Eu-CB[6] and Tb-CB[6] systems, low order transitions were observed, not yet reported before in compounds with cucurbit[n]uril ligands and this cations.

Experimental

General: Cucurbit[6]uril and lanthanide oxides (99.99%) were purchased from Aldrich and used without further purification. $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}^{3+}$, Eu^{3+} , Tb^{3+} e Tm^{3+}) were obtained by reaction of hydrochloric acid with the corresponding lanthanide oxide.

Syntheses of $[\text{Eu}_2(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{H}_2\text{O}@\text{CB}[6])]\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_4$ (1)

The synthesis was carried out in aqueous medium containing $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and cucurbit[6]uril. The CB[6] (0.05 mmol, 0.049 g) was added to 5 mL of distilled water and heated to 80 $^\circ\text{C}$ under stirring. Concentrated hydrochloric acid was dropwise until complete dissolution of CB[6]. $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.3 mmol, 0.110 g) were then dissolved and the solution was left to cool down to room temperature. After one week, colourless block crystals were filtered, rinsed with ethanol and water, and air-dried. Yield: 75% (68 mg) (based on CB[6]). Elemental analysis: Calc. for $[\text{Eu}_2(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{H}_2\text{O}@\text{CB}[6])]\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_4$: C 24.40%; H 3.85%; N 18.47%. Found: C 23.70%; H 4.59%; N 17.97%.

Syntheses of $[\text{Sm}_2(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{H}_2\text{O}@\text{CB}[6])]\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_4$ (2)

The synthesis of (2) were carried out similarly to that of (1), just replaced $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ by $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.3 mmol, 0.109 g). After one week, colorless block crystals were filtered, rinsed with ethanol and water, and air-dried. Yield: 63% (57 mg) (based on CB[6]). Elemental analysis: Calc. for $[\text{Sm}_2(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{H}_2\text{O}@\text{CB}[6])]\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_4$: C 24.44%; H 3.85%; N 18.5%. Found: C 23.37%; H 4.20%; N 17.85%.

Syntheses of $[\text{Tb}_2(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{H}_2\text{O}@\text{CB}[6])]\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_4$ (3)

The synthesis of (3) were carried out similarly to that of (1), just replaced $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ by $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.3 mmol, 0.112 g). After three weeks, colourless block crystals were filtered, rinsed with ethanol and water, and air-dried. Yield: 67% (61 mg) (based on CB[6]). Elemental analysis: Calc. for $[\text{Tb}_2(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{H}_2\text{O}@\text{CB}[6])]\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_4$: C 23.56%; H 3.82%; N 18.32%. Found: C 24.11%; H 4.7%; N 17.94%.

Syntheses of $[\text{Tm}_2(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{H}_2\text{O}@\text{CB}[6])]\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_4$ (4)

The synthesis of (4) were carried out similarly to that of (1), just replaced $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ by $\text{TmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.3 mmol, 0.115 g). After three weeks, colourless block crystals were filtered, rinsed with ethanol and water, and air-dried. Yield: 40% (37 mg) (based on CB[6]). Elemental analysis: Calc. for $[\text{Tm}_2(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{H}_2\text{O}@\text{CB}[6])]\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_4$: C 23.40%; H 3.69%; N 17.71%. Found: C 23.65%; H 4.39%; N 17.48%.

Physical Measurements:

Elemental CHN analyses were performed on a CE Instruments model EA1110 elemental analyzer. The IR spectroscopy was carried out with a Bruker FT-IR model IFS66 spectrometer, in range of 4000–400 cm^{-1} . The TGA curves were obtained in a Shimadzu TGA 60-H thermogravimetric analyzer under an N_2 atmosphere, from room temperature to 1000 $^\circ\text{C}$, at a heating rate of 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$. For ^{13}C and ^1H NMR spectra, the compounds were dissolved in deuterated water and the spectra were recorded in a Varian Unity Plus operating with a 1H proton frequency of 400 MHz. The photoluminescence spectra were obtained in a modular spectrofluorometer Horiba Jobin-Yvon Fluorolog-3 with double monochromator, using a 450 W xenon lamp.

X-ray Structure Determination:

Experimental data were collected on a KUMA KM4CCD 4-axis diffractometer with graphite monochromated Mo K α radiation ($\lambda = 0.71073$ Å). The data were processed using the CrysAlisPro (Oxford Diffraction) program package^{15a}. Measurement of diffraction data was performed at 298 K. Empirical absorption correction was applied using spherical harmonics, implemented in SCALE3 ABSPACK scaling algorithm of the CrysAlisPro package. An initial structure model was obtained by charge flipping (SUPERFLIP, Palatinus)^{15b}. Calculations were carried out using the SHELX system^{15c} run under WINGX environment^{15d}. All C-H type hydrogen atoms were located in calculated positions and refined as riding with the standard restraints. Hydrogen atoms of the O-H type were refined as restrained to O-H bond length of 0.82 Å and 1-3 hydrogen atoms distance of 1.27 Å on O14 and O14. In the centre of cucurbituril cavity two strong electron

Table 2. Crystallographic data for compounds (1)–(4).

	(1)	(2)	(3)	(4)
Empirical Formula [†]	C ₃₆ H ₇₀ Cl ₆ Eu ₂ N ₂₄ O ₂₉	C ₃₆ H ₇₀ Cl ₆ Sm ₂ N ₂₄ O ₂₉	C ₃₆ H ₇₀ Cl ₆ Tb ₂ N ₂₄ O ₂₉	C ₃₆ H ₇₀ Cl ₆ Tm ₂ N ₂₄ O ₂₉
Fw [†]	1819.74	1816.53	1833.66	1853.68
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> , Å	12.2845(11)	12.2767(9)	12.1719(2)	12.1396(3)
<i>b</i> , Å	19.8525(14)	19.8927(11)	19.6814(2)	19.5834(4)
<i>c</i> , Å	14.8338(13)	14.8807(10)	14.7268(2)	14.6748(4)
α , °	90	90	90	90
β , °	112.880(11)	112.937(8)	112.728(2)	112.690(3)
γ , °	90	90	90	90
<i>V</i> , Å ³	3333.0(6)	3346.8(4)	3254.01(9)	3218.70
<i>Z</i>	2	2	2	2
λ , Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
<i>D</i> _{calcd} , g cm ^{−3}	1.811	1.801	1.869	1.911
<i>T</i> , K	293	293	293	293
μ , mm ^{−1}	2.20	2.08	2.50	3.09
<i>F</i> 000	1824.0	1820.0	1832.0	1848.0
<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i> max	14,23,17	14,23,17	14,23,17	14,23,17
<i>N</i> _{ref}	11842	11459	39814	21167
$\theta_{\min}$, $\theta_{\max}$, °	2.5, 25.1	2.5, 25.0	2.6, 25.0	2.6, 25.1
<i>R</i> ₁ (refl. <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.048(4561)	0.05(5255)	0.030(5278)	0.036(4943)
<i>wR</i> ₂ (refl.)	0.135(5899)	0.119(5912)	0.078(5762)	0.093(5697)

density maxima were found, at ca 1.53 Å from one another, placed on both sides of local inversion centre. They were interpreted as a disordered water molecule with site occupation factor equal to ½. The residual electron density was so smeared out that attachment of hydrogen atoms to those disordered oxygen would be very arbitrary and was omitted. The images were processed using the Diamonds 3.0 software^{15e}.

Crystallographic data for the structures of (1) to (4) (Table 2) reported in this paper have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre as supplementary publication CCDC 912044-912047. Copies of the data can be obtained free of charge on application to CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Acknowledgments

The authors would like to thanks to Mr. Leonis Luz for luminescence spectra. This work was jointly supported by grants from INCT-INAMI, CAPES and CNPq (303732/2010-5, 482515/2009-0).

Notes and references

^a Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, 55067-901, Recife-PE, Brazil.
^b Department of Inorganic Chemistry, Gdansk University of Technology, 80-233, Gdansk, Poland.
[†] Calculated with the corrected number of H-atoms at disordered water.
Electronic Supplementary Information (ESI) available: IR spectra, Excitation spectra, emission spectrum of the CB[6], TGA analysis and lifetime decays of the complexes. See DOI: 10.1039/b000000x/

1. (a) Lehn, J-M. *Acc. Chem. Res.* 1978, **11**, 49. (b) Rudkevich, D. M., Rebek Jr, J. *Eur. J. Org. Chem.* 1999, 1991. (c) Rebek Jr, J. *Chem.*

Comm. 2000, 637. (a) Masson, E., Ling, X., Joseph, R., Kyeremeh-Mensah, L., Lu, X. *RSC Adv.* 2012, **2**, 1213.
2. Mock, W. L., Manimaran, T., Freeman, W. A., Kuksuk, R. M., Maggio, J. E., Williams, D. H. *J. Org. Chem.* 1985, **50**, 60.
3. (a) Thuéry, P. *Cryst. Growth Des.* 2009, **9**, 1208. (b) Chen, K., Liang, L-L., Zhang, Y-Q., Zhu, Q-J., Xue, S-F., Tao, Z. *Inorg. Chem.* 2011, **50**, 7754.
4. (a) Bardelang, D., Udachin, K. A., Leek, D. M., Margeson, J. C., Chan G., Ratcliffe, C. I., Ripmeester, J. A. *Cryst. Growth Des.* 2011, **11**, 5598. (b) Parvari, G., Reany, O., Keinan, E. *Isr. J. Chem.* 2011, **51**, 646. (c) Lagona, J., Mukhopadhyay, P., Chakrabarti, S., Isaacs, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, **44**, 4844.
5. (a) Uzanova, V., D., Cullinane, C., Brix, K., Nau, W. M., Day, A. I. *Org. Biomol. Chem.* 2010, **8**, 2037. (b) Klöck, C., Dsouza, R. N., Nau, W. M. *Org. Lett.* 2009, **11**, 2595.
6. (a) Samsonenko, D. G., Lipkowski, J., Gerasko, O. A., Virovets, A. V., Skolov, M. N., Fedin, V. P., Platas, J. G., Hernandez-Molina, R., Mederos, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2002, 2380. (b) Fedin, V. P., Gramlich, V. Wörle, M., Weber, T. *Inorg. Chem.* 2001, **40**, 1074. (c) Thuéry, P. *Cryst. Growth Des.* 2008, **8**, 4132.
7. (a) Thuéry, P. *Inorg. Chem.* 2011, **50**, 10558. (b) Thuéry, P. *Cryst. Growth Des.* 2012, **12**, 499. (c) Gerasko, O. A., Mainicheva, E. A., Naumova, M. I., Yurjeva, O. P., Alverola, A., Vicent, C., Llusar, R., Fedin, V. P. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2008, 416. (d) Liu, J-X., Hu, Y-F., Lin, R-L., Sun, W-Q., Chu, X-F., Xue, S-F., Zhu, Q-J., Tao, Z. *Cryst. Eng. Comm.* 2012, **14**, 6983. (e) Gerasko, O. A., Mainicheva, E. A., Naumova, M. I., Neumaier, M., Kappes, M. M., Lebedkin, S., Fenske, D., Fedin, V. P. *Inorg. Chem.* 2008, **47**, 8869.
8. (a) Bünzli, J-C. G., Eliseeva, S. V. *Chem. Soc. Rev.* 2010, **1**, 189. (b) de Oliveira, C. A. F., da Silva, F. F., Malvestiti, I., Malta, V. R. S., Dutra, J. D. L., da Costa, N. B., Freire, R. O., Alves Jr., S. *J. Solid*

- State Chem.* 2013, 197, 7. (c) Alves Jr., S., Freire, R. O., Albuquerque, R. Q., Rocha, G. B., Mesquita, M. E. *Chem. Phys. Lett.* 2005, 405, 123. (d) Alves J., S., Weber, I. T., Terra, I. A. A., Melo, A. J. G. de, Lucena, M. A. M., Wanderley, K. A., Paiva-Santos, C. O., Antônio, S. G., Nunes, L. A. O., Paz, F. A. A., Sá, G. F., Rodrigues, M. O. *RSC Adv.* 2012, 2, 3083. (e) Weber, I. T., Melo A. J. G., Lucena M. A. M., Alves Jr., S., Rodrigues, M. O. *Anal. Chem.* 2011, 83, 4720.
9. (a) Tian, J., Ma, S., Thallapally, P. K., Fowler, D., McGrail, B. P. Atwood, J. L. *Chem. Commun.* 2011, 47, 7626. (b) Tripolskaya, A. A., Mainicheva, E. A., Mit'kina, T. V., Geras'ko, O. A., Maumov, D. Y., Fedin, V. P. *Russ. J. Coord. Chem.* 2005, 31, 768. (c) Mainicheva, E. A., Tripolskaya, A. A., Gerasko, O. A., Naumov, D. Y., Fedin, V. P. *Russ. Chem. Bull.* 2006, 55, 1566.
10. Ahmed, M. M., Koga, K., Fukudome, M., Sasaki, H., Yuan, D-Q. *Tetrahedron Lett.* 2011, 52, 4646.
11. Liu, J-X., Long, L-S., Huang, R-B., Zheng, L-S. *Inorg. Chem.* 2007, 46, 10168.
12. (a) Sugeta, M., Yamase, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1993, 66, 444. (b) Sá Ferreira, R. A., Nobre, S. S., Granadeiro, C. M., Nogueira, H. I. S., Carlos, L. D., Malta, O. L. *J. Lumin.* 2006, 121, 561.
13. (a) Monteiro, J. H. S. K., Mazali, I. O., Sigoli, F. A. J. *Fluoresc.* 2011, 21, 2237. (b) Ahmed, Z., Dar, W. A., Iftikhar, K. *Inorg. Chim. Acta.* 2012, 392, 446. (c) Thulasiramudu, A., Buddhudu, S. *Spectrochim. Acta, Part A.* 2007, 67, 802. (d) Ha, M. G., Byeon, M. R., Hong, T. E., Bae, J. S., Kim, Y., Park, S., Yang, H-S., Hong, K. *S. Ceram. Int.* 2012, 38, 1365.
14. Yan, B., Bai, Y-Y. *J. Fluoresc.* 2005, 15, 605.
15. (a) (CrysAlisPro:) version 171, Oxford Diffraction, Yarnton, England, 2009. (b) (SUPERFLIP:) L. Palatinus, G. Chapuis, *J. Appl. Cryst.* 40 (2007) 786. (c) (SHELX:) G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 2008, 64, 112. (d) (WINGX:) L.J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* 1999, 32, 837. (e) (DIAMOND:), Scientific Computing World, 2002, 63, 19.

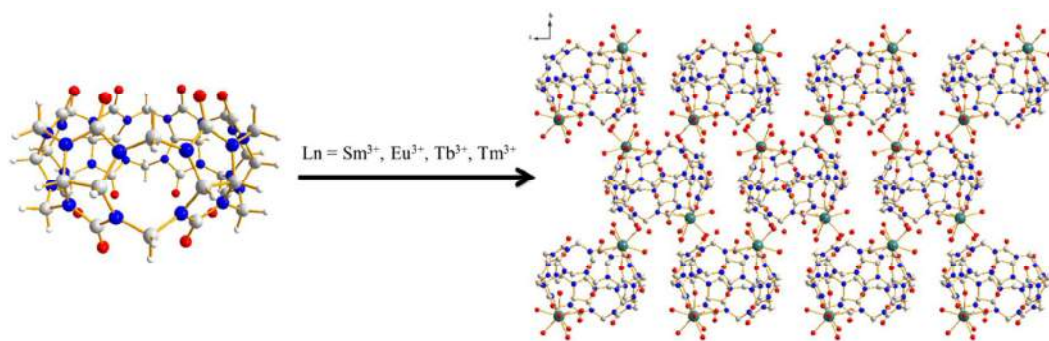
New Lanthanide-CB[6] Coordination Compounds: Relationships between the Crystal Structure and Luminescent Properties.

Fausthon F. da Silva^a, Carlos A. F. Oliveira^a, Eduardo H. L. Falcão^a, J. Chojnacki^b,
Jorge L. Neves^a and S. Alves Jr.^a.

^aDepartamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, 550670-901, Recife - PE, Brazil.

^bDepartment of Inorganic Chemistry, Gdansk University of Technology, 80-233 – Gdansk, Poland.

GRAPHICAL ABSTRACT



Four new isostructural complexes were obtained with Ln³⁺ and CB[6]. The compounds crystallize in a P2₁/c monoclinic structure. These compounds present interesting spectroscopic properties, not observed before in complex with cucurbit[n]uril.