Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto.
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

Sobre compostos de metil-bambus[6]urila com halogênios e terras-raras

Renato Salviato Cicolani

Tese apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como parte das exigências para a obtenção do título de Doutor em Ciências, área: **Química**.

RIBEIRÃO PRETO - SP

2020

Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto.
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

Sobre compostos de metil-bambus[6]urila com halogênios e terras-raras

(Versão Corrigida)

Renato Salviato Cicolani

Orientador: Prof. Dr. Grégoire Jean-François Demets

Tese apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como parte das exigências para a obtenção do título de Doutor em Ciências, área: **Química**.

RIBEIRÃO PRETO - SP

2020

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

FICHA CATALOGRÁFICA

Cicolani, Renato Salviato

Sobre compostos de metil-bambus[6]urila com halogênios e terras-raras

Ribeirão Preto, 2020.

190 p. : il. ; 30 cm

Tese de Doutorado, apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP – Área de concentração: Química.

Orientador: Demets, Grégoire Jean-François.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Assinatura dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa da tese de Doutorado do candidato Renato Salviato Cicolani, sob o título de “Sobre compostos de metil-bambus[6]urila com halogênios e terras-raras”, realizada na Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras - USP Ribeirão Preto.

Banca Examinadora

Prof(a). Dr(a).:

Prof(a). Dr(a).:

Prof(a). Dr(a).:

Prof(a). Dr(a).:

Prof(a). Dr(a).:

Prof. Dr. Grégoire Jean-François Demets (Orientador)

*“...We come into the world and take our chances
Fate is just the weight of circumstances
That's the way that lady luck dances
Roll the bones...”*

Roll The Bones - Rush

DEDICATÓRIA

In memoriam de meu avô, ídolo e herói
Pedro Salviato;
Saudade imensurável...

AGRADEÇO

- À FAPESP, pela bolsa de estudos (Processo 2017/19595-5) e pela reserva técnica concedidas ao longo deste Doutorado;
- Ao CNPq, pela bolsa de estudos (Processo 166793/2017-5) e pela reserva técnica concedidas nos primeiros cinco meses deste Doutorado;
- Ao meu orientador Prof. Dr. Grégoire Jean-François Demets, pelos ensinamentos, pelas grandes discussões científicas, pela amizade e pela condescendência em momentos difíceis;
- À Profa. Dra. Sofia Nikolaou, da USP de Ribeirão Preto, pelas discussões científicas, pela grande ajuda ao longo do Doutorado e toda a disponibilidade de seu laboratório;
- Ao Prof. Dr. Severino A. Junior, da UFPE de Recife, e seus alunos pela grande contribuição no estudo dos compostos de metil-bambus[6]uril com íons terras-raras(III);
- Ao Prof. Dr. Paulo Cesar de Sousa Filho, da Unicamp de Campinas, pelas discussões científicas, pelo auxílio em diversas análises e pela grande contribuição no estudo da fotoluminescência do composto de metil-bambus[6]uril com íon európio(III);
- Ao Prof. Dr. Ricardo Freire e seu aluno Gustavo de Santana Silva, ambos da UFS de Aracaju, pelos cálculos computacionais do composto de metil-bambus[6]urila com o íon európio(III);
- Ao Prof. Dr. Antonio Gustavo S. de O. Filho e à pós-doutoranda Ana Paula de L. Batista pela grande contribuição no estudo computacional dos compostos de metil-bambus[6]urila contendo íon cloreto com halogênios;
- Ao Prof. Dr. Aldo E. Job, da UNESP de Presidente Prudente, pela grande contribuição no estudo da estabilidade térmica dos compostos apresentados nesta tese;
- Ao Prof. Dr. Koiti Araki e seu aluno Bill N. Safadi, ambos da USP de São Paulo, pelas análises elementares dos compostos de metil-bambus[6]uril com íons terras-raras(III);
- Aos Prof. Dr. Luiz Alberto Beraldo de Moraes e Prof. Dr. Antônio Eduardo Miller Crotti, ambos da USP de Ribeirão Preto, pelas análises de cromatografia em fase gasosa e espectrometria de massas de alguns compostos apresentados nessa tese;
- Ao Prof. Dr. Herenilton Paulino Oliveira, pelo forno de inox fornecido ao nosso laboratório;
- Ao Prof. Dr. Fabio Pichierri, da Tohoku University no Japão, pelas referências bibliográficas sobre de compostos de halogênios e outras contribuições;

- Aos Prof. Dr. Richard I. Walton e especialista Dr. Guy Clarkson, ambos da University of Warwick no Reino Unido, pela análise de difração de raios-X do monocristal de metil-bambus[6]urila;
- Aos funcionários do Departamento de Química dessa faculdade, que, de alguma forma, contribuíram para o desenvolvimento desse trabalho;
- Aos membros do Laboratório de Materiais e Interfaces Moleculares (LMIM), em especial Julio, João, Murilo, Vitória, Giovanni, Francisco e Lilian, pelas contribuições científicas e momentos de descontração;
- Aos membros do Laboratório de Atividade Biológica e Química Supramolecular de Compostos de Coordenação (LABQISC²), em especial Douglas, Samya, Pedro Hauch, Israel e Camila, pelas contribuições científicas e momentos de descontração;
- À minha família, de forma geral, por toda a força, incentivo e amor;
- À minha querida e amada mãe Maria Inês Salviato, por ser uma mulher maravilhosa que não pode ser descrita utilizando apenas uma seção desse manuscrito;
- Ao meu querido e amado irmão Vinícius Salviato, pela amizade, carinho e discussões (positivas e negativas);
- À minha amada avó Maria Lúcia de Souza Salviato por todo carinho e cuidado que sempre teve com sua família;
- Ao meu grande exemplo de vida, amigo e avô, Pedro Salviato. O senhor faz uma falta enorme em nossas vidas;
- À minha namorada Ana Carla Pereira Argeri, pela paciência, compreensão, carinho e amor;
- A todos que me ajudaram de alguma forma e acabei me esquecendo de mencionar;
- A Deus.

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

RESUMO

Nessa tese, apresentamos alguns compostos de inclusão de metil-bambusurila (MeBU[6]) com halogênios (iodo, bromo e brometo de iodo), além de um estudo sobre compostos de íons terras-raras(III) (ítrio, lantânio, cério, praseodímio e európio) com esse mesmo macrociclo. Com relação aos compostos de MeBU[6] com halogênios gasosos, verificamos que o macrociclo contendo íon cloreto caviplexado é capaz de capturar maiores quantidades de gases iodo, bromo e brometo de iodo que a MeBU[6] sem ânion. Ao longo da pesquisa, descobrimos que o íon cloreto interage diretamente com os halogênios supracitados e por conta disso a capacidade de adsorção do caviplexo de MeBU[6] contendo íon cloreto é maior. Além disso, aplicamos os caviplexos de MeBU[6] com iodo, bromo e brometo de iodo como fonte de halogênios para algumas reações orgânicas clássicas e concluímos que esses compostos podem ser utilizados ao invés dos halogênios livres, com a principal vantagem de um manuseio mais prático. No caso dos compostos de MeBU[6] com os íons trivalentes ítrio, lantânio, cério, praseodímio e európio, obtivemos produtos sólidos por vias solvotermiais. Após a caracterização, concluímos que os compostos obtidos não se tratavam de complexos de coordenação, mas sim adutos de MeBU[6] com complexos dos íons terras-raras(III) contendo água como ligante. Utilizando o íon európio(III) como sonda estrutural, pudemos concluir que esse cátion estava inserido em um ambiente de baixa simetria no composto e que o aduto era facilmente dissociado em soluções aquosas. O mesmo raciocínio foi expandido para os demais adutos por conta da similaridade química de íons terras-raras(III).

Palavras-chave: bambusurilas, halogênios, trihaletos, terras-raras, adutos.

ABSTRACT

In this thesis, we present some compounds of methyl-bambus[6]uril (MeBU[6]) with halogens (iodine, bromine and iodine bromide) and rare earth ions(III) (yttrium, lanthanum, cerium, praseodymium and europium). Regarding the methyl-bambus[6]uril compounds with gaseous halogens, we have found that the chloride-bearing macrocycle captures greater amounts of iodine, bromine and iodine bromide gases than the anion-free methyl-bambus[6]uril. Throughout the research, we found that chloride ions interact directly with the halogens and increase the adsorption capacity of chloride-bearing methyl-bambus[6]uril. In addition, we applied the methyl-bambus[6]uril caviplexes with iodine, bromine and iodine bromide as a source of halogens for some classical organic reactions and have concluded that these compounds can be used instead of free-halogens, with the advantage of being more practical to handle. In the case of methyl-bambus[6]uril compounds with the trivalent ions yttrium, lanthanum, cerium, praseodymium and europium, we obtained solid products using solvothermal methods. After characterization, we concluded that compounds were adducts of methyl-bambus[6]uril with water-rare earth(III) complexes, instead of methyl-bambus[6]uril coordination compounds. By using the europium(III) ion as a structural probe, we concluded that the cation was inserted in a low-symmetry region in the compound and that the adduct was easily dissociated in aqueous solutions. The same logic was applied to the other adducts due to the rare-earth ions(III) chemical similarity.

Keywords: bambusurils, halogens, trihalides, rare earths, adducts

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estruturas moleculares e tridimensionais das ciclodextrinas, cucurbiturilas e calixarenos. As cores branca, azul claro, azul escuro, vermelho e amarelo representam, respectivamente, átomos de hidrogênio, carbono, nitrogênio, oxigênio e enxofre	2
Figura 2. Representação esquemática da inclusão de um hóspede (esfera amarela) na cavidade de um cavitando (contêiner cinza). O hóspede é estabilizado por interações fracas com o cavitando e há aumento dos graus de liberdade das moléculas de solvente de alta energia aprisionadas no interior da cavidade	4
Figura 3. (a) Comparação das dimensões de alguns íons diamônio com a CB[6]. (b) Relação entre a constante de associação (K_a) com o comprimento da cadeia carbônica dos íons diamônio	5
Figura 4. Oxidação do n-pentano catalisada pelo complexo $(\text{VOCB}[6])^{2+}$. No caso do ciclohexano, a oxidação não é observada	6
Figura 5. Esquema geral para a síntese de BU[n] a partir da condensação de glicolurilas dissustituídas com formaldeído em meio ácido	7
Figura 6. Representação de uma BU[6] e sua similaridade com um gomo de bambu. Os átomos de oxigênio, nitrogênio e carbono são representados respectivamente pelas cores vermelha, azul e cinza. As elipses d_1 , d_2 e d_3 são formadas respectivamente por átomos de oxigênio, carbono metínico e carbono metilênico	8
Figura 7. Mapas de densidade superficial de elétrons das CB[6] e BU[6], vistos de lado (a) e por cima (b). As regiões em azul e vermelho representam, respectivamente, baixa e alta densidade eletrônica	8
Figura 8. Mapas de densidade superficial de elétrons de várias hereto-bambus[6]urilas. As regiões em azul e vermelho representam, respectivamente, baixa e alta densidade eletrônica	10
Figura 9. Espectro de RMN de ^1H da BnBU[6] em uma mistura contendo diversos ânions	11
Figura 10. Representação do efluxo de íons nitrato e influxo de íons cloreto através da bicamada lipídica POPC, monitorada pela fluorescência da lucigenina (excitação em 372 nm)	11
Figura 11. Visão (a) lateral e (b) superior da MeBU[6]	12

Figura 12. Curvas de TGA (superior) e TGA-IV (inferior) do $H^+(Cl^-@MeBU[6])$, salientando os gases liberados durante o aquecimento em atmosfera oxidante.	13
Figura 13. Número de artigos publicados sobre a MeBU[6] no intervalo de 2010 até 2019	15
Figura 14. Visão superior (esquerda) e lateral (direita) da estrutura do complexo de Eu^{3+} com CB[14] obtida por difração de raios-X de monocristal	16
Figura 15. Representação da síntese da 4,5-di-hidróxi-imidazolidin-2-ona.....	24
Figura 16. Representação da síntese da 2,4-dimetilglicolurila	25
Figura 17. Representação da síntese do $H^+(Cl^-@MeBU[6])$	26
Figura 18. Representação da síntese do $H^+(I^-@MeBU[6])$	26
Figura 19. Representação da síntese da MeBU[6] sem ânion	27
Figura 20. Esquema de síntese para a produção da (a) 4,5-di-hidróxi-imidazolidin-2-ona e (b) 2,4-dimetilglicolurila.....	28
Figura 21. Espectro vibracional do caviplexo $H^+(Cl^-@MeBU[6])$ (a) e da MeBU[6] sem ânion (b) em pastilha KBr	29
Figura 22. Espectro de RMN de 1H do caviplexo $H^+(Cl^-@MeBU[6])$ em DMSO $d_6/CDCl_3$ 1:1 mol/mol (a 23 °C, padrão interno hidroquinona). Asteriscos: clorofórmio (8,06 ppm) e DMSO (2,51 ppm). Massa de hidroquinona utilizada: 1,0 mg; massa de $H^+(Cl^-@MeBU[6])$ utilizada: 10,3 mg.....	30
Figura 23. Espectro de RMN de 1H do $TBA^+(Br^-@MeBU[6])$ em $CD_3OD/CDCl_3$ 1:1 mol/mol (a 23 °C, padrão interno hidroquinona). Asteriscos: clorofórmio (7,60 ppm), água (4,65 ppm) e metanol (3,22 ppm). Massa de hidroquinona utilizada: 1,0 mg; massa de MeBU[6] utilizada: 9,8 mg	31
Figura 24. Espectro de RMN de ^{13}C do caviplexo $H^+(Cl^-@MeBU[6])$ em DMSO $d_6/CDCl_3$ 1:1 mol/mol (a 23 °C, padrão interno hidroquinona). Asteriscos: DMSO (39,6 ppm) e clorofórmio (78,1 ppm).....	32
Figura 25. Espectro de RMN de 1H do $TBA^+(Br^-@MeBU[6])$ em $CD_3OD/CDCl_3$ 1:1 mol/mol (a 23 °C, padrão interno hidroquinona). Asteriscos: clorofórmio (78,2 ppm) e metanol (48,9 ppm)	33
Figura 26. Estrutura da MeBU[6] em uma única cor para destacar as moléculas de água e DMF. As esferas vermelha, branca, azul e laranja representam respectivamente átomos de oxigênio, hidrogênio, nitrogênio e carbono.....	34
Figura 27. Frascos contendo cloro (esquerda), bromo (centro) e iodo (direita)	37

Figura 28. Representação de alguns polihaleto, destacando os halogênios (esferas conectadas por traço cheio) e haleto (esferas). As distâncias médias de ligação e disposição espacial apresentadas são provenientes dos dados de difração de raios-X presentes na literatura.^{67,68} As esferas verde, vermelha e violeta representam, respectivamente, os átomos cloro, bromo e iodo.....38

Figura 29. Visão lateral (a) e de cima (b) de um cristal de bis(etilenoditio)tetratiafulvaleno contendo íons triiodeto como contra-íons. As esferas violeta, amarela, preta e rosa representam, respectivamente, átomos de iodo, enxofre, carbono e hidrogênio.....39

Figura 30. Produtos obtidos após exposição do $H^+(Cl^-@MeBU[6])$ aos halogênios ...41

Figura 31. Representação da síntese do acetato de ciclohexila42

Figura 32. Representação da síntese do benzaldeído dimetilacetil43

Figura 33. Representação da síntese do 2,4,6-tribromofenol44

Figura 34. Representação da síntese do trans-1,2-dibromociclohexano.....45

Figura 35. Representação da síntese do (E)-1-bromo-2-iodociclohexano.....46

Figura 36. Variação da massa de gases sorvidos em função quantidade em mol de $H^+(Cl^-@MeBU[6])$ (linha cheia) e MeBU[6] sem ânion (linha tracejada), a 27°C.....47

Figura 37. Variação da capacidade molar de adsorção do $H^+(Cl^-@MeBU[6])$ (linha cheia) e da MeBU[6] sem ânion (linha tracejada) em função do tempo, a 27 °C48

Figura 38. Variação da capacidade molar de adsorção da MeBU[6] (A) e do $H^+(Cl^-@MeBU[6])$ (B) durante a dessorção dos gases de halogênios, a 27 °C50

Figura 39. Curva de TGA do caviplexo $H^+(I_2Cl^-@MeBU[6])$. Rampa de temperatura de 10 °C min⁻¹ e fluxo de ar sintético igual a 20 mL min⁻¹52

Figura 40. Curva de TGA do caviplexo $H^+(Br_2Cl^-@MeBU[6])$. Rampa de temperatura de 10 °C min⁻¹ e fluxo de ar sintético igual a 20 mL min⁻¹52

Figura 41. Curva de TGA do caviplexo $H^+(IBrCl^-@MeBU[6])$. Rampa de temperatura de 10 °C min⁻¹ e fluxo de ar sintético igual a 20 mL min⁻¹53

Figura 42. Curvas de TGA-IV dos compostos (A) $H^+(I_2\bullet Cl^-@MeBU[6])$, (B) $H^+(Br_2\bullet Cl^-@MeBU[6])$ e (C) $H^+(IBr\bullet Cl^-@MeBU[6])$. Rampa de temperatura de 10 °C min⁻¹ e fluxo de ar sintético igual a 20 mL min⁻¹.....53

Figura 43. Estruturas de equilíbrio, no vácuo, dos caviplexos de MeBU[6] e (a) I_2Cl^- , (b) Br_2Cl^- e (c) $BrICl^-$ obtidas por cálculo computacional (DFT BP86 def2-SVP). As esferas verde, violeta e vermelho representam, respectivamente, átomos de cloro, iodo e bromo55

Figura 44. Espectros vibracionais do $H^+(Cl^-@MeBU[6])$ sólido antes e após exposição aos gases de halogênios	56
Figura 45. Espectros de FT-Raman do $H^+(Cl^-@MeBU[6])$ sólido antes e após o contato com o gás iodo (em preto). Os espectros teóricos foram obtidos por cálculo computacional (DFT BP86 def2-SVP) considerando as espécies no vácuo.....	58
Figura 46. Espectros de FT-Raman do $H^+(Cl^-@MeBU[6])$ sólido antes e após o contato com o gás bromo (em preto). Os espectros teóricos foram obtidos por cálculo computacional (DFT BP86 def2-SVP) considerando as espécies no vácuo.....	60
Figura 47. Espectros de FT-Raman do $H^+(Cl^-@MeBU[6])$ sólido antes e após o contato com o gás brometo de iodo (em preto). Os espectros teóricos foram obtidos por cálculo computacional (DFT BP86 def2-SVP) considerando as espécies no vácuo	61
Figura 48. Representações esquemáticas (a) do diagrama de orbitais moleculares simplificado dos halogênios e (b) da formação de um trihaletto genérico X_2Y^- a partir de um halogênio X_2 e um haleto Y^- . As setas em azul e vermelho representam, respectivamente, as transições eletrônicas de maior e menor energia, e as letras a,b e c representam os orbitais...	62
Figura 49. Titulação espectrofotométrica de solução $0,55\text{ mmol L}^{-1}$ de iodo com (a) $H^+(Cl^-@MeBU[6])$ e (b) $MeBU[6]$, em $CHCl_3/CH_3OH$ 1:1 em mol, a $27\text{ }^\circ\text{C}$	63
Figura 50. Titulação espectrofotométrica de solução $3,0\text{ mmol L}^{-1}$ de bromo com (a) $H^+(Cl^-@MeBU[6])$ e (b) $MeBU[6]$, em $CHCl_3/CH_3OH$ 1:1 em mol, a $27\text{ }^\circ\text{C}$	64
Figura 51. Titulação espectrofotométrica de solução $0,52\text{ mmol L}^{-1}$ de brometo de iodo com (a) $H^+(Cl^-@MeBU[6])$ e (b) $MeBU[6]$, em $CHCl_3/CH_3OH$ 1:1 em mol, a $27\text{ }^\circ\text{C}$	65
Figura 52. Titulação de RMN de 1H de solução 5 mmol L^{-1} de $H^+(Cl^-@MeBU[6])$ com solução de iodo 250 mM , ambas em $CDCl_3/CD_3OD$ 1:1 em mol (500 MHz , $23\text{ }^\circ\text{C}$)	66
Figura 53. Titulação de RMN de 1H de solução 5 mmol L^{-1} de $H^+(Cl^-@MeBU[6])$ com soluções 250 mM de bromo (em cima) e brometo de iodo (em baixo), ambas em $CDCl_3/CD_3OD$ 1:1 em mol (500 MHz , $23\text{ }^\circ\text{C}$).....	67
Figura 54. Duplos-recíprocos obtidos com os dados de titulação de RMN de 1H para os sistemas de $H^+(Cl^-@MeBU[6])$ com iodo, bromo e brometo de iodo	69
Figura 55. Cromatogramas, obtidos por GC-MS, das misturas de ciclohexanol e anidrido acético na ausência (controle) e após contato com $H^+(Cl^-@MeBU[6])$, iodo ou $H^+(I_2Cl^-@MeBU[6])$	71
Figura 56. Espectro de massas, obtido por EI-MS, do acetato de ciclohexila (tempo de retenção igual a $6,9\text{ min}$)	72

Figura 57. Cromatogramas, obtidos por GC-MS, das misturas de benzaldeído e metanol na ausência (controle) e após contato com $H^+(Cl^-@MeBU[6])$, iodo ou $H^+(I_2Cl^-@MeBU[6])$	73
Figura 58. Espectro de massas, obtido por EI-MS, do benzaldeído dimetil acetal (tempo de retenção igual a 7,9 min).....	74
Figura 59. Cromatogramas, obtidos por GC-MS, do fenol na ausência (controle) e após contato com $H^+(Cl^-@MeBU[6])$, bromo ou $H^+(Br_2Cl^-@MeBU[6])$	75
Figura 60. Espectro de massas, obtido por EI-MS, do 2,4,6-tribromofenol (tempo de retenção igual a 11,6 min)	76
Figura 61. Cromatogramas, obtidos por GC-MS, do ciclohexeno na ausência (controle) e após contato com $H^+(Cl^-@MeBU[6])$, bromo ou $H^+(Br_2Cl^-@MeBU[6])$	77
Figura 62. Espectro de massas, obtido por EI-MS, do trans-1,2-dibromociclohexano (tempo de retenção igual a 9,2 min)	78
Figura 63. Cromatogramas, obtidos por GC-MS, do ciclohexeno na ausência (controle) e após contato com $H^+(Cl^-@MeBU[6])$, brometo de iodo ou $H^+(BrICl^-@MeBU[6])$	79
Figura 64. Espectro de massas, obtido por EI-MS, do (E)-1-bromo-2-iodociclohexano (tempo de retenção igual a 10,1 min)	80
Figura 65. Função de distribuição radial, $P(R)$, dos orbitais 4f, 5d, 6s e 6p para o íon Sm^{3+} considerando ou não efeitos relativísticos.....	83
Figura 66. Quebras de degenerescência dos orbitais 4f ocasionada por repulsões eletrônicas, acoplamento spin-órbita e campo cristalino.....	84
Figura 67. Diagrama parcial de energia dos íons lantanídeos trivalentes. Os níveis fundamentais estão indicados em azul, enquanto os principais níveis emissores estão em vermelho	85
Figura 68. Variação de condutividade de soluções de cloretos de terras-raras(III) em $CH_3OH/CHCl_3$ (1:1 em mol) em função de sua concentração, na ausência (a) e presença (b) de $H^+(Cl^-@MeBU[6])$	88
Figura 69. Espectros de emissão e excitação do produto de $H^+(Cl^-@MeBU[6])$ e $CeCl_3$ no estado sólido	90
Figura 70. Espectros de emissão e excitação do produto de $H^+(Cl^-@MeBU[6])$ e $PrCl_3$, no estado sólido	90
Figura 71. Espectros de emissão e excitação do produto de $H^+(Cl^-@MeBU[6])$ e $EuCl_3$, no estado sólido	91

Figura 72. Curva de TGA do produto de $H^+(Cl^-@MeBU[6])$ com cloreto de ítrio(III). Rampa de temperatura de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e fluxo de ar sintético igual a 20 mL min^{-1}	92
Figura 73. Curva de TGA do produto de $H^+(Cl^-@MeBU[6])$ com cloreto de lantânio(III). Rampa de temperatura de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e fluxo de ar sintético igual a 20 mL min^{-1}	93
Figura 74. Curva de TGA do produto de $H^+(Cl^-@MeBU[6])$ com cloreto de cério(III). Rampa de temperatura de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e fluxo de ar sintético igual a 20 mL min^{-1}	93
Figura 75. Curva de TGA do produto de $H^+(Cl^-@MeBU[6])$ com cloreto de praseodímio(III). Rampa de temperatura de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e fluxo de ar sintético igual a 20 mL min^{-1}	94
Figura 76. Curva de TGA do produto de $H^+(Cl^-@MeBU[6])$ com cloreto de európio(III). Rampa de temperatura de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e fluxo de ar sintético igual a 20 mL min^{-1}	94
Figura 77. Espectro de TGA-IV obtido durante o aquecimento do produto $YCl_3 \cdot MeBU[6]$	95
Figura 78. Espectro de TGA-IV obtido durante o aquecimento do produto $LaCl_3 \cdot MeBU[6]$	96
Figura 79. Espectro de TGA-IV obtido durante o aquecimento do produto $CeCl_3 \cdot MeBU[6]$	96
Figura 80. Espectro de TGA-IV obtido durante o aquecimento do produto $PrCl_3 \cdot MeBU[6]$	97
Figura 81. Espectro de TGA-IV obtido durante o aquecimento do produto $EuCl_3 \cdot MeBU[6]$	97
Figura 82. Espectros de RMN de 1H do caviplexo $H^+(Cl^-@MeBU[6])$ e de seus produtos com íons terras-raras(III) em solução (DMSO d_6 , $23\text{ }^{\circ}\text{C}$, 500 MHz). Intensidade do sinal da água = 1	100
Figura 83. Espectros de massas (ESI-MS), em modo positivo, do caviplexo $H^+(Cl^-@MeBU[6])$ e seus compostos com íons cério(III), praseodímio(III) e európio(III)	102
Figura 84. Estruturas de menor energia da (a) $MeBU[6]$ e (b) do complexo de $MeBU[6]$ com íon sódio, obtidas por cálculos computacionais. As esferas amarela, azul, vermelha pequena, branca pequena, vermelha grande e branca grande representam, respectivamente, os átomos de carbono, nitrogênio, oxigênio, hidrogênio, iodo e sódio	103
Figura 85. Espectros de FT-Raman dos sólidos de $H^+(Cl^-@MeBU[6])$ com íons terras-raras(III). Os asteriscos indicam as bandas atribuídas aos estiramentos de carboxila da	

MeBU[6], enquanto o retângulo ressalta a região onde eram esperados os estiramentos C=O- TR ³⁺	104
Figura 86. Arranjo cristalino do aduto composto por [Yb(H ₂ O) ₈] ³⁺ e ReO ₄ ⁻ @CB[6], destacando as ligações de hidrogênio (linhas tracejadas) entre moléculas de água e as carboxilas. As esferas azul, vermelha, rosa, verde e violeta representam, respectivamente, átomos de carbono, oxigênio, nitrogênio, rênio e itérbio	105
Figura 87. Espectros de FT-IR dos compostos de MeBU[6] e íons terras-raras(III) em pastilha de KBr	106
Figura 88. Espectro eletrônico na região do UV-Vis do produto e reagentes envolvidos na síntese do aduto de H ⁺ (Cl ⁻ @MeBU[6]) e YCl ₃ , no estado sólido	107
Figura 89. Espectro eletrônico na região do UV-Vis do produto e reagentes envolvidos na síntese do aduto de H ⁺ (Cl ⁻ @MeBU[6]) e LaCl ₃ , no estado sólido.....	108
Figura 90. Espectro eletrônico na região do UV-Vis do produto e reagentes envolvidos na síntese do produto de H ⁺ (Cl ⁻ @MeBU[6]) e CeCl ₃ , no estado sólido	108
Figura 91. Espectro eletrônico na região do UV-Vis do produto e reagentes envolvidos na síntese do produto H ⁺ (Cl ⁻ @MeBU[6]) e PrCl ₃ , no estado sólido.....	109
Figura 92. Espectro eletrônico na região do UV-Vis do produto e reagentes envolvidos na síntese do produto H ⁺ (Cl ⁻ @MeBU[6]) e EuCl ₃ , no estado sólido.....	109
Figura 93. Espectro de emissão (excitação fixada em 392 nm) do aduto de EuCl ₃ com MeBU[6] no estado sólido, a 22 °C.....	111
Figura 94. Espectros de emissão (excitação fixada em 392 nm) ampliados do aduto de EuCl ₃ com MeBU[6] no estado sólido, obtidos em 22 °C e -196 °C. Os asteriscos indicam as componentes de campo cristalino observadas	112
Figura 95. Espectros de emissão (excitação fixada em 392 nm) do aduto de EuCl ₃ com MeBU[6] suspenso em H ₂ O e D ₂ O, a 22 °C	113
Figura 96. Curva de tempo de vida de luminescência (excitação fixada em 392 nm) do produto EuCl ₃ •MeBU[6], a 22 °C	114
Figura 97. Curva de tempo de vida de luminescência (excitação fixada em 392 nm) do aduto EuCl ₃ •MeBU[6], a 22 °C, suspenso em H ₂ O	116
Figura 98. Curva de tempo de vida de luminescência (excitação fixada em 392 nm) do aduto EuCl ₃ •MeBU[6], a 22 °C, suspenso em D ₂ O	117
Figura 99. Estrutura de menor energia da MeBU[6] na presença do íon Eu ³⁺ e moléculas de água, obtida por cálculos computacionais (Sparkle/PM3).....	118

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Constantes de associação de caviplexos de algumas BU[n] com ânions obtidas por titulações calorimétricas isotérmicas (ITC) ou RMN de ^1H	9
Tabela 2. Solubilidade do caviplexo $\text{H}^+(\text{Cl}^- @ \text{MeBU}[6])$ em diversos solventes.....	14
Tabela 3. Lista de reagentes utilizados ao longo do trabalho	17
Tabela 4. Principais bandas no espectro de infravermelho da MeBU[6] e os respectivos modos vibracionais	29
Tabela 5. Parâmetros cristalográficos da MeBU[6].....	35
Tabela 6. Pontos de fusão e ebulição de alguns halogênios	37
Tabela 7. Parâmetros de adsorção dos halogênios em MeBU[6] com e sem íon cloreto, a 27 °C	49
Tabela 8. Parâmetros de dessorção dos halogênios em MeBU[6] com e sem íon cloreto, a 27 °C	49
Tabela 9. Quantidades em mol de halogênios liberados na faixa de 100 – 260 °C e do caviplexo $\text{H}^+(\text{Cl}^- @ \text{MeBU}[6])$ em 260 °C	55
Tabela 10. Principais bandas no espectro vibracional teórico (Raman) do caviplexo $\text{H}^+(\text{I}_2\text{Cl}^- @ \text{MeBU}[6])$ e os modos vibracionais aos quais estão associadas.....	57
Tabela 11. Principais bandas no espectro vibracional teórico (Raman) do caviplexo $\text{H}^+(\text{Br}_2\text{Cl}^- @ \text{MeBU}[6])$ e os modos vibracionais aos quais estão associadas	59
Tabela 12. Principais bandas no espectro vibracional teórico (Raman) do caviplexo $\text{H}^+(\text{BrICl}^- @ \text{MeBU}[6])$ e os modos vibracionais aos quais estão associadas	61
Tabela 13. Sínteses em diferentes solventes e condições utilizando 0,026 mmol de TRCl_3 e 0,018 mmol de $\text{H}^+(\text{Cl}^- @ \text{MeBU}[6])$	89
Tabela 14. Quantidades em mol da MeBU[6] e íons terras-raras(III) presentes nos produtos	95
Tabela 15. Composição elementar dos produtos de MeBU[6] e íons terras-raras(III).98	
Tabela 16. Massas dos produtos obtidos nas sínteses de MeBU[6] com os cloretos de íons terras-raras.....	98
Tabela 17. Alguns íons complexos de MeBU[6] esperados em análise de ESI-MS em modo positivo e suas razões m/z teóricas	101
Tabela 18. Diferença do número de onda das carboxilas (1,3-dimetilureia, 1702 cm^{-1}) da MeBU[6] participando de ligações de hidrogênio e das mesmas carboxilas na ausência desses interações.....	105

Tabela 19. Caráter do dipolo e suas regras de seleção para as transições 4f-4f	110
Tabela 20. Parâmetros experimentais associados a emissão do íon európio(III)	115

LISTA DE ABREVIATURAS, ACRÔNIMOS E SÍMBOLOS

- @: incluído
- ΔG° : variação de energia livre padrão
- ΔH° : variação de entalpia padrão
- ΔS° : variação de entropia padrão
- Å: angstrom
- A_{nrad} : taxa de decaimento não-radiativo
- A_{rad} : taxa de decaimento radiativo
- BP86: funcional composto pelo funcional de troca de Becke (1988) e funcional de correlação de Perdew (1986)
- BU[n]: bambusurilas contendo n meros
- CB[n]: cucurbiturilas contendo n meros
- def2-SVP: conjunto de bases de valência dividida com função de polarização para átomos pesados
- DFT: *Density Functional Theory*, teoria do funcional da densidade (*traduzido*)
- DMF: dimetilformamida
- DMSO: dimetilsulfóxido
- DTA: *differential thermal analysis*, análise térmica diferencial
- ESI: *Electrospray ionization*, ionização por *electrospray* (*traduzido parcialmente*)
- F: constante de Faraday
- FT-IV: Transformada de Fourier aplicada ao espectro de infravermelho
- G: *guest*, hóspede (*traduzido*)
- GC-MS: *Gas chromatography-mass spectrometry*, cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (*traduzido*)
- H: *host*, hospedeiro (*traduzido*)
- HOMO: *highest occupied molecular orbital*, orbital molecular de maior energia ocupado (*traduzido*)
- ITC: *Isothermal titration calorimetry*, titulação calorimétrica isotérmica
- J (em RMN): constante de acoplamento
- K_a : constante de associação
- k_1 : constante cinética de pseudo-primeira ordem
- k_d : constante cinética de decaimento

LUMO: *lowest unoccupied molecular orbital*, orbital molecular de menor energia desocupado (*traduzido*)

m/z: razão massa-carga

m: massa

M: massa molar

MeOH: metanol

MS: *mass spectrometry*, espectrometria de massas (*traduzido*)

n: número de mol

NIST: *National Institute of Standards and Technology*, Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia dos Estados Unidos (*traduzido*)

ppm: parte por milhão

$Q_{e,d}$: capacidade molar de retenção no equilíbrio após a dessorção,

Q_e : capacidade molar de adsorção máxima

R: constante dos gases ideais

RBU[6]: bambusurila contendo seis meros e substituinte R

RMN: ressonância magnética nuclear

SHE: *standard hydrogen electrode*, eletrodo padrão de hidrogênio (*traduzido*)

Sparkle/PM3: modelo semi-empírico que trata o íon lantanídeo como uma partícula de tamanho de desprezível e carga localizada em um único ponto.

TBABr: brometo de tetrabutylamônio

TGA: *thermogravimetric analysis*, análise termogravimétrica (*traduzido*)

TGA-IV: *thermogravimetric analysis-infrared analysis*, termogravimetria acoplada com análise de gases por infravermelho

THF: tetrahydrofurano

TR: terras-raras

UV-Vis: faixa de comprimento de onda das radiações ultravioleta e visível

z: carga

α : atividade do analito em solução

δ (FT-IV): deformação angular

δ (RMN): deslocamento químico

κ : condutividade elétrica

μ : mobilidade iônica

ν : estiramento de ligação química

τ : tempo de vida do decaimento

APRESENTAÇÃO DA TESE

Esta Tese de Doutorado está dividida em quatro capítulos, da seguinte forma:

- Capítulo 1: Introdução geral sobre cavitandos, bambusurilas e metil-bambus[6]urila, além dos objetivos do trabalho, material e métodos (reagentes, instrumentação e metodologia de caracterização);
- Capítulo 2: Procedimentos experimentais específicos para a síntese da metil-bambus[6]urila e seus precursores, bem como a apresentação e discussão dos resultados que confirmam a obtenção dos compostos. Algumas conclusões parciais sobre os resultados obtidos são apresentadas nesse capítulo;
- Capítulo 3: Breve introdução sobre halogênios, procedimentos experimentais específicos para a obtenção dos compostos de inclusão de metil-bambus[6]urila com bromo, iodo e brometo de iodo e algumas reações envolvendo halogênios. Além disso, esse capítulo traz os resultados e discussão que confirmam a obtenção dos compostos de metil-bambus[6]urila com halogênios, bem como a sua utilização em algumas reações. Algumas conclusões parciais sobre os resultados obtidos são apresentadas nesse capítulo.
- Capítulo 4: Breve introdução sobre terras-raras, procedimentos experimentais específicos para a obtenção dos compostos de metil-bambus[6]urila com os íons terras-raras(III) ítrio, lantânio, cério, praseodímio e európio. Além disso, esse capítulo traz os resultados e discussão que confirmam a obtenção de compostos de metil-bambus[6]urila com os íons terras-raras(III), bem a utilização do composto contendo íon európio(III) como sonda estrutural em análises de espectrofluorescência. Algumas conclusões parciais também são apresentadas nesse capítulo;

Considerações finais sobre as discussões apresentadas nos capítulos anteriores e as referências bibliográficas são apresentadas após o Capítulo 4. Além disso, esta Tese traz, na forma de anexo, outras atividades que foram desenvolvidas ao longo do doutorado e uma súmula curricular. Vale ressaltar que as fórmulas $H^+(Cl^-@MeBU[6]).4H_2O$, $H^+(Cl^-@MeBU[6])$ e $Cl^-@MeBU[6]$ presentes na tese se referem ao mesmo composto, sendo a representação $H^+(Cl^-@MeBU[6])$ a mais adotada para fins de simplificação da escrita.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: Introdução geral, objetivos, material e métodos	1
1.1 INTRODUÇÃO GERAL	2
1.1.1 A química dos cavitandos	2
1.1.2 A família das bambus[n]urilas	7
1.1.3 A metil-bambus[6]urila	12
1.2 OBJETIVOS	16
1.3 MATERIAL E MÉTODOS	17
1.3.1 Reagentes	17
1.3.2 Instrumentação e métodos de caracterização	18
1.3.2.1 Espectroscopia na região do UV-Vis.....	18
1.3.2.2 Espectroscopia na região do infravermelho.....	19
1.3.2.3 Espectrometria de RMN de ^1H e RMN de ^{13}C	19
1.3.2.4 Espectrometria de massas ESI-MS.....	19
1.3.2.5 Análises termogravimétricas.....	19
1.3.2.6 Cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas.....	20
1.3.2.7 Difração de raios-X de monocristal.....	20
1.3.2.8 Análises elementares.....	21
1.3.2.9 Espectroscopia de luminescência.....	21
1.3.2.10 Condutimetria.....	21
CAPÍTULO 2: Síntese e caracterização da metil-bambus[6]urila.....	22
2.1 APRESENTAÇÃO	23
2.2 PROCEDIMENTOS ESPECÍFICOS.....	23
2.2.1 Determinação de pureza por RMN de ^1H	23
2.2.2 Síntese do precursor 4,5-di-hidróxi-imizadolidin-2-ona.....	23
2.2.3 Síntese do precursor 2,4-dimetilglicolurila	24
2.2.4 Síntese da metil-bambus[6]urila contendo íon cloreto	25
2.2.5 Substituição do íon Cl^- por íon I^- no caviplexo $\text{H}^+(\text{Cl} @ \text{MeBU}[6])$	26

2.2.6 Remoção do íon iodeto do cavipléxo $H^+(I^-@MeBU[6])$	27
2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
2.4 CONCLUSÕES PARCIAIS	35
CAPÍTULO 3: Síntese e caracterização dos compostos de inclusão de metil-bambus[6]urila e halogênios	36
3.1 APRESENTAÇÃO	37
3.2 PROCEDIMENTOS ESPECÍFICOS.....	40
3.2.1 Captura de gases de halogênions pela metil-bambus[6]urila.....	40
3.2.2 Dessorção de gases de halogênios capturados pela metil-bambus[6]urila.....	40
3.2.3 Cálculos computacionais.....	40
3.2.4 Síntese de compostos de halogênios com MeBU[6] contendo íon cloreto	41
3.2.5 Titulação por UV-Vis.....	41
3.2.6 Determinação das constantes de associação	41
3.2.7 Cálculo da porcentagem de produtos por cromatografia	42
3.2.8 Acetilação do ciclohexanol catalisada por iodo	42
3.2.9 Acetilação do ciclohexanol catalisada por composto de iodo com MeBU[6] contendo íon cloreto	43
3.2.10 Acetalização do benzaldeído catalisada por iodo.....	43
3.2.11 Acetalização do benzaldeído catalisada por composto de iodo com MeBU[6] contendo íon cloreto	43
3.2.12 Bromação do fenol	44
3.2.13 Bromação do fenol utilizando o composto de bromo com MeBU[6] contendo íon cloreto	44
3.2.14 Bromação do ciclohexeno	45
3.2.15 Bromação do ciclohexeno utilizando o composto de bromo com MeBU[6] contendo íon cloreto	45
3.2.16 Halogenação do ciclohexeno com brometo de iodo	46
3.2.17 Halogenação do ciclohexeno utilizando o composto de brometo de iodo com MeBU[6] contendo íon cloreto.....	46

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
3.3.1 Captura de halogênios pela MeBU[6] e caracterização dos produtos.....	47
3.3.2 Caviplexos de MeBU[6] como fonte de halogênio	70
3.3.2.1 Acetilação do ciclohexanol catalisada por iodo.....	70
3.3.2.2 Acetalização do benzaldeído catalisada por iodo.....	72
3.3.2.3 Bromação do fenol.....	74
3.3.2.4 Bromação do ciclohexeno.....	76
3.3.2.5 Halogenação do ciclohexeno com brometo de iodo.....	78
3.4 CONCLUSÕES PARCIAIS	81
CAPÍTULO 4: Síntese e caracterização dos compostos de metil-bambus[6]urila com íons terras-raras(III).....	82
4.1 APRESENTAÇÃO	83
4.2 PROCEDIMENTOS ESPECÍFICOS.....	86
4.2.1 Síntese dos compostos de $H^+(Cl^- @ MeBU[6])$ com íons terras-raras(III).....	86
4.2.2 Titulação condutimétrica.....	86
4.2.3 Cálculos computacionais.....	86
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	87
4.3.1 Caracterização dos compostos de MeBU[6] com íons terras-raras(III).....	87
4.3.2 Fotoluminescência do composto de MeBU[6] e íon európio(III)	110
4.4 CONCLUSÕES PARCIAIS	119
CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	120
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	123
APÊNDICE	127
ANEXOS.....	148
Outras atividades	148
Súmula curricular	157

CAPÍTULO 1: Introdução geral, objetivos, material e métodos

1.1 INTRODUÇÃO GERAL

1.1.1 A química dos cavitandos

O termo cavitando foi utilizado pela primeira vez por Cram e seus colaboradores quando publicaram o artigo científico *Cavitands: synthetic molecular vessels* na revista *Journal of the American Chemical Society*, em 1982.¹ Os cavitandos são moléculas que possuem uma cavidade grande o suficiente para acomodar outras entidades químicas. Alguns exemplos de cavitandos incluem as ciclodextrinas,² cucurbit[n]urilas³ e calix[n]arenos,⁴ macrociclos orgânicos constituídos por unidades de glicose, glicolurila e fenol respectivamente (figura 1).

Figura 1. Estruturas moleculares e tridimensionais das ciclodextrinas, cucurbiturilas e calixarenos. As cores branca, azul claro, azul escuro, vermelho e amarelo representam, respectivamente, átomos de hidrogênio, carbono, nitrogênio, oxigênio e enxofre

Fonte: Imagem adaptada do endereço eletrônico <http://wernernau.user.jacobs-university.de/wp-content/uploads/2014/04/supramolecules.jpg>. Acesso em 05/02/2020.

Os cavitandos podem incluir outras espécies químicas em suas cavidades para formar os chamados caviplexos ou complexos de inclusão. Considerando um caviplexo (G@H) com estequiometria 1:1 de hóspede (G) e cavitando (H), o equilíbrio químico pode ser escrito de acordo com a equação 1

Para a equação acima, a constante de associação K_a do equilíbrio químico pode ser escrita de acordo com a equação 2

$$K_a = \frac{[G@H]}{[H][G]} \quad (2)$$

em que $[G@H]$, $[H]$ e $[G]$ são respectivamente as concentrações do caviplexo, cavitando e hóspede.

Um dos requisitos para que haja a formação de um caviplexo é que a cavidade e o hóspede tenham dimensões compatíveis.⁵ Além disso, o processo de inclusão deve ser acompanhado por uma diminuição da energia livre padrão (ΔG°), dada pela equação 3

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (3)$$

onde ΔH° é a variação de entalpia padrão e ΔS° é a variação de entropia padrão. Como a formação de caviplexos geralmente ocorre em solução, é necessário maximizar as interações fracas (Van der Waals, ligação de hidrogênio, íon-dipolo) entre hóspede e cavidade para superar as interações entre hóspede-solvente.⁶ É importante ressaltar que a cavidade pode ser entendida como uma esfera de solvatação rígida ao redor do hóspede que, a partir de interações atrativas, tende a minimizar a energia do sistema.⁵ Se a energia total do sistema após a inclusão for menor que na situação anterior à caviplexação, a entalpia padrão global será mais negativa e o termo ΔH° da equação 3 contribuirá para a redução da energia livre padrão.

Além da contribuição entálpica, é necessário levar em conta a contribuição entrópica. O hóspede tende a perder as moléculas que constituem sua esfera de solvatação antes de ser incluído na cavidade. Como as moléculas liberadas terão um maior número de graus de liberdade, haverá um aumento da entropia padrão. Se o aumento de entropia por liberação de solvente compensar a diminuição de entropia por inclusão do hóspede, haverá um aumento global da entropia padrão e o termo $-T\Delta S^\circ$ da equação 3 se tornará mais negativo, contribuindo assim para a diminuição da energia livre padrão.⁷

O chamado efeito solvofóbico também é um fator importante que influencia a formação do caviplexo. Se a cavidade e o soluto (hóspede) apresentam baixa afinidade pelo solvente, o processo de inclusão será termodinamicamente favorecido.⁸ Basicamente, a formação do caviplexo permite que as moléculas de solvente aprisionadas no interior do cavitando, que

geralmente se encontram em um estado de alta energia, sejam liberadas para a solução e maximizem as interações com outras moléculas de solvente, contribuindo assim para a diminuição da energia livre padrão total (veja a figura 2).

A relação entre a constante de associação K_a e a variação de energia livre padrão ΔG° é dada pela equação 4

$$\Delta G^\circ = -nRT \ln K_a \quad (4)$$

em que n é o número de mols de caviplexo formado, R é a constante dos gases ideais e T é a temperatura. Quanto mais negativa for a variação de energia livre padrão, maior será o valor da constante de associação e, conseqüentemente, maior a concentração de caviplexo $G@H$.

O confinamento de moléculas hóspedes em cavidades propicia interações fracas que podem alterar significativamente a distribuição de densidade eletrônica do hóspede e, conseqüentemente, favorecer alguns estados de transição e estabilizar intermediários de reação.^{5,9-11} Além disso, o confinamento pode favorecer o decaimento do hóspede em um estado eletrônico excitado por vias radiativas, uma vez que a cavidade é relativamente rígida e também restringe alguns modos vibracionais da espécie incluída. Outro ponto importante é que os cavitandos podem interagir com as moléculas hóspedes em posições bem específicas e promover a regiosseletividade, ou seja, favorecer que reações ocorram preferencialmente em uma posição. Justamente por conta disso, as cavidades dos cavitandos apresentam propriedades similares as de zeólitos,¹² vesículas¹³ e redes de coordenação¹⁴, por exemplo.

Figura 2. Representação esquemática da inclusão de um hóspede (esfera amarela) na cavidade de um cavitando (contêiner cinza). O hóspede é estabilizado por interações fracas com o cavitando e há aumento dos graus de liberdade das moléculas de solvente de alta energia aprisionadas no interior da cavidade

Fonte: Imagem retirada da referência 3.

Tomemos como exemplo os cucurbitandos para ilustrar algumas das propriedades dos cavitandos.^{3,15,16} As cucurbit[n]urilas, CB[n] ($n = 5 - 14$), são constituídas por unidades de glicolurilas conectadas por pontes metilênicas e apresentam um formato similar ao de uma abóbora, fruto pertencente à família das *cucurbitáceas*. O interior das cucurbit[n]urilas apresenta caráter hidrofóbico, enquanto seus portais possuem carboxilas que conferem ao macrociclo um caráter de base de Lewis. Nessa perspectiva, as cucurbiturilas podem formar complexos com cátions em seus portais e compostos de inclusão utilizando sua cavidade.

Mock e seus colaboradores verificaram a dependência da constante de associação da CB[6] e íons diamônio com o comprimento da cadeia desses cátions.¹⁷ Basicamente, a cadeia carbônica desses cátions tem alta afinidade pela cavidade hidrofóbica da CB[6], enquanto os terminais contendo os grupamentos --NH_3^+ fazem interações do tipo íon-dipolo com as carboxilas. Como pode ser observado na figura 3, quando a cadeia principal do íon diamônio contém seis átomos de carbono, o valor da constante de associação é máximo. Quando o número de carbonos é menor ou maior que seis, o valor da constante de associação diminui. Esse exemplo ilustra muito bem a importância da forma e posição do hóspede para a maximização das interações fracas com o cavitando.

Figura 3. (a) Comparação das dimensões de alguns íons diamônio com a CB[6]. (b) Relação entre a constante de associação (K_a) com o comprimento da cadeia carbônica dos íons diamônio

Fonte: Imagem adaptada da referência 3.

Com relação ao efeito do confinamento sobre as propriedades do hóspede, Demets e seus colaboradores relataram a oxidação do n-pentano com peróxido de hidrogênio catalisada por um complexo de CB[6] com íons oxovanádio(IV).¹⁸ Enquanto o n-pentano apresenta

afinidade pela cavidade hidrofóbica da CB[6], os produtos de oxidação 2-pentanol, 2-pentanona e 3-pentanona apresentam baixa afinidade. Nessa perspectiva, o complexo de CB[6] com íons oxovanádio(IV) inclui o n-pentano, catalisa a oxidação do composto e depois libera os produtos hidrofílicos para a solução. Por outro lado, a utilização de ciclohexano, Z-cicloocteno ou estireno ao invés de n-pentano não forneceu nenhum produto de oxidação. Como esses hidrocarbonetos são relativamente grandes, o complexo de CB[6] com íons oxovanádio(IV) não consegue incluir essas espécies em sua cavidade e nem catalisar o processo de oxidação (veja a figura 4). Esse exemplo mostra a importância do confinamento sobre os estados enérgicos do substrato.

Figura 4. Oxidação do n-pentano catalisada pelo complexo (VOCB[6])²⁺. No caso do ciclohexano, a oxidação não é observada

Fonte: Imagem retirada da referência 3.

Justamente por conta de suas propriedades, muitos exemplos de utilização das CB[n] e seus derivados são encontrados na literatura, na forma de compostos de inclusão,¹⁹ carreadores de fármacos,²⁰ fase estacionária em colunas cromatográficas,^{21,22} material para descontaminação de petróleo²³ e reator molecular²⁴⁻²⁶. Por conta da vasta aplicabilidade das CB[n], o nosso grupo vem se dedicando, desde 2004, ao estudo desse cavitando e de seus derivados.⁵

Outra família de cavitandos à base de glicolurila que vem ganhando espaço na literatura especializada é a das bambus[n]urilas, BU[n] (n = 4, 6), sintetizadas pela primeira vez em 2010 por Sindelar e seus colaboradores.²⁷ Diferente das CB[n], as BU[n] são capazes de hospedar e estabilizar espécies aniônicas no interior de sua cavidade. As propriedades e aplicações das BU[n], bem como sua forma de obtenção, serão discutidas a seguir.

1.1.2 A família das bambus[n]urilas

As BU[n] são macrociclos orgânicos obtidos a partir da reação de glicolurilas dissustituídas com formaldeído (ou paraformaldeído) em meio ácido.^{28,29} De forma geral, o oxigênio do formaldeído ataca um íon hidrônio para formar o íon $\text{H}_2\text{C}=\text{OH}^+$, que é ainda mais reativo que o aldeído. Duas unidades de glicolurila dissustituídas podem reagir com o íon $\text{H}_2\text{C}=\text{OH}^+$ para formar um dímero que contém as glicolurila conectadas por um carbono metilênico. Esses dímeros, por sua vez, podem reagir com outros íons $\text{H}_2\text{C}=\text{OH}^+$ para formar oligômeros lineares maiores, mas também oligômeros cíclicos (as BU[n]) quando na presença de ânions que agem como molde (*template*).

Na literatura já foram relatadas BU[n] contendo os substituintes metil (MeBU[n]),²⁷ benzil (BnBU[n]),³⁰ propil (PrBU[n]),³⁰ alil (AlilBU[n]),³¹ p-carboxi-benzil (BnCOOHBu[n]),³² 3-carboxipropil (PrCOOHBu[n]),³³ e 5-carboxipentil (pentilCOOHBu[n]),³³ como pode ser observado na figura 5. Os diferentes substituintes permitem que as BU[n] sejam dissolvidas e utilizadas em diversos meios, sendo as carboxi-bambusurilas solúveis em meio aquoso e as demais em meios orgânicos.

Figura 5. Esquema geral para a síntese de BU[n] a partir da condensação de glicolurilas dissustituídas com formaldeído em meio ácido

Fonte: Imagem adaptada da referência 28.

As BU[n] apresentam suas glicolurilas dissustituídas conectadas de forma alternada por pontes metilênicas, uma vez que as glicolurilas apresentam substituintes relativamente volumosos. Essa disposição espacial faz com que o diâmetro da cavidade das BU[n] varie ao longo da estrutura e que os macrociclos adotem um formato similar ao de um gomo de bambu (veja a figura 6).

Figura 6. Representação de uma BU[6] e sua similaridade com um gomo de bambu. Os átomos de oxigênio, nitrogênio e carbono são representados respectivamente pelas cores vermelha, azul e cinza. As elipses d_1 , d_2 e d_3 são formadas respectivamente por átomos de oxigênio, carbono metínico e carbono metilênico

Fonte: Imagem retirada da referência 29.

Os hidrogênios metínicos das BU[n] se encontram voltados para o interior da cavidade do macrociclo e estão próximos de grupamentos amida, que são bons retiradores de densidade eletrônica por indução. Por conta disso, as BU[n] apresentam baixa densidade eletrônica no interior de sua cavidade, diferente das CB[n] que apresentam uma cavidade hidrofóbica (veja a figura 7). Isso explica, por exemplo, o fato dos ânions que agem como *template* permanecerem no interior das BU[n] mesmo após as etapas de purificação desses macrociclos.

Figura 7. Mapas de densidade superficial de elétrons das CB[6] e BU[6], vistos de lado (a) e por cima (b). As regiões em azul e vermelho representam, respectivamente, baixa e alta densidade eletrônica

Fonte: Imagem adaptada da referência 28.

Na literatura é possível encontrar as constante de associação (K_a) de algumas BU[n] com ânions, valores que refletem a afinidade dos macrociclos por esses íons (veja a tabela 1).²⁸ De forma geral, ânions grandes ocasionam maiores valores de K_a . Como ânions mais volumosos apresentam maior raio, o macrociclo não precisa se tensionar significativamente para maximizar as interações dos hidrogênios metínicos com os ânions. Além do tamanho, a simetria do ânion e a entalpia de solvatação do íon também são outros fatores importante que operam sobre o valor de K_a . Enquanto a simetria do ânion tem influência sobre a direcionalidade das interações (em especial as ligações de hidrogênio), a entalpia de solvatação indica a quantidade mínima de energia que é necessária para dessolvatar o íon e posteriormente estabilizá-lo no interior da cavidade.

Tabela 1. Constantes de associação de caviplexos de algumas BU[n] com ânions obtidas por titulações calorimétricas isotérmicas (ITC) ou RMN de ^1H

Ânion	K_a (L.mol^{-1})
MeBU[6]^a	
Cl^-	$3,8 \cdot 10^5$
Br^-	$4,0 \cdot 10^7$
I^-	$4,0 \cdot 10^8$
BnBU[6]^b	
SbF_6^-	$2,6 \cdot 10^5$
CH_3CO_2^-	$5,6 \cdot 10^5$
F^-	$1,9 \cdot 10^6$
CN^-	$9,8 \cdot 10^6$
Cl^-	$1,3 \cdot 10^7$
IO_4^-	$1,6 \cdot 10^7$
PF_6^-	$4,5 \cdot 10^8$
Br^-	$6,7 \cdot 10^8$
NO_3^-	$8,7 \cdot 10^8$
BF_4^-	$1,8 \cdot 10^9$
ClO_4^-	$1,0 \cdot 10^{10}$
SCN^-	$2,1 \cdot 10^{10}$
I^-	$2,6 \cdot 10^{10}$
(BnCOOH)BU[6]^c	
F^-	$1,1 \cdot 10^2$
Cl^-	$9,1 \cdot 10^2$
CN^-	$1,1 \cdot 10^3$
IO_4^-	$6,5 \cdot 10^3$
Br^-	$1,4 \cdot 10^5$
NO_3^-	$4,8 \cdot 10^5$
PF_6^-	$2,2 \cdot 10^6$
BF_4^-	$4,3 \cdot 10^6$
I^-	$1,0 \cdot 10^7$
ClO_4^-	$5,5 \cdot 10^7$

a (ITC, $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CHCl}_3$ 30:70 v/v, 298 K), b (ITC, CHCl_3 , 298 K), c (RMN ^1H , 20 mmol.L⁻¹ $\text{K}_2\text{DPO}_4/\text{D}_2\text{O}$ pD 7,1, 303 K),

Fonte: dados retirados da referência 28.

Uma classe das BU[n] que precisa ser lembrada é a das hetero-bambusurilas, macrociclos que apresentam átomos de nitrogênio ou enxofre no lugar dos oxigênios de um dos grupamentos ureia. Como pode ser observado na figura 8 as combinações de X (= O, S, NH) e Y (= O, S) resultam em macrociclos com diferentes distribuições de densidade eletrônica, o que afeta as interações com os ânions.³⁴ A combinação X = O e Y = S, por exemplo, resulta na cavidade com o menor caráter positivo, enquanto a combinação X = NH₂⁺ e Y = O fornece a cavidade com o maior caráter positivo. Ainda que a metil-semitio-bambus[6]urila (X = O e Y = S) apresenta a cavidade com menor caráter positivo, ela é capaz de incluir ânions e também de complexar os íons Pd²⁺ e Hg²⁺ utilizando seus átomos de enxofre.³⁵

Figura 8. Mapas de densidade superficial de elétrons de várias hereto-bambus[6]urilas. As regiões em azul e vermelho representam, respectivamente, baixa e alta densidade eletrônica

Fonte: imagem retirada da referência 34.

Justamente por causa das características das BU[n], esses macrociclos encontram diversas aplicações. Sindelar e seu grupo verificaram que a BnBU[6] pode ser utilizada na detecção de ânions em mistura utilizando a técnica de RMN de ¹H.³⁶ Os hidrogênios metínicos e metilênicos das BU[n] são muito sensíveis a presença de ânions, ao ponto de terem seu deslocamento químico afetado por essas espécies. Nessa perspectiva, os autores adicionaram a BnBU[6] em uma mistura contendo ânions (DMSO d₆ + 5% D₂O) e confrontaram o resultado obtido com experimentos controle (contendo somente o macrociclo e um ânion) para determinar cada um dos íons presentes na mistura (veja a figura 9).

Figura 9. Espectro de RMN de ^1H da BnBU[6] em uma mistura contendo diversos ânions

Fonte: imagem adaptada da referência 36.

Reany e colaboradores avaliaram o potencial da metil-semitio-bambus[6]urila (MeBUS[6]) como transportadora transmembrana de ânions.³⁷ Para isso, os autores acompanharam o transporte de íons cloreto para o interior de vesículas de 1-palmitoil-2-oleoil-sn-glicero-3-fosfocolina (POPC) contendo nitrato de lucigenina, um fluoróforo que tem sua emissão suprimida por íons cloreto. Os resultados mostraram que quanto maior a concentração de MeBUS[6] presente na vesícula, maior a supressão da luminescência da lucigenina, indicando que o macrociclo estava de fato carregando os ânions (veja a figura 10)

Figura 10. Representação do efluxo de íons nitrato e influxo de íons cloreto através da bicamada lipídica POPC, monitorada pela fluorescência da lucigenina (excitação em 372 nm)

Fonte: imagem retirada da referência 37.

Além das aplicações citadas anteriormente, as BU[n] também são utilizadas como bloco de construção em sistemas supramoleculares,^{38,39} doador de elétron em transferência eletrônica fotoinduzida⁴⁰ e membrana líquida para extração de ânions.⁴¹ Nosso grupo vem trabalhando com a metil-bambus[6]urila, MeBU[6], o primeiro membro da família das bambusurilas sintetizado. Em estudos anteriores, determinamos quais as condições ótimas para a síntese desse macrociclo, uma vez que o método original presente na literatura era de difícil reprodução.⁴² Além disso, estudamos as propriedades físico-químicas desse macrociclo,⁴³ tais como solubilidade e estabilidade térmica, que serão brevemente discutidas a seguir.

1.1.3 A metil-bambus[6]urila

A MeBU[6] apresenta diâmetro de 6,4 Å e comprimento de 12,7 Å, valores que mostram que a cavidade desse macrociclo é grande o suficiente para acomodar hóspedes (veja a figura 11). A síntese da MeBU[6] consiste na reação da 2,4-dimetilglicolurila com paraformaldeído em solução aquosa de ácido clorídrico (veja o capítulo 2 desta tese). Após a purificação, o produto majoritário é o caviplexo $H^+(Cl^- @ MeBU[6])$. O íon cloreto incluído na MeBU[6] não é removido mesmo após diversas lavagens com água, fato que está associado com a elevada constante de associação do $H^+(Cl^- @ MeBU[6])$ (na ordem de 10^5 L mol^{-1}). Uma forma de se obter a MeBU[6] sem ânion é a partir da substituição dos íons cloreto por íons iodeto e posterior oxidação a iodo com peróxido de hidrogênio.⁴⁴ É importante ressaltar que o rendimento global da síntese da MeBU[6] é baixo (~2 %), mas o baixo custo dos reagentes de partida (ureia, glioxal, ácido clorídrico, dentre outros) torna a síntese viável.

Figura 11. Visão (a) lateral e (b) superior da MeBU[6]

Fonte: imagem retirada da referência 28.

Outra forma de se obter a MeBU[6] é a partir do aquecimento do caviplexo $H^+(Cl^- @ MeBU[6])$ até 270 °C e posterior purificação para remoção de subprodutos de degradação. Como pode ser observado na figura 12, a MeBU[6] é estável até meados de 300 °C e depois dessa temperatura sofre decomposição térmica gerando ácido isociânico ($2251-2287\text{ cm}^{-1}$), amônia ($930-965\text{ cm}^{-1}$), dióxido de carbono ($2342-2360\text{ cm}^{-1}$) e água ($1500-1700\text{ cm}^{-1}$).⁴⁵

Figura 12. Curvas de TGA (superior) e TGA-IV (inferior) do $H^+(Cl^- @ MeBU[6])$, salientando os gases liberados durante o aquecimento em atmosfera oxidante.

Fonte: imagens adaptadas das referências 43 e 45.

Com relação à solubilidade, a MeBU[6] sem ânion incluído é praticamente insolúvel na grande maioria de solventes. O caviplexo $H^+(Cl^-@MeBU[6])$, por outro lado, é mais solúvel que sua forma sem ânion. Alguns solventes capazes de dissolver o $H^+(Cl^-@MeBU[6])$, são a N,N-dimetilformamida (DMF) e dimetilsulfóxido (DMSO), sendo que a solubilidade do caviplexo nesses solventes é de aproximadamente 24 e 11 mmol L⁻¹, como mostra a tabela 2. Além de solventes puros, uma mistura de metanol e clorofórmio na proporção de 1:1 em mol também é capaz de dissolver cerca de 28 mmol L⁻¹ do caviplexo $H^+(Cl^-@MeBU[6])$.⁴³

Em um trabalho anterior,⁴³ tentamos explicar a solubilidade do $H^+(Cl^-@MeBU[6])$ com base nos parâmetros de Hansen, que se baseiam na descrição do solvente em função de suas componentes energéticas polar, dispersiva e de ligação de hidrogênio.⁴⁶ Basicamente, a solubilidade do soluto tende a ser maior em solventes que apresentem parâmetros de Hansen próximos aos do soluto. No entanto, ainda que o modelo de Hansen é vastamente aplicado para explicar a solubilidade de polímeros e oligômeros, não foi possível estabelecer uma relação entre as componentes energéticas do solvente e a solubilidade. Provavelmente, a limitação se dá pelo fato do modelo de Hansen não levar em consideração fenômenos de inclusão.

Tabela 2. Solubilidade do caviplexo $H^+(Cl^-@MeBU[6])$ em diversos solventes

Solvente puro	Solubilidade média (mmol L ⁻¹)
DMF	24,346 ± 3,104
DMSO	11,565 ± 1,090
Ácido Fórmico	0,381 ± 0,035
Ácido Acético	0,301 ± 0,018
Etanol	0,081 ± 0,014
Álcool Alílico	0,079 ± 0,008
Acetonitrila	0,031 ± 0,003
Acetona	0,028 ± 0,004
Metanol	0,022 ± 0,003
Clorofórmio	0,016 ± 0,009
THF	0,011 ± 0,004
Água	0,004 ± 0,001
Éter Etílico	Insolúvel
Etilenoglicol	Insolúvel

Fonte: dados retirados da referência 43.

Diversos cálculos computacionais foram efetuados para prever a geometria de equilíbrio da MeBU[6] com os íons OCN^- e SCN^- ,⁴⁷ NO_3^- ,⁴⁸ HS^- ,⁴⁹ ClO_4^- e BF_4^- ,⁵⁰ metanossulfonato e trifluorometanossulfonato (no vácuo).⁵¹ Existem também cálculos computacionais indicando que as carboxilas da MeBU[6] interagem com os cátions Na^+ e Cs^+ (no vácuo).^{52,53} No entanto, não há relatos experimentais que mostrem a capacidade da MeBU[6] de complexar com cátions. De forma geral, vários cálculos computacionais foram realizados com a MeBU[6], mas poucos são os trabalhos empíricos abordando esse macrociclo, como pode ser observado na figura 13. Os trabalhos experimentais sobre a MeBU[6] publicados em 2010 e 2011 são sobre sua síntese,^{27,44} enquanto aqueles publicados em 2017 e 2019 são respectivamente sobre as potenciais aplicações^{37,40} e a estabilidade térmica da MeBU[6].⁴⁵

Figura 13. Número de artigos publicados sobre a MeBU[6] no intervalo de 2010 até 2019

Fonte: próprio autor.

Justamente por conta dos poucos relatos experimentais sobre as propriedades e potenciais aplicações da MeBU[6], nosso grupo vem se dedicando ao estudo da química desse macrociclo. Estudos preliminares em nosso grupo mostraram que a MeBU[6], assim como as cucurbiturilas,⁵⁴ pode capturar os gases bromo e iodo. No entanto, as maiores capturas de gases ocorrem com o caviplexo $\text{H}^+(\text{Cl}^- @ \text{MeBU}[6])$, e não com a MeBU[6] livre de ânion. Por conta disso, investigamos nesse trabalho a natureza da interação do caviplexo $\text{H}^+(\text{Cl}^- @ \text{MeBU}[6])$

com os gases iodo, bromo e brometo de iodo e a aplicabilidade dos produtos obtidos como fontes de halogênio para algumas reações (veja o capítulo 3 desta tese).

Como apresentado anteriormente, cálculos computacionais sugerem que as carboxilas da MeBU[6] podem interagir com os cátions Na^+ e Cs^+ . Como as carboxilas são bases duras de Pearson, a interação com ácidos duros de Pearson, como os íons terras-raras(III), tende a ser termodinamicamente favorecida. Compostos de cucurbit[n]urilas e íons terras-raras(III) já foram relatados na literatura,^{3,15,55,56} sendo o quelato de CB[14] com íon Eu^{3+} um dos exemplos (veja a figura 14). Nessa perspectiva, efetuamos sínteses para investigar se a MeBU[6] pode complexar com os íons terras-raras(III) ítrio, lantânio, cério, praseodímio e európio (veja o capítulo 4 desta tese).

Figura 14. Visão superior (esquerda) e lateral (direita) da estrutura do complexo de Eu^{3+} com CB[14] obtida por difração de raios-X de monocristal

Fonte: imagem retirada da referência 3.

1.2 OBJETIVOS

Baseado no que foi apresentado anteriormente, os objetivos desse trabalho foram:

- Sintetizar e caracterizar compostos de inclusão de $\text{H}^+(\text{Cl}^-@\text{MeBU}[6])$ com os halogênios bromo, iodo e brometo de iodo (IBr).
- Utilizar os produtos de inclusão de $\text{H}^+(\text{Cl}^-@\text{MeBU}[6])$ com esses halogênios para a acetilação do ciclohexanol e acetalização do benzaldeído catalisadas por iodo, bromação do fenol e do ciclohexeno e halogenação do ciclohexeno com IBr.
- Sintetizar e caracterizar complexos de $\text{H}^+(\text{Cl}^-@\text{MeBU}[6])$ com os íons de terras-raras(III) ítrio, lantânio, cério, praseodímio e európio;
- Utilizar o íon európio(III) como sonda estrutural em estudos de fotoluminescência do complexo de $\text{H}^+(\text{Cl}^-@\text{MeBU}[6])$ com este cátion.

1.3 MATERIAL E MÉTODOS

1.3.1 Reagentes

Os reagentes utilizados ao longo do trabalho, o grau de pureza e a procedência estão listados na tabela 3 para facilitar a conferência. A metil-bambus[6]urila e seus precursores foram sintetizados seguindo os procedimentos descritos no capítulo seguinte. Os cloretos de lantânio e praseodímio foram obtidos a partir da dissolução dos respectivos carbonatos em ácido clorídrico concentrado e posterior obtenção de sólidos por evaporação de parte da solução.

Tabela 3. Lista de reagentes utilizados ao longo do trabalho

Substância	Pureza	Procedência
1,3-dimetilureia	99%	Synth Ltda.
2,4-dimetilglicolurila	99%	Sintetizado e purificado
4,5-di-hidróxi-imidazolidin-2-ona	99%	Sintetizado e purificado
Acetato de chumbo (II) básico	99%	Êxodo Ltda.
Acetona	99%	Chemis®
Ácido acético glacial	---	Synth Ltda.
Ácido clorídrico 37%	---	Synth Ltda.
Ácido iodídrico 55%	---	Sigma-Aldrich®
Água desionizada	---	Milli-Q
Água deuterada d ₂	99%	Sigma-Aldrich®
Anidrido acético	99%	Synth Ltda.
Benzaldeído	99%	Sigma-Aldrich®
Bicarbonato de sódio	99%	Synth Ltda.
Brometo de potássio	99%	Synth Ltda.
Brometo de iodo	99%	Synth Ltda.
Bromo	99%	Sigma-Aldrich®
Ciclohexanol	99%	Synth Ltda.
Ciclohexeno	99%	Sigma-Aldrich®
Cloreto de cério	99%	Sigma-Aldrich®
Cloreto de európio	99%	Sigma-Aldrich®
Cloreto de ítrio	99%	Sigma-Aldrich®
Cloreto de lantânio	99%	Sintetizado
Cloreto de praseodímio	99%	Sintetizado

Cloreto de sódio	99%	Synth Ltda.
Clorofórmio	99%	Merck®
Clorofórmio deuterado	99%	Sigma-Aldrich®
Diclorometano	99%	Merck®
Dimetilformamida	99%	ACS
Dimetilsulfóxido	99%	Vetec Ltda.
Dimetilsulfóxido d ₆	99%	Sigma-Aldrich®
Etanol	99%	Synth Ltda.
Éter etílico	99%	Cinética Química Ltda.
Fenol	99%	Êxodo Ltda.
Glioxal 40% m/v	---	Sigma-Aldrich®
Hidroquinona	99%	J.T.Baker®
Hidróxido de sódio	97%	Synth Ltda.
Iodo	99%	Vetec Ltda.
Metanol	99%	Vetec Ltda.
Metanol deuterado d ₄	99%	Sigma-Aldrich®
Metil-bambus[6]urila	96%	Sintetizado e purificado
N,N-dimetilureia	99%	Sigma-Aldrich®
Paraformaldeído	90%	Synth Ltda.
Peróxido de hidrogênio 30%	---	Synth Ltda.
Sulfato de sódio anidro	99%	Synth Ltda.
Tiosulfato de sódio	99%	Synth Ltda.
Ureia	99%	Synth Ltda.

Fonte: próprio autor.

1.3.2 Instrumentação e métodos de caracterização

1.3.2.1 Espectroscopia na região do UV-Vis

As análises de espectroscopia eletrônica por absorção na região do UV-Vis foram realizadas em um espectrofotômetro UV 1280 (Shimadzu®) do Departamento de Química da USP de Ribeirão Preto, utilizando cubetas de quartzo com caminho ótico de 1 cm (resolução de 0,2 nm). As análises por espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Vis foram efetuadas em um espectrofotômetro UV 2600 (Shimadzu®) do Departamento de Química Fundamental da UFPE em Recife (resolução de 2 nm).

1.3.2.2 Espectroscopia na região do infravermelho

As análises de espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IV), foram efetuadas em um espectrofotômetro IR Prestige 21 (Shimadzu®) em pastilhas de KBr (concentração média de 2%, em massa), com resolução de 2 cm⁻¹. Os espectros de FT-Raman foram obtidos em um espectrofotômetro RAMII (Bruker®) do Instituto de Química da Unesp de Araraquara, utilizando um laser de Nd:YAG ($\lambda=1064$ nm, 100 mW), e detector de germânio. A resolução dos espectros de FT-Raman foi de 2 cm⁻¹.

1.3.2.3 Espectrometria de RMN de ¹H e RMN de ¹³C

Os espectros de RMN de ¹H foram adquiridos em um espectrômetro Ultra Shield DRX-500 (Bruker®) do Departamento de Química da USP de Ribeirão Preto, a 500 MHz. As análises de RMN de ¹³C foram efetuadas no mesmo equipamento, porém, em frequência de 125 MHz.

1.3.2.4 Espectrometria de massas ESI-MS

Os espectros de massas foram obtidos em um Xevo TQ-S (Waters) do Departamento de Química da USP de Ribeirão Preto. As amostras foram preparadas em uma mistura de CH₃OH/CHCl₃ 1:1 mol e depois diluídas em metanol grau HPLC. Em seguida, as amostras diluídas foram ionizadas pela técnica *electrospray*, analisadas por um quadrupolo e finalmente detectadas.

1.3.2.5 Análises termogravimétricas

As análises termogravimétricas acopladas a espectrofotômetro de infravermelho (TGA-IV) foram obtidas em atmosfera oxidante e com rampa de temperatura de 10 °C min⁻¹, em um TG 209 (Netzsch®) do Departamento de Física da Unesp de Presidente Prudente. As análises de TGA-DTA foram efetuadas em um TA Instruments SDT Q600 do Departamento de Química

da USP de Ribeirão Preto, utilizando uma rampa de temperatura igual a $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e atmosfera oxidante.

1.3.2.6 Cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas

As análises de cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS) foram efetuadas em um equipamento QP2010Plus (Shimadzu®) do Departamento de Química da USP de Ribeirão Preto, utilizando um injetor automático AOC-20i, fonte de ionização por elétrons (EI-MS) e analisador quadrupolar do tipo filtro de massas. O solvente utilizado nas análises foi o diclorometano com grau HPLC (Merck®) e a separação cromatográfica foi realizada em coluna capilar Restek Rtx5-MS (com $0,25\text{ }\mu\text{m}$ de espessura de filme, 30 metros de comprimento e $0,25\text{ mm}$ de diâmetro interno, composta de 5% de difenilpolisiloxano e 95% de dimetilpolisiloxano), utilizando o hélio (99,999%) como gás de arraste e com velocidade linear de $36,8\text{ cm s}^{-1}$. Condições cromatográficas: diclorometano como fase móvel (vazão de 1 mL min^{-1}), volume de injeção $10\text{ }\mu\text{L}$ e concentração dos analitos igual a 1 mg mL^{-1} . Rampa de temperatura da coluna: $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ por quatro minutos seguida de aquecimento a $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até os $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ e por fim aquecimento a $30\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, sendo essa última temperatura mantida por dois minutos. A amostra eluída da coluna cromatográfica foi direcionada pelo divisor de fluxo para a fonte de ionização, na razão de 1:5. A temperatura da fonte foi ajustada em $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a energia do feixe de elétrons foi de 70 eV . O analisador foi ajustado para separar íons de m/z entre 45 e 600. Os espectros de massas obtidos foram comparados com aqueles presentes nas bibliotecas espectrais Wiley 7, NIST 08 e FFNSC 1,2 do equipamento Shimadzu QP2010Plus.

1.3.2.7 Difração de raios-X de monocristal

A análise de difração de raios-X de monocristal foi efetuada em um difratômetro Rigaku Oxford Diffraction SuperNova da Univerity of Warwick no Reino Unido, equipado com um detector de área AtlasS2 CCD. A estrutura foi resolvida com o auxílio do software Olex2,⁵⁷ utilizando o programa ShelXT para a solução da estrutura⁵⁸ e o pacote ShelXL para refinamento.⁵⁹ Os cristais de MeBU[6] foram obtidos a partir da dissolução do caviplexo $\text{H}^+(\text{Cl}^- @\text{MeBU}[6])$ hidratado em DMF e posterior evaporação desse solvente ao longo de 14 dias, a $28\text{ }^{\circ}\text{C}$.

1.3.2.8 Análises elementares

As análises elementares de carbono, nitrogênio e hidrogênio (CNH) foram efetuadas em um analisador elementar 2400 ii (Perkin Elmer®) do Instituto de Química da USP de São Paulo.

1.3.2.9 Espectroscopia de luminescência

As análises de luminescência foram efetuadas com os compostos de európio, no estado sólido, em um espectrofluorímetro Horiba Fluorolog 3 do Instituto de Química da Unicamp em Campinas, contendo monocromadores duplos (F180D) de emissão e excitação, uma lâmpada de arco de xenônio (450 W) como fonte de luz e uma fotomultiplicadora Hamamatsu R928P como detector. Os espectros em baixa temperatura (-196 °C) foram obtidos a partir da irradiação das amostras sólidas inseridas em tubos capilares de quartzo, imersos em um frasco contendo nitrogênio líquido. Os compostos de praseodímio e cério, no estado sólido, foram analisados em um espectrofluorímetro Modelo Fluorolog Triax 550 (Spex) do Departamento de Química da USP de Ribeirão Preto.

1.3.2.10 Condutimetria

As medidas de condutividade elétrica foram efetuadas em um condutivímetro MCA 150 (Tecnopon, constante de célula igual a 0,82 e padrão $146,9 \mu\text{S cm}^{-1}$) do Departamento de Química da USP de Ribeirão Preto. O limite de detecção do condutivímetro utilizado era igual a $0,10 \mu\text{S cm}^{-1}$.

CAPÍTULO 2: Síntese e caracterização da metil-bambus[6]urila

2.1 APRESENTAÇÃO

A seguir, serão apresentados os procedimentos de síntese e a caracterização da MeBU[6], macrociclo cujas propriedades já foram abordadas no capítulo anterior.

2.2 PROCEDIMENTOS ESPECÍFICOS

2.2.1 Determinação de pureza por RMN de ^1H

A pureza dos compostos foi determinada por RMN de ^1H quantitativo utilizando como padrão interno a hidroquinona.⁶⁰ Para isso, uma mistura com massas conhecidas de amostra e padrão interno foi analisada e os dados obtidos aplicados na equação 5,⁶¹

$$P = \left(\frac{A}{A^\circ}\right) \left(\frac{N^\circ}{N}\right) \left(\frac{m^\circ}{m}\right) \left(\frac{M}{M^\circ}\right) P^\circ \quad (5)$$

sendo P a pureza (%), A a área do sinal, N o número de hidrogênio associado ao sinal, m a massa (g), e M a massa molar (g mol^{-1}). O índice $^\circ$ referência o padrão interno, enquanto sua ausência denota os parâmetros do analito.

2.2.2 Síntese do precursor 4,5-di-hidróxi-imizadolidin-2-ona

A síntese da 4,5-di-hidróxi-imizadolidin-2-ona foi efetuada seguindo o procedimento experimental desenvolvido por nosso grupo.⁶² Uma mistura de 42,2 g de ureia (0,70 mol) e 41 mL glioxal 40% m/m (0,35 mol) foi aquecida até 80 °C, sob agitação, para total dissolução do sólido. Uma vez que esta temperatura foi atingida, a mistura foi colocada em um banho de gelo e mantida sob resfriamento até que a temperatura do sistema atingisse 25 °C. Em seguida, foram adicionados 400 μL de solução de hidróxido de sódio 9 mol L^{-1} à mistura. Posteriormente, 100 μL da mesma solução alcalina foram adicionados à mistura para garantir que o pH da mistura fosse próximo de 9. As adições da solução alcalina ocorreram em intervalos de 45 min e totalizaram 300 μL . Finalizadas as adições, a mistura foi mantida sob agitação à temperatura ambiente (25 °C) por 21 h e após esse intervalo de tempo foi alocada na geladeira por 1 h para favorecer a decantação da 4,5-di-hidróxi-imizadolidin-2-ona.

Após a decantação, o sólido foi separado por filtração à pressão reduzida e posteriormente lavado com 30 mL de álcool etílico absoluto, 15 mL de uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) pH = 12 gelada e 30 mL de álcool etílico absoluto. A 4,5-di-hidróxi-imizadolidin-2-ona ($C_3H_6N_2O_3$, veja a figura 15) foi obtida na forma de um sólido branco com 30% de rendimento. FT-IV em pastilha de KBr: 1676 (ν C=O), 1483 (δ CNH), 1246 (ν C-N), 1058 (ν C-O) cm^{-1} ; RMN H^1 (500 MHz, DMSO- d_6 , padrão interno hidroquinona, 23 °C): δ = 7,10 (s, 2 H, NH), 5,86 (d, J = 8 Hz, 2 H, OH), 4,61 (d, J = 8 Hz, 2 H, CH) ppm.

Figura 15. Representação da síntese da 4,5-di-hidróxi-imizadolidin-2-ona

Fonte: próprio autor.

2.2.3 Síntese do precursor 2,4-dimetilglicolurila

A síntese da 2,4-dimetilglicolurila foi efetuada seguindo o procedimento experimental desenvolvido por nosso grupo.⁶² Inicialmente, 5 mL de água foram transferidos para um béquer e o nível atingido pelo líquido foi anotado no vidro. Após a secagem do béquer, foram adicionados 5,00 g de 4,5-di-hidróxi-imizadolidin-2-ona (0,042 mol), 3,73 g de 1,3-dimetilureia (0,042 mol), 21 mL de água desionizada e 630 μ L de ácido clorídrico (HCl) 37%. Um vidro de relógio foi colocado sobre o béquer e a mistura foi aquecida até 97 °C, sob agitação. Uma vez atingida esta temperatura, o sistema permaneceu nessa condição por 2 h. Em seguida, o vidro de relógio foi removido para permitir a evaporação do líquido até a marca de 5 mL feito no béquer. Quando a solução concentrada alcançou esse nível, o sistema foi retirado do aquecimento e colocado em repouso para formação de um sólido coloidal. Após atingir a temperatura ambiente (25 °C), foram adicionados 10 mL de álcool etílico absoluto ao béquer e o sistema foi agitado até total dispersão do sólido. A mistura foi mantida em geladeira por 21 h e posteriormente filtrada para separação do sólido. O produto obtido foi lavado com 8 mL de uma solução 5% de água em etanol. A 2,4-dimetilglicolurila ($C_6H_{10}N_4O_2$, veja a figura 16) foi obtida na forma de um sólido branco com 41% de rendimento. FT-IV em pastilha de KBr: 1741 (ν C=O ureia), 1705 (ν C=O 1,3-dimetilureia), 1515 (ν OC-N 1,3-dimetilureia), 1463 (ν OC-N

ureia), 1418 (ν N-CH₃), 1286 (ν C-N), 570 (δ N-CH₃) cm⁻¹; RMN H¹ (500 MHz, DMSO-*d*₆, padrão interno hidroquinona, 23 °C): δ = 7,54 (s, 2 H, NH), 5,14 (s, 2 H, CH), 2,67 (s, 6 H, CH₃) ppm.

Figura 16. Representação da síntese da 2,4-dimetilglicolurila

Fonte: próprio autor.

2.2.4 Síntese da metil-bambus[6]urila contendo íon cloreto

A síntese do caviplexo H⁺(Cl⁻@MeBU[6]) foi realizada seguindo o procedimento descrito por nosso grupo.⁴⁵ Uma mistura de 3,5 g de 2,4-dimetilglicolurila (20,6 mmol), 0,622 g de paraformaldeído (20,6 mmol) e 3 mL de água desionizada foi mantida sob agitação magnética em um banho de água à temperatura ambiente (28 °C) até a obtenção de uma suspensão. Em seguida, foram adicionados 9 mL de HCl 37% à mistura num intervalo de tempo de 5 min. Após total dissolução do sólido, o frasco foi alocado em um isopor com água a 28 °C e mantido sob agitação durante 7 dias. A suspensão levemente amarelada obtida foi centrifugada para a separação do sólido. O produto foi lavado com 12 mL de HCl 9 mol.L⁻¹ e posteriormente alocado em dessecador contendo pastilhas de NaOH por 7 dias. O sólido seco foi lavado com 10 mL de DMSO e 200 mL de acetona para finalizar a purificação. O caviplexo H⁺(Cl⁻@MeBU[6]) (C₄₂H₆₁N₂₄O₁₂Cl, veja a figura 17) foi obtida na forma de um sólido branco com 20% de rendimento. FT-IV em pastilha de KBr: 1722 (ν C=O ureia), 1703 (ν C=O 1,3-dimetilureia), 1402 (δ C-H de -CH₃), 1260 (δ C-H de -CH₂-), 1129 (ν C-C), 793 (ν N-C-N) cm⁻¹; RMN H¹ (500 MHz, DMSO-*d*₆/CDCl₃ 1:1, padrão interno hidroquinona, 23 °C): δ = 5,35 (s, 12H, CH), 5,11 (s, 12 H, CH₂), 3,04 (s, 36 H, CH₃) ppm; RMN de ¹³C (125 MHz, DMSO-*d*₆/CDCl₃ 1:1, padrão interno hidroquinona, 23 °C): δ = 159,02 (C=O, ureia), 158,13 (C=O, 1,3-dimetilureia), 67,41 (-CH), 48,64 (-CH₂), 30, 76 (-CH₃) ppm.

Figura 17. Representação da síntese do $H^+(Cl^-@MeBU[6])$

Fonte: próprio autor.

2.2.5 Substituição do íon Cl^- por íon I^- no caviplexo $H^+(Cl^-@MeBU[6])$

A síntese do caviplexo $H^+(I^-@MeBU[6])$ foi realizada seguindo o procedimento descrito na literatura.⁴⁴ Inicialmente, 500 mg do caviplexo $H^+(Cl^-@MeBU[6])$ (0,44 mmol) foram dissolvidos em uma mistura de 12,5 mL de clorofórmio e 12,5 mL de metanol. Em seguida, 61 μ L de ácido iodídrico (HI) 55% foram adicionados à mistura, sob agitação, até obtenção de uma solução amarela. O líquido foi evaporado sob pressão reduzida e o sólido foi lavado com 5 mL de acetona, 5 mL de água e mais 5 mL de acetona. O caviplexo $H^+(I^-@MeBU[6])$ ($C_{42}H_{61}N_{24}O_{12}I$, veja a figura 18) foi obtido na forma de um sólido amarelo pálido com rendimento de 90%. FT-IV em pastilha de KBr: 1717 (ν C=O ureia), 1696 (ν C=O 1,3-dimetilureia), 1401 (δ C-H de $-CH_3$), 1265 (δ C-H de $-CH_2-$), 1127 (ν C-C), 792 (ν N-C-N) cm^{-1} ; RMN H^1 (500 MHz, $CD_3OD/CDCl_3$ 2:1, padrão interno hidroquinona, 23 $^{\circ}C$): δ = 5,58 (s, 12H, CH), 5,09 (s, 12 H, CH_2), 3,17 (s, 36 H, CH_3) ppm.

Figura 18. Representação da síntese do $H^+(I^-@MeBU[6])$

Fonte: próprio autor.

2.2.6 Remoção do íon iodeto do caviplexo $H^+(I^-@MeBU[6])$

A síntese da MeBU[6] livre de ânion foi realizada seguindo procedimento descrito na literatura.⁴⁴ Para o esvaziamento do caviplexo $H^+(I^-@MeBU[6])$, 250 mg do caviplexo $H^+(I^-@MeBU[6])$ (0,20 mmol) foram dissolvidos em 75 mL de uma mistura de diclorometano e metanol 1:1 (v/v). O sistema foi colocado em banho de água a 20 °C e 62,5 µL de peróxido de hidrogênio 30% foram adicionados à mistura, sob agitação. A mistura permaneceu por 1 h nessas condições e, em seguida, foi levemente aquecida sob refluxo por 5 min com o auxílio de uma manta a 40 °C. Posteriormente, os solventes foram evaporados sob pressão reduzida e o precipitado lavado com 25 mL de uma mistura 1:1 (mol/mol), de diclorometano/metanol e 10 mL de acetona. A MeBU[6] livre de ânion ($C_{42}H_{60}N_{24}O_{12}$, veja a figura 19) foi obtida na forma de um sólido branco com rendimento de 90%. FT-IV em pastilha de KBr: 1721 (ν C=O ureia), 1701 (ν C=O 1,3-dimetilureia), 1402 (δ C-H de $-CH_3$), 1263 (δ C-H de $-CH_2-$), 1124 (ν C-C), 795 (ν N-C-N) cm^{-1} ; RMN H^1 (500 MHz, $CD_3OD/CDCl_3$ 1:1, padrão interno hidroquinona e TBABr para solubilizar o macrociclo, 23 °C): δ = 5,46 (s, 12H, CH), 5,14 (s, 12 H, CH_2), 3,12 (s, 36 H, CH_3) ppm; RMN de ^{13}C (125 MHz, $DMSO-d_6/CDCl_3$ 1:1, padrão interno hidroquinona, 23 °C): δ = 160,10 (C=O, ureia), 158,96 (C=O, 1,3-dimetilureia), 68,59 ($-CH$) e 30,75 ($-CH_3$) ppm.

Figura 19. Representação da síntese da MeBU[6] sem ânion

Fonte: próprio autor.

2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A MeBU[6] é obtida a partir de reações de condensação envolvendo os reagentes de partida ureia, glioxal, 1,3-dimetilureia e formaldeído. Basicamente, a ureia e glioxal reagem em meio básico para produzir a 4,5-di-hidróxi-imidazolidin-2-ona,⁶² que posteriormente é convertida no precursor 2,4-dimetilglicolurila pela reação com 1,3-dimetilureia em meio ácido (veja a figura 20).^[1] Como apresentado anteriormente, a 2,4-dimetilglicolurila reage com paraformaldeído em meio ácido (HCl) para fornecer o caviplexo $H^+(Cl^-@MeBU[6])$,⁴⁵ que pode ser esvaziado pela troca do íon cloreto por íon iodeto e posterior oxidação a iodo.⁴⁴

Figura 20. Esquema de síntese para a produção da (a) 4,5-di-hidróxi-imidazolidin-2-ona e (b) 2,4-dimetilglicolurila

Fonte: imagem adaptada da referência 62

A MeBU[6] possui simetria consideravelmente elevada (grupo de ponto D_{3d}) e, por conta disso, apresenta um espectro de infravermelho relativamente simples. A figura 21 contém os espectros vibracionais do caviplexo $H^+(Cl^-@MeBU[6])$ e da MeBU[6] e, como pode ser observado, os espectros dessas duas espécies são bem parecidos. As bandas intensas em 1722 e 1703 cm^{-1} são atribuídas respectivamente aos estiramentos simétricos das carboxilas dos fragmentos ureia e 1,3-dimetilureia do macrociclo, enquanto as bandas em 1451 cm^{-1} e 793 cm^{-1} são atribuídas respectivamente a deformação simétrica H-C-H da ponte metilênica no plano e ao estiramento simétrico da ligação N-C-N que envolve o carbono da ponte metilênica e o nitrogênio de duas moléculas de 2,4-dimetilglicolurila. A tabela 4 apresenta os outros modos vibracionais da MeBU[6].^{42,43,45}

[1] Os espectros de infravermelho e RMN dos precursores são apresentados na seção Apêndice (A1-A6) desta tese.

Figura 21. Espectro vibracional do caviplexo $\text{H}^+(\text{Cl}^-@ \text{MeBU}[6])$ (a) e da $\text{MeBU}[6]$ sem ânion (b) em pastilha KBr

Fonte: próprio autor.

Tabela 4. Principais bandas no espectro de infravermelho da $\text{MeBU}[6]$ e os respectivos modos vibracionais^{42,43,45}

Número de onda (cm^{-1})	Modo vibracional
1721	Estiramento da ligação C=O da ureia
1701	Estiramento da ligação C=O da 1,3-dimetilureia
1508	Deformação simétrica H-C-H ($-\text{CH}_3$) no plano
1451	Deformação simétrica H-C-H ($-\text{CH}_2$) no plano
1406	Deformação simétrica H-C-H ($-\text{CH}_3$) fora do plano
1260, 1210	Estiramento da ligação C-N do grupamento imidazolidin-2-ona
1039, 984, 908	Estiramento da ligação C-C do grupamento imidazolidin-2-ona
793	Estiramento da ligação C-N da ponte metilênica

Fonte: próprio autor.

O espectro de RMN de ^1H do caviplexo $\text{H}^+(\text{Cl}^- @ \text{MeBU}[6])$ contém apenas três singletos, sendo essa outra consequência da simetria relativamente elevada do macrociclo. Os sinais observados em 5,35, 5,11 e 3,04 ppm são atribuídos, respectivamente, aos hidrogênios metínicos ($-\text{CH}$), metilênicos ($-\text{CH}_2$) e metílicos ($-\text{CH}_3$) da MeBU[6] (veja a figura 22).^{42,43,45} Os hidrogênios metínicos e metilênicos necessitam de um campo magnético menor para produzir ressonância que os hidrogênios metílicos, uma vez que eles se encontram próximos à dois grupamentos amida e estão mais desblindados. É importante ressaltar que os hidrogênios metínicos apresentam o maior valor de deslocamento químicos justamente porque estão no interior do macrociclo e interagem mais fortemente com os ânions incluídos.

Figura 22. Espectro de RMN de ^1H do caviplexo $\text{H}^+(\text{Cl}^- @ \text{MeBU}[6])$ em $\text{DMSO } d_6/\text{CDCl}_3$ 1:1 mol/mol (a 23 °C, padrão interno hidroquinona). Asteriscos: clorofórmio (8,06 ppm) e DMSO (2,51 ppm). Massa de hidroquinona utilizada: 1,0 mg; massa de $\text{H}^+(\text{Cl}^- @ \text{MeBU}[6])$ utilizada: 10,3 mg

Fonte: próprio autor.

A hidroquinona foi utilizada nas análises como padrão interno para cálculo da pureza das amostras, conforme apresentado anteriormente na equação 5. Sendo as massas molares do

caviplexo $\text{H}^+(\text{Cl}^- @ \text{MeBU}[6])$ e da hidroquinona respectivamente iguais a 1128 e 110 g mol^{-1} , o número de hidrogênios do anel aromático da hidroquinona igual a 4 e o número de hidrogênios metínicos da MeBU[6] igual a 12, a pureza da amostra $\text{H}^+(\text{Cl}^- @ \text{MeBU}[6])$, calculada utilizando a equação 5 em função do sinal em 5,35 ppm, foi de 97%.

Para obtenção do espectro de RMN de ^1H da MeBU[6] na mistura de $\text{CD}_3\text{OD}/\text{CDCl}_3$ 1:1 (mol/mol) foi necessário adicionar o sal brometo de tetrabutilamônio (TBABr), uma vez que o macrociclo vazio é pouco solúvel nesse meio. Os sinais observados em 5,46, 5,14 e 3,12 ppm foram atribuídos, respectivamente, aos hidrogênios metínicos ($-\text{CH}$), metilênicos ($-\text{CH}_2$) e metílicos ($-\text{CH}_3$) da MeBU[6] (veja a figura 23). A ausência dos sinais atribuídos ao $\text{H}^+(\text{Cl}^- @ \text{MeBU}[6])$ prova que o macrociclo foi esvaziado antes da análise, uma vez que a proximidade das constantes de associação da MeBU[6] íons Cl^- e Br^- ocasionaria aparição de mais sinais no espectro de RMN de ^1H .

Figura 23. Espectro de RMN de ^1H do $\text{TBA}^+(\text{Br}^- @ \text{MeBU}[6])$ em $\text{CD}_3\text{OD}/\text{CDCl}_3$ 1:1 mol/mol (a 23 °C, padrão interno hidroquinona). Asteriscos: clorofórmio (7,60 ppm), água (4,65 ppm) e metanol (3,22 ppm). Massa de hidroquinona utilizada: 1,0 mg; massa de MeBU[6] utilizada: 9,8 mg

Fonte: próprio autor.

Sendo as massas molares da MeBU[6] livre de ânion e da hidroquinona respectivamente iguais a 1093 e 110 g mol⁻¹, o número de hidrogênios do anel aromático da hidroquinona igual a 4 e o número de hidrogênios metínicos da MeBU[6] igual a 12, a pureza da MeBU[6], calculada utilizando a equação 5 em função do sinal em 5,46 ppm, foi de 96%.

Análises de RMN de ¹³C também foram efetuadas com a MeBU[6] e seu caviplexo. Como pode ser observado na figura 24, o espectro de RMN de ¹³C do caviplexo na mistura de DMSO d₆/CDCl₃ 1:1 (mol/mol) contém sinais em 159,0, 158,1, 67,4, 48,6 e 30,7 ppm, atribuídos respectivamente aos carbonos do fragmento ureia (C=O), fragmento 1,3-dimetilureia (C=O), metínico (-CH), metilênico (-CH₂) e metílicos (-CH₃). Como já era previsto, os carbonos de carboxilas se encontram muito mais desblindados que os demais, uma vez que estão ligados à dois átomos de nitrogênio e um de oxigênio.

Figura 24. Espectro de RMN de ¹³C do caviplexo H⁺(Cl⁻@MeBU[6]) em DMSO d₆/CDCl₃ 1:1 mol/mol (a 23 °C, padrão interno hidroquinona). Asteriscos: DMSO (39,6 ppm) e clorofórmio (78,1 ppm)

Fonte: próprio autor.

O espectro de RMN de ^{13}C da MeBU[6] na presença de TBABr em $\text{CD}_3\text{OD}/\text{CDCl}_3$ 1:1 (mol/mol) contém os sinais do $\text{TBA}^+(\text{Br}^- @ \text{MeBU}[6])$ em 160,1, 158,9, 68,5 e 30,7 ppm, atribuídos respectivamente aos carbonos do fragmento ureia ($\text{C}=\text{O}$), fragmento 1,3-dimetilureia ($\text{C}=\text{O}$), metínico ($-\text{CH}$) e metílicos ($-\text{CH}_3$). Como o carbono do solvente CD_3OD apresenta deslocamento químico em 48,9 ppm, este acaba mascarando o sinal do carbono metilênico ($-\text{CH}_2$) com deslocamento químico próximo de 48 ppm (veja a figura 25).

Figura 25. Espectro de RMN de ^1H do $\text{TBA}^+(\text{Br}^- @ \text{MeBU}[6])$ em $\text{CD}_3\text{OD}/\text{CDCl}_3$ 1:1 mol/mol (a 23 °C, padrão interno hidroquinona). Asteriscos: clorofórmio (78,2 ppm) e metanol (48,9 ppm)

Fonte: próprio autor.

A evaporação lenta do solvente de uma solução contendo o cavipléxo $\text{H}^+(\text{Cl}^- @ \text{MeBU}[6])$ em DMF levou à formação de cristais adequados para análises de difração de raios-X. A série de padrões de difração obtida nos forneceu a posição relativa dos átomos e das moléculas no cristal. Como pode ser observado na figura 26, a MeBU[6] contém uma molécula

de água em sua cavidade e duas moléculas de DMF nos portais. Esse resultado mostra que o íon cloreto, inicialmente presente no interior do macrociclo, foi substituído por uma molécula de água, proveniente da própria MeBU[6] hidratada. Como evaporação do DMF é lenta (ponto de ebulição = 153 °C), a substituição de íons cloreto por moléculas de água vai acontecendo gradativamente. Vale lembrar que o macrociclo sem íon cloreto é muito pouco solúvel na maioria dos solventes, o que favorece a precipitação da MeBU[6].

Figura 26. Estrutura da MeBU[6] em uma única cor para destacar as moléculas de água e DMF. As esferas vermelha, branca, azul e laranja representam respectivamente átomos de oxigênio, hidrogênio, nitrogênio e carbono

Fonte: próprio autor.

De acordo com os parâmetros cristalográficos presentes na tabela 5, os cristais de MeBU[6] se encontram em sistema cristalino monoclinico (arestas $a \neq b \neq c$ e ângulos $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma \neq 90^\circ$) com um volume de célula unitária igual a 3161,08 Å³. O grupo espacial P2₁/n indica que o cristal se enquadra na classificação de retículo primitivo de Bravais (não há pontos reticulares nas faces) e pertence ao grupo de ponto 2₁/n, equivalente ao grupo C_{2h} (representação de Schoenflies) que contém os elementos identidade (E), rotação de 180 ° em torno do eixo principal (C₂), centro de inversão (i) e plano de reflexão horizontal (σ_h).⁶³

O parâmetro cristalográfico Z indica que há quatro moléculas distintas na célula unitária. A fórmula empírica obtida foi C_{25,4}H_{41,5}N₁₃O₈, enquanto a fórmula molecular do macrociclo isolado é C₄₂H₆₀N₂₄O₁₂. Considerando os números inteiros 25 e 41, o dobro da fórmula empírica

obtida é $C_{50}H_{82}N_{26}O_{16}$, fórmula condizente com uma molécula de água (H_2O), duas moléculas de DMF ($2 \times C_3H_7ON$), uma molécula de MeBU[6] ($C_{42}H_{60}N_{24}O_{12}$) e uma molécula de éter etílico (C_2H_6O , solvente no qual o cristal foi mantido), que foi observada na forma de uma pequena densidade eletrônica entre os macrociclos. Se considerássemos os números 25,4 e 41,5, teríamos um átomo de hidrogênio e de carbono a mais no cristal. No entanto, não conseguimos propor uma combinação de átomos e moléculas condizente com esse valor.

Tabela 5. Parâmetros cristalográficos da MeBU[6]

Parâmetro	
Fórmula empírica	$C_{25,4}H_{41,5}N_{13}O_8$
Massa ($g\ mol^{-1}$)	657,01
Temperatura de análise (K)	150
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/n$
a (Å)	12,6183
b (Å)	17,4827
c (Å)	14,6846
α (°)	90
β (°)	102,6272
γ (°)	90
Volume da célula (Å ³)	3161,08
Radiação	$CuK\alpha$ ($\lambda = 1,54184$)
Z	4
Densidade ($g\ mL^{-1}$)	1,381
Faixa de 2θ (°)	8,382 até 147,114
Reflexões coletadas	20142
Tamanho do cristal (mm ³)	0,2 mm x 0,16 mm x 0,1 mm

Fonte: próprio autor

2.4 CONCLUSÕES PARCIAIS

A partir dos resultados de espectroscopia vibracional, de RMN de 1H e RMN de ^{13}C e também de difratometria de raios-X de monocristal, confirmamos a obtenção do macrociclo MeBU[6]. Concluídas as etapas de síntese e caracterização, o próximo passo foi avaliar a capacidade da MeBU[6] e seu caviplexo $H^+(Cl^-@MeBU[6])$ de capturar os halogênios.

CAPÍTULO 3: Síntese e caracterização dos compostos de inclusão de metil- bambose[6]urila e halogênios

3.1 APRESENTAÇÃO

Os elementos flúor, cloro, bromo, iodo e astato constituem a família dos halogênios, grupo 17 da tabela periódica. Esses elementos podem se combinar uns com os outros para formar moléculas diatômicas homonucleares, como Br_2 e I_2 , ou heteronucleares (interhalogênios), como o IBr , ICl , BrCl , por exemplo.⁶⁴ Os halogênios moleculares (X_2) são encontrados em diferentes estados físicos a temperatura ambiente (25 °C), como pode ser observado na tabela 6. Apesar da maioria dos halogênios estar em sua forma condensada a 25 °C, estes se encontram em equilíbrio físico com seus vapores (veja a figura 27), como acontece com o bromo e iodo por exemplo.^{64,65}

Tabela 6. Pontos de fusão e ebulição de alguns halogênios ⁶⁴			
Halogênio	Estado físico (a 25°C)	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)
Cl_2	Gás	-101,0	-34,0
Br_2	Líquido	-7,2	59,5
I_2	Sólido	114,1	185,2
IBr	Sólido	42,0	116

Fonte: referência 64

Figura 27. Frascos contendo cloro (esquerda), bromo (centro) e iodo (direita)

Fonte: imagem retirada do endereço eletrônico <https://en.wikipedia.org/wiki/Halogen>. Acesso em 03/03/2020.

Os halogênios moleculares apresentam potencial padrão de redução relativamente altos, sendo os valores para o flúor, cloro e bromo respectivamente iguais a 2,87, 1,35 e 1,07 V (vs SHE).⁶⁴ O fato dos halogênios apresentarem elevada eletronegatividade e as espécies X_2 se comportarem como bons agentes oxidantes permite que os elementos do grupo 17 formem compostos com praticamente todos os elementos da tabela periódica. A vasta aplicação dos halogênios em síntese, por exemplo, só é possível por conta de sua reatividade.^{54,64-66}

Além de constituírem sais, ácidos, óxidos e compostos orgânicos halogenados, os halogênios também formam complexos do tipo ácido-base de Lewis, constituídos por haletos e halogênios moleculares. Nesses complexos, os haletos X^- ($X = F, Cl, Br, I$) doam seus pares de elétrons dos orbitais HOMO para os orbitais LUMO dos halogênios X_2 e formam as espécies polihaleto.⁶⁴ A reação dos haletos com halogênios pode ser representada pela equação 6.

Partindo desses blocos de construção, uma grande variedade de polihaleto pode ser obtida.^{67,68} A figura 28 apresenta alguns exemplos de polihaleto e mostra que os comprimentos de ligação do par haleto-halogênio são próximos dos comprimentos de ligação X-X dos halogênios. Estes valores de comprimento de ligação nos permitem concluir que as ligações haleto-halogênio podem ser tão fortes quanto as ligações X-X presentes nos halogênios diatômicos.

Figura 28. Representação de alguns polihaleto, destacando os halogênios (esferas conectadas por traço cheio) e haletos (esferas). As distâncias médias de ligação e disposição espacial apresentadas são provenientes dos dados de difração de raios-X presentes na literatura.^{67,68} As esferas verde, vermelha e violeta representam, respectivamente, os átomos cloro, bromo e iodo

Fonte: próprio autor

Dentre os polihaleto, os trihaletos são os íons mais simples que podem ser formados. Os trihaletos podem ser formados por um único tipo de halogênio (X_3^- , $X = F, Cl, Br, I$) ou por dois, como no caso dos trihaletos mistos (X_2Y^- , onde $X, Y = F, Cl, Br, I$ e $X \neq Y$). Esse último grupo dos trihaletos é particularmente instável, principalmente por conta da diferença de

eletronegatividade existente entre os halogênios, mas existem vários relatos sobre a formação desses compostos presentes na literatura.^{64,68–71}

Com relação à aplicação, os trihaletos são utilizados como condutores de carga moleculares⁷² e componente de células solares sensibilizadas por corante,⁷³ por exemplo. Em condutores de carga moleculares, os trihaletos agem como contra-íons de cátions radicais de espécies doadoras de elétrons, tais como o bis(etilenoditio)tetratíafulvaleno, e facilitam o transporte de carga ao longo da estrutura sólida (veja a figura 29).⁷² Já em células solares sensibilizadas por corante, os trihaletos são utilizados como eletrólitos redox, uma vez que permitem a condução de corrente, apresentam potenciais redox relativamente baixos e regeneram com facilidade o corante da célula solar.

Figura 29. Visão lateral (a) e de cima (b) de um cristal de bis(etilenoditio)tetratíafulvaleno contendo íons triiodeto como contra-íons. As esferas violeta, amarela, preta e rosa representam, respectivamente, átomos de iodo, enxofre, carbono e hidrogênio

Fonte: imagem retirada da referência 72.

Como apresentado na introdução geral dessa tese, estudos preliminares em nosso grupo mostraram que a MeBU[6] e seu caviplexo $H^+(Cl^-@MeBU[6])$ são capazes de capturar vapores de halogênios.⁴³ No entanto, o caviplexo supracitado é capaz de capturar maiores quantidades dos gases iodo, bromo e brometo de iodo. Sendo assim, sintetizamos e caracterizamos compostos de $H^+(Cl^-@MeBU[6])$ com halogênios e também os utilizamos fonte de halogênio. Além disso, um estudo mais aprofundado foi realizado para entender qual a natureza das interações existentes nos sistemas de halogênios com $H^+(Cl^-@MeBU[6])$.

3.2 PROCEDIMENTOS ESPECÍFICOS

3.2.1 Captura de gases de halogênions pela metil-bambus[6]urila

Para avaliar qual a influência da massa de macrociclo sobre a captura de gases de halogênios, 10, 20, 30 e 40 mg de $\text{H}^+(\text{Cl}^- @ \text{MeBU}[6]).4\text{H}_2\text{O}$ foram adicionadas em pequenos béqueres e estes foram alojados em frascos contendo 1 g de bromo, iodo ou brometo de iodo. Os sólidos, inicialmente brancos, ficaram em contato com os vapores dos compostos supracitados por 1 dia, a 27 °C. Em seguida, os béqueres contendo os sólidos foram expostos ao ar por 1 h para remoção do excesso de gases (a 27 °C) e posteriormente pesados.

O efeito do tempo sobre a quantidade adsorvida de gases de halogênios também foi avaliado. Para isso, 40 mg de $\text{H}^+(\text{Cl}^- @ \text{MeBU}[6]).4\text{H}_2\text{O}$ (35 μmol) foram adicionados em pequenos béqueres (5 mL) e estes foram alojados em frascos contendo 1 g de bromo, iodo ou brometo de iodo. Os béqueres contendo o $\text{H}^+(\text{Cl}^- @ \text{MeBU}[6]).4\text{H}_2\text{O}$ foram expostos aos gases de halogênios por 5 dias (a 27 °C). Pesagens foram efetuadas com os sólidos em períodos de 1 dia para acompanhar as variações de massa em função do tempo. Os mesmos procedimentos de captura foram realizados com o mesmo número de mol de $\text{MeBU}[6].4\text{H}_2\text{O}$ livre de ânion para fins de comparação.

3.2.2 Dessorção de gases de halogênios capturados pela metil-bambus[6]urila

Para os ensaios de dessorção, 40 mg de $\text{H}^+(\text{Cl}^- @ \text{MeBU}[6]).4\text{H}_2\text{O}$ (35 μmol) foram adicionados em pequenos béqueres (5 mL) e estes foram alojados em frascos contendo 1 g de bromo, iodo ou brometo de iodo, onde permaneceram por 1 dia (a 27 °C). Após esse intervalo, os béqueres foram expostos ao ar para remoção do excesso de gases e posteriormente pesados. Os sólidos foram pesados novamente de 1 em 1 dia até completados 5 dias. Um procedimento similar foi realizado com a $\text{MeBU}[6].4\text{H}_2\text{O}$ (35 μmol).

3.2.3 Cálculos computacionais

As estruturas de menor energia e os espectros Raman dos compostos de $\text{Cl}^- @ \text{MeBU}[6]$ com os halogênios foram obtidos utilizando a Teoria do Funcional de Densidade (DFT), adotando o funcional espacialmente dependente da densidade eletrônica BP86 e o conjunto de bases def2-SVP para representar as funções de onda.^{74–76}

3.2.4 Síntese de compostos de halogênios com MeBU[6] contendo íon cloreto

Para a síntese dos caviplexos de MeBU[6] com halogênios, 40 mg de $\text{H}^+(\text{Cl}^- @ \text{MeBU}[6]).4\text{H}_2\text{O}$ (35 μmol) foram adicionados em pequenos béqueres e estes foram alojados em frascos contendo 1 g de bromo, iodo ou brometo de iodo, onde permaneceram por 7 dias (a 27 °C). Após esse intervalo, os béqueres foram expostos ao ar durante 1 h para remoção do excesso de gases e fornecer os compostos de $\text{H}^+(\text{Cl}^- @ \text{MeBU}[6])$ com halogênios (veja a figura 30). FT-Raman dos produtos: $\text{H}^+(\text{I}_2\text{Cl}^- @ \text{MeBU}[6])$, ($\nu \text{I-I}$) 147 cm^{-1} ; $\text{H}^+(\text{Br}_2\text{Cl}^- @ \text{MeBU}[6])$, ($\nu \text{Br-Br}$) 168 cm^{-1} ; $\text{H}^+(\text{BrICl}^- @ \text{MeBU}[6])$, ($\nu \text{Br-I}$) 157 e ($\nu \text{Cl-I}$) 239 cm^{-1} .

Figura 30. Produtos obtidos após exposição do $\text{H}^+(\text{Cl}^- @ \text{MeBU}[6])$ aos halogênios

Fonte: próprio autor

3.2.5 Titulação por UV-Vis

As titulações espectrofotométricas na região do UV-Vis (a 27 °C) foram efetuada adicionando volumes fixos de 10 μL de solução 28 mmol L^{-1} de $\text{H}^+(\text{Cl}^- @ \text{MeBU}[6]).4\text{H}_2\text{O}$ em mistura de $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CHCl}_3$ (1:1 em mol) em 3 mL de soluções de bromo (3 mmol L^{-1}), iodo (0,55 mmol L^{-1}) e brometo de iodo (0,52 mmol L^{-1}). A cada adição do caviplexo foi efetuada uma varredura de 300 – 700 nm para acompanhar a reação. Um procedimento similar foi realizado com uma suspensão de $\text{MeBU}[6].4\text{H}_2\text{O}$ (0,3 mg em 10 μL) para fins de comparação.

3.2.6 Determinação das constantes de associação

As constantes de associação do $\text{H}^+(\text{Cl}^- @ \text{MeBU}[6]).4\text{H}_2\text{O}$ com os halogênios foram obtidas por titulação de RMN de ^1H , a 23 °C. Para isso, alíquotas de 1 mL de solução 5 mmol

L^{-1} de $H^+(Cl^-@MeBU[6]).4H_2O$ em mistura de $CH_3OH/CHCl_3$ (1:1 em mol) foram titulados com soluções com concentração de $250\text{ mmol } L^{-1}$ de iodo, bromo ou brometo de iodo em mistura de $CH_3OH/CHCl_3$ (1:1 em mol), sendo as adições fixas de $20\text{ }\mu\text{L}$.

3.2.7 Cálculo da porcentagem de produtos por cromatografia

Os produtos reacionais das reações com halogênios tiveram suas porcentagens de (P) calculadas por meio da equação 7

$$P(\%) = \frac{A_p}{A_t} \quad (7)$$

em que A_p é a área do pico associado ao produto e A_t é a soma das áreas de todos os picos presentes no cromatograma.⁷⁷

3.2.8 Acetilação do ciclohexanol catalisada por iodo

O procedimento realizado foi uma adaptação do presente na literatura,⁷⁸ sendo utilizadas menores quantidades de reagentes. Em um frasco, foram adicionados $104\text{ }\mu\text{L}$ (1 mmol) de ciclohexanol, $99\text{ }\mu\text{L}$ ($1,05\text{ mmol}$) de anidrido acético e 2 mg de iodo sólido ($0,008\text{ mmol}$). A mistura permaneceu sob agitação magnética por 4 h , a $28\text{ }^\circ\text{C}$. Após esse intervalo, 20 mL de éter etílico foram adicionados para diluição do produto e o iodo residual foi reduzido por lavagem com 5 mL de solução de tiosulfato de sódio 20% m/m. A fase orgânica foi então lavada com soluções saturadas de bicarbonato de sódio ($2 \times 5\text{ mL}$) e cloreto de sódio ($2 \times 5\text{ mL}$), seca com sulfato de sódio anidro e concentrada para fornecer o produto acetato de ciclohexila (veja a figura 31). Principais razões m/z (EI-MS): $127,1$ (calc. $127,2$), $82,1$ (calc. $82,1$) e $67,0$ (calc. $67,1$).

Figura 31. Representação da síntese do acetato de ciclohexila

Fonte: próprio autor.

3.2.9 Acetilação do ciclohexanol catalisada por composto de iodo com MeBU[6] contendo íon cloreto

Similar ao procedimento 3.2.8, mas utilizando 104 μL (1 mmol) de ciclohexanol, 99 μL (1,05 mmol) de anidrido acético e 10 mg de $\text{H}^+(\text{I}_2\text{Cl}^-@\text{MeBU}[6])\cdot 0,5\text{I}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (equivalente a 0,009 mmol de iodo). Após 4 h, 10 mL de éter etílico foram adicionados ao frasco para solubilização do produto e a mistura foi filtrada para separação do sólido, que após ser lavado com éter etílico e solução de tiosulfato de sódio 20% m/m resultou em 6 mg de MeBU[6]. Ao filtrado contendo o produto foram adicionados mais 10 mL de éter etílico. Após as etapas de lavagem e secagem, o acetato de ciclohexila foi obtido.

3.2.10 Acetalização do benzaldeído catalisada por iodo

O procedimento utilizado foi uma adaptação do presente na literatura,⁷⁸ sendo utilizadas menores quantidades de reagentes. Uma mistura de 102 μL de benzaldeído (1 mmol), 2 mg de iodo (0,008 mmol) e 4 mL de metanol foi agitada por 6 h, a 28 °C. Após esse intervalo, 20 mL de éter etílico foram adicionados à mistura para diluição do produto. A fase orgânica obtida foi lavada com solução saturada de bicarbonato de sódio (2 x 5 mL), seca com sulfato de sódio anidro e concentrada sob pressão reduzida para fornecer o produto benzaldeído dimetilacetal (veja a figura 32). Principais razões m/z (EI-MS): 152,1 (calc. 152,2), 121,1 (calc. 121,1) e 77,0 (calc. 77,1).

Figura 32. Representação da síntese do benzaldeído dimetilacetal

Fonte: próprio autor.

3.2.11 Acetalização do benzaldeído catalisada por composto de iodo com MeBU[6] contendo íon cloreto

Similar ao procedimento 3.2.10, mas utilizando 102 μL de benzaldeído (1 mmol), 10 mg $\text{H}^+(\text{I}_2\text{Cl}^-@\text{MeBU}[6])\cdot 0,5\text{I}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (equivalente a 0,009 mmol de iodo) e 4 mL de metanol. Após as 6 h, 10 mL de éter etílico foram adicionados a mistura e esta foi filtrada para separação do

sólido, que após lavagem com éter etílico e solução de tiosulfato de sódio 20% m/m forneceu 6 mg de MeBU[6]. Em seguida, 10 mL de éter etílico foram adicionados ao filtrado contendo o produto. Após as etapas de lavagem, secagem e remoção do solvente, o benzaldeído dimetilacetal foi obtido.

3.2.12 Bromação do fenol

O procedimento utilizado foi uma adaptação do presente na literatura,⁷⁹ sendo utilizadas menores quantidades de reagentes. Inicialmente, 500 mg de bromo líquido foram adicionados em 5 mL de água, sob agitação magnética, para o preparo da água de bromo. Em outro frasco, 10 mg de fenol (0,11 mmol) foram dissolvidos em 1 mL de água e o sistema foi mantido sob agitação. A água de bromo foi adicionada lentamente (de 100 em 100 µL) à solução de fenol, sendo possível acompanhar a formação de um sólido branco. As adições continuaram até o sobrenadante adquirir uma cor amarela pálida (de 1,5 a 2,0 mL). A mistura permaneceu sob agitação por 10 min, foi centrifugada e o sólido lavado com água destilada (2 x 1 mL). O precipitado foi dissolvido em 3 mL de éter etílico e a solução obtida foi seca em sulfato de sódio anidro. Após, o solvente foi removido por rota-evaporação para fornecer o produto 2,4,6-tribromofenol (veja a figura 33). Principais razões m/z (EI-MS): 331,8 (⁸¹Br, calc. 331,8), 329,8 (⁷⁹Br, calc. 329,8), 250,0 (⁷⁹Br, calc. 249,8), 222,0 (⁸¹Br, calc. 221,9) 143,0 (⁸¹Br, calc. 142,9), 141,0 (⁷⁹Br, calc. 140,9).

Fonte: próprio autor.

3.2.13 Bromação do fenol utilizando o composto de bromo com MeBU[6] contendo íon cloreto

Similar ao procedimento 3.2.12, mas utilizando 128 mg de $\text{H}^+(\text{Br}_2\text{Cl}^- @ \text{MeBU}[6]) \cdot 6\text{Br}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (equivalente a 0,38 mmol de bromo) suspensos em 2 mL de água. A suspensão foi adicionada lentamente em porções de 100 μL ao frasco contendo 10 mg de fenol

(0,11 mmol) em 1 mL de água, sob agitação. Após a adição do caviplexo, a mistura permaneceu sob agitação por 10 min e posteriormente foi filtrada. O sólido contendo o produto e MeBU[6] foi lavado com água destilada (2 x 1 mL) para dissolução do fenol residual. Em seguida, foram adicionados 10 mL de éter etílico ao sólido para extração do produto e a mistura foi filtrada para separação do sólido, que após lavagem com éter etílico e solução de tiosulfato de sódio 20% m/m forneceu 60 mg de MeBU[6]. Após a lavagem, secagem e remoção do solvente do filtrado contendo o produto, o 2,4,6-tribromofenol foi obtido.

3.2.14 Bromação do ciclohexeno

O procedimento utilizado foi uma adaptação do presente na literatura,⁸⁰ sendo o tetracloreto de carbono substituído por diclorometano e o metanol não utilizado. Inicialmente, 10 µL de ciclohexeno (0,10 mmol) foram adicionados em 1 mL de diclorometano. Em seguida, foram adicionados 100 µL de solução de bromo 160 mg/mL (0,10 mmol) à solução de ciclohexeno e o sistema permaneceu sob agitação magnética por 1 h. Após esse intervalo, foram adicionados mais 10 mL de diclorometano e a solução obtida foi lavada com 1 mL de tiosulfato de sódio 20% m/m e 1 mL de água. A fase orgânica foi seca em sulfato de sódio anidro e o solvente removido por evaporação para fornecer o produto trans-1,2-dibromociclohexano (veja a figura 34). Principais razões m/z (EI-MS): 241,9 (⁸¹Br, calc. 241,9), 239,9 (⁷⁹Br, calc. 239,9), 163,2 (⁸¹Br, calc. 163,1), 161,1 (⁷⁹Br, calc. 161,1) e 81,2 (calc. 81,1).

Figura 34. Representação da síntese do trans-1,2-dibromociclohexano

Fonte: próprio autor.

3.2.15 Bromação do ciclohexeno utilizando o composto de bromo com MeBU[6] contendo íon cloreto

Similar ao procedimento 3.2.14, mas utilizando 45 mg de $H^+(Br_2Cl^- @MeBU[6]) \cdot 6Br_2 \cdot 4H_2O$ (equivalente a 0,13 mmol de bromo) suspensos em 1 mL de diclorometano. À suspensão foram adicionados 10 µL de ciclohexeno (0,1 mmol) e o sistema permaneceu sob agitação magnética por 1 h. Posteriormente, foram adicionados 10 mL de diclorometano a mistura e esta foi filtrada para separação do sólido, que após ser lavado com

éter etílico e solução de tiosulfato de sódio 20% m/m forneceu 20 mg de MeBU[6]. No caso do sobrenadante (solução contendo diclorometano), o produto o trans-1,2-dibromociclohexano foi obtido após as etapas de secagem e remoção do solvente.

3.2.16 Halogenação do ciclohexeno com brometo de iodo

O procedimento utilizado foi uma adaptação dos presentes na literatura,^{80,81} sendo que o tetracloreto de carbono foi substituído por diclorometano, o bromo por brometo de iodo e não foi utilizado metanol. Inicialmente, 10 μ L de ciclohexeno (0,10 mmol) foram adicionados em 1 mL de diclorometano. Em seguida, foram adicionados 100 μ L de solução de brometo de iodo 207 mg/mL (0,10 mmol) à solução de ciclohexeno e o sistema permaneceu sob agitação magnética por 1 h. Após esse intervalo, 10 mL de diclorometano foram adicionados à solução e essa foi lavada com 1 mL de tiosulfato de sódio 20% m/m e 2 mL de água. Após a lavagem, a fase orgânica foi seca em sulfato de sódio anidro e o solvente removido por rota-evaporação para fornecer o produto (E)-1-bromo-2-iodociclohexano (veja a figura 35). Principais razões m/z (EI-MS): 289,8 (⁸¹Br, calc. 289,9), 287,7 (⁷⁹Br, calc. 287,9), 208,9 (calc. 209,0), 162,8 (⁸¹Br, calc. 163,0), 160,8 (⁷⁹Br, calc. 161,0) e 81,3 (calc. 81,1).

Figura 35. Representação da síntese do (E)-1-bromo-2-iodociclohexano

Fonte: próprio autor.

3.2.17 Halogenação do ciclohexeno utilizando o composto de brometo de iodo com MeBU[6] contendo íon cloreto

Similar ao procedimento 3.2.16, mas utilizando 58 mg de $\text{H}^+(\text{BrICl}^- @ \text{MeBU}[6]) \cdot 4\text{IBr} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (equivalente a 0,13 mmol de brometo de iodo) suspensos em 1 mL de diclorometano. À suspensão foram adicionados 10 μ L de ciclohexeno (0,1 mmol) e o sistema permaneceu sob agitação magnética por 1 h. Posteriormente, foram adicionados 10 mL de diclorometano à mistura e esta foi filtrada para a separação do sólido, que após lavagem com éter etílico e solução de tiosulfato de sódio 20% m/m forneceu de 21 mg de MeBU[6]. Após lavagem, secagem e remoção do solvente da solução contendo diclorometano, o produto, o (E)-1-bromo-2-iodociclohexano foi obtido.

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1 Captura de halogênios pela MeBU[6] e caracterização dos produtos

Inicialmente, avaliamos qual a influência da massa de MeBU[6] ou $H^+(Cl^-@MeBU[6])$ sobre a captura dos gases de halogênios iodo, bromo e brometo de iodo. As massas dos sólidos, após o contato com os halogênios durante 1 dia, indicaram que há um aumento não-linear da adsorção de gases em função das massas de MeBU[6] ou $H^+(Cl^-@MeBU[6])$ e que na presença do íon cloreto houve maior captura de halogênios, como pode ser observado na figura 36.

Figura 36. Variação da massa de gases sorvidos em função quantidade em mol de $H^+(Cl^-@MeBU[6])$ (linha cheia) e MeBU[6] sem ânion (linha tracejada), a 27°C

Fonte: próprio autor

Posteriormente, avaliamos qual a influência do tempo de exposição do macrociclo aos halogênios sobre a captura dos gases. Para isso, 35 μmol das amostras de MeBU[6] ou $H^+(Cl^-@MeBU[6])$ foram mantidos em contato com os vapores de halogênios por 5 dias, sendo pesadas diariamente para acompanhar o processo. A capacidade molar de adsorção de gases (Q_t) pela MeBU[6] foi calculada segundo a equação 8

$$Q_t = \frac{n_{gás}}{n_{BU}} \quad (8)$$

em que $n_{\text{gás}}$ é o número de mol de gás adsorvido e n_{BU} é o número de mol de MeBU[6] com ou sem íon cloreto. Como pode ser observado na figura 37, há um aumento da quantidade de gases adsorvidos ao longo dos dias, porém, a variação mais expressiva ocorre após 24 h.

Figura 37. Variação da capacidade molar de adsorção do $\text{H}^+(\text{Cl}^-@\text{MeBU}[6])$ (linha cheia) e da MeBU[6] sem ânion (linha tracejada) em função do tempo, a 27 °C

Fonte: próprio autor

Para analisar a cinética de adsorção dos gases, adotamos a abordagem de pseudo-primeira ordem,⁸² uma vez que todos os experimentos foram conduzidos utilizando excesso de halogênio. O modelo de pseudo-primeira ordem é dado pela equação 9

$$Q_t = Q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (9)$$

em que Q_e é a capacidade molar de adsorção máxima e k_1 é a constante de pseudo-primeira ordem. Os coeficientes de determinação (R^2) obtidos foram maiores que 0,99 (exceto para MeBU[6] com iodo, $R^2 = 0,98$), indicando que o modelo explica bem a tendência observada.^[2] De acordo com a tabela 7, os valores de k_1 para o $\text{H}^+(\text{Cl}^-@\text{MeBU}[6])$ são maiores que os da MeBU[6] nos sistemas contendo iodo e brometo de iodo, indicando que na presença do íon cloreto há aumento da velocidade de retenção desses gases. No caso do bromo, a velocidade foi

^[2] As curvas de adsorção isoladas se encontram na seção Apêndice (A7-A12) desta tese.

similar em ambos os casos, o que pode estar relacionado com sua maior volatilidade. Além disso, verificamos que os valores de Q_e para o caviplexo $H^+(Cl^-@MeBU[6])$ foram maiores que os da MeBU[6], com exceção ao brometo de iodo cujos valores foram relativamente próximos.

Tabela 7. Parâmetros de adsorção dos halogênios em MeBU[6] com e sem íon cloreto, a 27 °C

Halogênio	k_1 (dia ⁻¹)	Q_e (mol de gás/mol de macrociclo)	R^2
MeBU[6]			
Iodo	$0,89 \pm 0,13$	$0,13 \pm 0,06$	0,980
Bromo	$1,26 \pm 0,02$	$4,47 \pm 0,53$	0,996
Brometo de iodo	$0,88 \pm 0,03$	$5,85 \pm 0,32$	0,999
$H^+(Cl^-@MeBU[6])$			
Iodo	$1,40 \pm 0,11$	$1,48 \pm 0,17$	0,998
Bromo	$1,27 \pm 0,06$	$6,97 \pm 0,50$	0,999
Brometo de iodo	$1,59 \pm 0,08$	$5,10 \pm 0,33$	0,999

Fonte: próprio autor

A dessorção dos gases previamente capturados por 35 μ mol da MeBU[6] e do $H^+(Cl^-@MeBU[6])$ também foi investigada (veja a figura 38). Para isso, os dados empíricos foram ajustados a um decaimento exponencial de primeira ordem,⁸³ conforme a equação 10

$$Q_t = Q_{e,d}(Ae^{-k_d t} - 1) \quad (10)$$

em que $Q_{e,d}$ é a capacidade molar de retenção após a dessorção, A é o fator pré-exponencial e k_d é a constante de decaimento. Os coeficientes R^2 obtidos para os sistemas foram maiores que 0,99 (exceto para $H^+(Cl^-@MeBU[6])$ com iodo e MeBU[6] com brometo de iodo, $R^2 = 0,98$), indicando que o ajuste adotado explica bem a tendência observada.^[3] A tabela 8 contém os parâmetros associados aos decaimentos exponenciais analisados. O valor de $Q_{e,d}$ aumenta para o iodo e o brometo de iodo quando a MeBU[6] contém o íon cloreto, mas pouco varia no caso do bromo. Os valores de k_d dos halogênios na MeBU[6] e no $H^+(Cl^-@MeBU[6])$, por outro lado, fornecem indícios de que os gases dessorvem com velocidades similares na presença ou ausência de íon cloreto. Baseado nesses resultados, acreditamos que os halogênios liberados pelo caviplexo $H^+(Cl^-@MeBU[6])$, a 27 °C, são aqueles retidos de forma similar no macrociclo sem ânion, ou seja, os mais fracamente ligados (provavelmente interagindo com carboxilas).

^[3] As curvas de dessorção isoladas se encontram na seção Apêndice (A13-A18) desta tese.

Figura 38. Variação da capacidade molar de adsorção da MeBU[6] (A) e do $\text{H}^+(\text{Cl}^-@\text{MeBU}[6])$ (B) durante a dessorção dos gases de halogênios, a 27 °C

Fonte: próprio autor

Tabela 8. Parâmetros de dessorção dos halogênios em MeBU[6] com e sem íon cloreto, a 27 °C

Halogênio	k_d (dia ⁻¹)	$Q_{e,d}$ (mol de gás/mol de macrociclo)	R^2
MeBU[6]			
Iodo	$0,72 \pm 0,02$	"0"	0,998
Bromo	$0,45 \pm 0,06$	$2,28 \pm 0,25$	0,992
Brometo de iodo	$0,34 \pm 0,03$	$0,75 \pm 0,14$	0,978
$\text{H}^+(\text{Cl}^-@\text{MeBU}[6])$			
Iodo	$0,47 \pm 0,05$	$0,93 \pm 0,08$	0,983
Bromo	$0,69 \pm 0,03$	$2,52 \pm 0,28$	0,991
Brometo de iodo	$0,41 \pm 0,02$	$2,24 \pm 0,30$	0,991

Fonte: próprio autor

Segundo trabalhos anteriores de nosso grupo,^{54,65} a CB[6] apresenta valores de $Q_{e,d}$ para os gases bromo e iodo respectivamente iguais a 4,25 e 1,25. Mesmo considerando o caviplexo $H^+(Cl^-@MeBU[6])$, os valores de $Q_{e,d}$ para bromo (2,52) e iodo (0,93) são menores que os observados para a CB[6]. Essas diferenças de valores podem estar associadas ao fato da CB[6] apresentar uma cavidade hidrofóbica, região que acomoda melhor moléculas apolares.

Baseado nos resultados apresentados, é evidente que o íon cloreto tem influência sobre a quantidade halogênio capturado. Resultados similares já foram relatados pelo grupo de Meazza utilizando os haleto de hexametônio, que são sais quaternários de diamônio não-cíclicos e sem porosidades na estrutura cristalina. No caso dos haleto de hexametônio, os ânions estabilizam os gases de halogênios e formam os polihaleto I_2Cl^- , Br_2Cl^- e Br_5^- .⁷¹ Dada a possibilidade de formação de polihaleto, resolvemos estudar de forma mais aprofundada os sistemas de $H^+(Cl^-@MeBU[6])$ e halogênios.

Para isso, amostras do caviplexo $H^+(Cl^-@MeBU[6])$ foram mantidos em contato com os vapores de halogênios durante 7 dias e depois foram expostos ao ar (sob exaustão) durante 1 h para remoção dos excessos de gases. Análises termogravimétricas (TGA) foram efetuadas com os produtos de $H^+(Cl^-@MeBU[6])$ obtidos para determinar a quantidade de halogênios fortemente retidos nos compostos. As curvas térmicas diferenciais (DTA) nos permitiram distinguir os processos durante o aquecimento, tais como liberação de água e halogênios mais estabilizados por exemplo. Como pode ser observado nas figuras 39, 40 e 41, o composto de $H^+(Cl^-@MeBU[6])$ com iodo perde pouca massa até 100 °C, enquanto os sistemas contendo bromo e brometo de iodo liberam quantidades consideravelmente maiores de gases, resultados que estão de acordo com os dados de adsorção e dessorção.

Para determinar quais os gases liberados durante o aquecimento na faixa de 20 – 100 °C, efetuamos análises de TGA-IV. Como pode ser observado na figura 42, os produtos de $H^+(Cl^-@MeBU[6])$ com iodo, bromo e brometo de iodo liberam gases que absorvem nas regiões de 3500-3800 cm^{-1} e 1500-1700 cm^{-1} (até 100 °C). De acordo com a literatura, a água apresenta modos vibracionais ativos no infravermelho nas mesmas regiões de número de onda descritas acima (estiramento O-H e deformação H-OH, respectivamente).⁴⁵ É importante ressaltar que o bromo e o iodo não apresentam modo vibracional ativo no infravermelho e o brometo de iodo só absorve na faixa de 100-200 cm^{-1} .^{83,84} Sendo assim, concluímos que além de liberarem halogênio em excesso, os produtos também liberam moléculas de água durante o aquecimento. Como apresentado anteriormente, após 300 °C o macrociclo sofre decomposição, liberando os gases ácido isociânico (2251-2287 cm^{-1}), amônia (930-965 cm^{-1}), dióxido de carbono (2342-2360 cm^{-1}) e água (1500-1700 cm^{-1}).⁴⁵

Figura 39. Curva de TGA do caviplexo $H^+(I_2Cl^-@MeBU[6])$. Rampa de temperatura de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e fluxo de ar sintético igual a 20 mL min^{-1}

Fonte: próprio autor.

Figura 40. Curva de TGA do caviplexo $H^+(Br_2Cl^-@MeBU[6])$. Rampa de temperatura de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e fluxo de ar sintético igual a 20 mL min^{-1}

Fonte: próprio autor.

Figura 41. Curva de TGA do caviplexo $\text{H}^+(\text{IBrCl}^- @ \text{MeBU}[6])$. Rampa de temperatura de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ e fluxo de ar sintético igual a 20 mL min^{-1}

Fonte: próprio autor.

Figura 42. Curvas de TGA-IV dos compostos (A) $\text{H}^+(\text{I}_2 \cdot \text{Cl}^- @ \text{MeBU}[6])$, (B) $\text{H}^+(\text{Br}_2 \cdot \text{Cl}^- @ \text{MeBU}[6])$ e (C) $\text{H}^+(\text{IBr} \cdot \text{Cl}^- @ \text{MeBU}[6])$. Rampa de temperatura de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ e fluxo de ar sintético igual a 20 mL min^{-1}

Fonte: próprio autor.

Na faixa de 100 – 260 °C, os produtos de $H^+(Cl^-@MeBU[6])$ com os halogênios perdem quantidades consideráveis de massa. Os gases liberados nessa faixa de temperatura são os halogênios mais estabilizados, uma vez que o caviplexo $H^+(Cl^-@MeBU[6])$ não sofre variações significativas de massa nesse intervalo.⁴⁵ De acordo com os dados presentes na tabela 9, a proporção entre os halogênios mais estabilizados e o $H^+(Cl^-@MeBU[6])$ é de aproximadamente 1:1. Cálculos computacionais baseados na teoria do funcional de densidade (DFT)^{74–76} indicaram que as estruturas de menor energia dos compostos de $H^+(Cl^-@MeBU[6])$ com iodo, bromo e brometo de iodo são aquelas em o íon cloreto se encontra ligado aos halogênios, formando trihaletos mistos (veja a figura 43). Os halogênios em excesso provavelmente são mantidos por interações fracas do tipo $X \cdots O=C$, com $X = I_2$, Br_2 e IBr . A possibilidade de alojamento dos gases, em excesso, nas vacâncias dos sólidos também não é descartada.

Tabela 9. Quantidades em mol de halogênios liberados na faixa de 100 – 260 °C e do caviplexo $H^+(Cl^-@MeBU[6])$ em 260 °C

Sistema	$Cl^-@MeBU[6]$ (μmol)	Halogênio (μmol)	Halog./ $Cl^-@MeBU[6]$
$I_2 \cdot Cl^-@MeBU[6]$	2,45	2,28	0,93
$Br_2 \cdot Cl^-@MeBU[6]$	3,46	4,07	1,18
$BrI \cdot Cl^-@MeBU[6]$	3,17	4,05	1,28

Fonte: próprio autor.

Figura 43. Estruturas de equilíbrio, no vácuo, dos caviplexos de $MeBU[6]$ e (a) I_2Cl^- , (b) Br_2Cl^- e (c) $BrICl^-$ obtidas por cálculo computacional (DFT BP86 def2-SVP). As esferas verde, violeta e vermelho representam, respectivamente, átomos de cloro, iodo e bromo

Fonte: próprio autor.

Considerando o número de halogênios caviplexados (obtido por TGA) e os valores de Q_e obtidos nos experimentos de adsorção, as fórmulas empíricas dos produtos de $MeBU[6]$ com iodo, bromo e brometo de iodo são respectivamente $H^+(I_2Cl^-@MeBU[6]) \cdot 0,5I_2 \cdot 4H_2O$, $H^+(Br_2Cl^-@MeBU[6]) \cdot 6Br_2 \cdot 4H_2O$ e $H^+(BrICl^-@MeBU[6]) \cdot 4IBr \cdot 4H_2O$. Para simplificar, essas estruturas serão designadas apenas por $H^+(XCl^-@MeBU[6])$, com $X = I_2$, Br_2 e IBr .

Análises de espectroscopia de absorção na região do infravermelho foram realizadas com os supostos cavipléxos de trihaletos. Como pode ser observado na figura 44, os espectros vibracionais dos compostos são muito similares, indicando que o macrociclo não sofreu nenhuma degradação após ser exposto aos gases de halogênios. As bandas observadas em 1722 e 1702 cm^{-1} são atribuídas, respectivamente, aos estiramentos simétricos das carboxilas dos fragmentos ureia e 1,3-dimetilureia, enquanto as bandas em 1402, 1260 e 793 cm^{-1} são atribuídas respectivamente a deformação simétrica H-C-H ($-\text{CH}_2$) fora do plano, ao estiramento da ligação C-N do grupamento imidazolidin-2-ona e ao estiramento simétrico da ligação N-C-N que envolve nitrogênios dos da unidades de glicolurila e o carbono metilênico.^{42,43,45} A modificação do formato da banda em 1702 cm^{-1} provavelmente está associada a interação das carboxilas com os halogênios. É importante lembrar que as moléculas bromo e iodo não são infravermelho-ativas, uma vez que as vibrações I-I e Br-Br não ocasionam variação no momento de dipolo elétrico das moléculas. A molécula IBr apresenta atividade no infravermelho, mas a banda associada ao seu modo vibracional só é observada em números de onda próximos de 100-200 cm^{-1} ,⁸⁴ região em que o KBr das pastilhas absorve intensamente.

Figura 44. Espectros vibracionais do $\text{H}^+(\text{Cl}^- @ \text{MeBU}[6])$ sólido antes e após exposição aos gases de halogênios

Fonte: próprio autor.

Análises de espalhamento Raman dos produtos confirmaram a hipótese de formação de trihaletos mistos. As vibrações I-I e Br-Br são Raman-ativas, uma vez que elas ocasionam variação da polarizabilidade das moléculas de iodo e bromo, respectivamente. Além disso, as análises de espalhamento Raman permitem observar as vibrações dos trihaletos,^{83,84,85} uma vez que as bandas associadas à estes modos vibracionais ocorrem na região de 400 - 50 cm⁻¹.

Com o auxílio de cálculos computacionais (DFT BP86 def2-SVP),⁷⁴⁻⁷⁶ obtivemos o espectro de FT-Raman teórico do caviplexo H⁺(I₂Cl⁻@MeBU[6]) e efetuamos a atribuição das bandas observadas, como pode ser observado na tabela 10. O espectro vibracional teórico do iodo apresenta apenas uma banda em 205 cm⁻¹ que é atribuída ao estiramento da ligação I-I, enquanto o espectro trihaletos I₂Cl⁻ contém duas bandas em 124 e 236 cm⁻¹, que são atribuídas respectivamente aos estiramentos das ligações I-I e I-Cl. Quando os trihaletos formam caviplexos com a MeBU[6], as bandas associadas aos estiramentos das ligações I-I e I-Cl são deslocadas respectivamente para 139 e 226 cm⁻¹, indicando que os modos vibracionais dos trihaletos incluídos sofrem influência do campo elétrico no interior do macrociclo.

Tabela 10. Principais bandas no espectro vibracional teórico (Raman) do caviplexo H⁺(I₂Cl⁻@MeBU[6]) e os modos vibracionais aos quais estão associadas

Número de onda	Modo vibracional
65	Deformação anti-simétrica do fragmento 1,3-dimetilureia (fora do plano)
94	Deformação simétrica do fragmento 1,3-dimetilureia (fora do plano)
139	Estiramento da ligação I-I
170	Deformação anti-simétrica dos grupos -CH ₃ (fora do plano)
194	Deformação simétrica dos grupos -CH ₃ (fora do plano)
226	Estiramento da ligação I-Cl
266	Deformação simétrica do fragmento 1,3-dimetilureia (no plano)
	+
	Deformação angular simétrica do fragmento HC-CH (fora do plano)
300	Deformação anti-simétrica do fragmento 1,3-dimetilureia (no plano)
	+
	Deformação angular simétrica do fragmento HC-CH (fora do plano)

Fonte: próprio autor.

A figura 45 contém os espectros vibracionais experimentais do caviplexo H⁺(Cl⁻@MeBU[6]) antes e após contato com gases de iodo e os espectros teóricos obtidos para o iodo, H⁺(I₂Cl⁻@MeBU[6]) e I₂Cl⁻. É possível observar novas bandas no espectro do caviplexo H⁺(Cl⁻@MeBU[6]) após o contato com iodo, em particular na faixa de 150 – 200 cm⁻¹. Utilizando os

resultados computacionais, atribuímos as bandas em 75, 107 e 270 cm^{-1} às deformações do fragmento 1,3-dimetilureia e as bandas em 147 e 160 cm^{-1} respectivamente ao estiramento da ligação I-I das espécies I_2Cl^- e deformação dos grupamentos metila. A banda de menor intensidade em 180 cm^{-1} , sobreposta com a banda em 160 cm^{-1} , foi atribuída ao estiramento I-I de moléculas de iodo não complexadas.

É importante ressaltar que a banda atribuída ao estiramento da ligação I-Cl não foi observada no espectro. Como o íon I_2Cl^- se encontra no interior do macrociclo, é possível que a energia do estiramento I-Cl diminua e a banda associada a este modo vibracional se sobreponha a outras na região 150-200 cm^{-1} . Mesmo que não observamos a banda associada ao estiramento I-Cl, a formação do trihaletos foi comprovada pelo estiramento I-I do I_2Cl^- , uma vez que esse mesmo modo vibracional na molécula de iodo livre apresenta maior energia.

Figura 45. Espectros de FT-Raman do $\text{H}^+(\text{Cl}^-@\text{MeBU}[6])$ sólido antes e após o contato com o gás iodo (em preto). Os espectros teóricos foram obtidos por cálculo computacional (DFT BP86 def2-SVP) considerando as espécies no vácuo

Fonte: próprio autor.

O espectro de FT-Raman teórico do caviplexo $\text{H}^+(\text{Br}_2\text{Cl}^- @ \text{MeBU}[6])$ também foi calculado computacionalmente (DFT BP86 def2-SVP) e as bandas observadas foram atribuídas aos respectivos modos vibracionais, como pode ser observado na tabela 11. O espectro vibracional teórico do bromo contém somente uma banda centrada em 300 cm^{-1} , que é atribuída ao estiramento da ligação Br-Br. No caso do trihaleta Br_2Cl^- , duas bandas são observadas em 163 e 251 cm^{-1} , que são atribuídas respectivamente aos estiramentos das ligações Br-Br e Br-Cl. Por fim, o trihaleta Br_2Cl^- incluído na $\text{MeBU}[6]$ tem suas bandas associadas aos estiramentos Br-Br e Br-Cl deslocadas para 179 e 238 cm^{-1} , respectivamente.

Tabela 11. Principais bandas no espectro vibracional teórico (Raman) do caviplexo $\text{H}^+(\text{Br}_2\text{Cl}^- @ \text{MeBU}[6])$ e os modos vibracionais aos quais estão associadas

Número de onda	Modo vibracional
63	Deformação anti-simétrica do fragmento 1,3-dimetilureia (fora do plano)
95	Deformação simétrica do fragmento 1,3-dimetilureia (fora do plano)
179	Estiramento da ligação Br-Br
203	Deformação simétrica dos grupos $-\text{CH}_3$ (fora do plano)
238	Estiramento da ligação Br-Cl
265	Deformação simétrica do fragmento 1,3-dimetilureia (no plano)
	+
	Deformação angular simétrica do fragmento HC-CH (fora do plano)
299	Deformação anti-simétrica do fragmento 1,3-dimetilureia (no plano)
	+
	Deformação angular simétrica do fragmento HC-CH (fora do plano)

Fonte: próprio autor.

A figura 46 contém os espectros vibracionais experimentais do caviplexo $\text{H}^+(\text{Cl}^- @ \text{MeBU}[6])$ antes e após contato com o gás bromo e os espectros calculados para o bromo, Br_2Cl^- e $\text{H}^+(\text{Br}_2\text{Cl}^- @ \text{MeBU}[6])$. No espectro experimental do $\text{H}^+(\text{Br}_2\text{Cl}^- @ \text{MeBU}[6])$, as bandas presentes em 82 e 96 cm^{-1} foram atribuídas às deformações do fragmento 1,3-dimetilureia e a banda em 168 e 203 cm^{-1} respectivamente ao estiramento da ligação Br-Br das espécies Br_2Cl^- e deformação dos grupamentos metila. A partir de 225 cm^{-1} , as bandas se sobrepõem e a atribuição dos modos vibracionais passa a ser incerta. Como os modos vibracionais Br-Cl do trihaleta Br_2Cl^- e Br-Br do bromo adsorvido resultam em bandas na faixa de 225 até 325 cm^{-1} , não foi possível efetuar a atribuição no espectro experimental. Porém, a banda em 168 cm^{-1} associada ao estiramento Br-Br do trihaleta Br_2Cl^- comprova a formação do trihaleta em questão.

Figura 46. Espectros de FT-Raman do $\text{H}^+(\text{Cl}^- @ \text{MeBU}[6])$ sólido antes e após o contato com o gás bromo (em preto). Os espectros teóricos foram obtidos por cálculo computacional (DFT BP86 def2-SVP) considerando as espécies no vácuo

Fonte: próprio autor.

De forma similar aos demais caviplexos, o espectro de FT-Raman teórico do caviplexo $\text{H}^+(\text{BrICl}^- @ \text{MeBU}[6])$ também foi calculado (DFT BP86 def2-SVP) e as bandas contidas no espectro foram atribuídas aos respectivos modos vibracionais, como pode ser observado na tabela 12. O espectro vibracional teórico do brometo de iodo contém apenas uma banda centrada em 249 cm^{-1} , que é atribuída ao estiramento da ligação I-Br. No caso do trihaletto BrICl^- , é possível observar duas bandas no espectro em 157 e 239 cm^{-1} , que são atribuídas respectivamente aos estiramentos das ligações I-Br e I-Cl. A inclusão do trihaletto na $\text{MeBU}[6]$ tem influência sobre a banda atribuída ao estiramento I-Br, uma vez que esta é deslocada para 174 cm^{-1} . No entanto, a banda associada com o estiramento da ligação I-Cl sofre pouca perturbação após a inclusão do trihaletto.

A figura 47 contém os espectros vibracionais experimentais do caviplexo $\text{H}^+(\text{Cl}^- @ \text{MeBU}[6])$ antes e após contato com o gás brometo de iodo, bem como os espectros calculados para o brometo de iodo, IBrCl^- e $\text{H}^+(\text{IBrCl}^- @ \text{MeBU}[6])$.

Tabela 12. Principais bandas no espectro vibracional teórico (Raman) do caviplexo $\text{H}^+(\text{BrI}^-\text{Cl}^- @ \text{MeBU}[6])$ e os modos vibracionais aos quais estão associadas

Número de onda	Modo vibracional
63 e 72	Deformação anti-simétrica do fragmento 1,3-dimetilureia (fora do plano)
95	Deformação simétrica do fragmento 1,3-dimetilureia (fora do plano)
130 e 139	Deformação anti-simétrica dos grupos $-\text{CH}_3$ (fora do plano)
174	Estiramento da ligação I-Br
204	Deformação simétrica dos grupos $-\text{CH}_3$ (fora do plano)
241	Estiramento da ligação I-Cl
262	Deformação simétrica do fragmento 1,3-dimetilureia (no plano) + Deformação angular simétrica do fragmento HC-CH (fora do plano)
301	Deformação anti-simétrica do fragmento 1,3-dimetilureia (no plano) + Deformação angular simétrica do fragmento HC-CH (fora do plano)

Fonte: próprio autor.

Figura 47. Espectros de FT-Raman do $\text{H}^+(\text{Cl}^- @ \text{MeBU}[6])$ sólido antes e após o contato com o gás brometo de iodo (em preto). Os espectros teóricos foram obtidos por cálculo computacional (DFT BP86 def2-SVP) considerando as espécies no vácuo

Fonte: próprio autor.

No espectro experimental do $H^+(BrICl^-@MeBU[6])$, as bandas em 110, 163, 196 e 227 cm^{-1} foram atribuídas respectivamente a deformação do fragmento 1,3-dimetilureia, estiramento da ligação I-Br, deformação dos grupamentos metila e estiramento da ligação I-Cl. Além disso, é possível observar uma banda sobreposta em 240 cm^{-1} , que provavelmente está associada ao estiramento I-Br de moléculas IBr fracamente adsorvidas no sólido.

Análises de espectroscopia de absorção na região do UV-Vis foram efetuadas para avaliar se os trihaletos mistos são formados em solução. Como apresentado anteriormente, os orbitais LUMO do halogênio X_2 e HOMO do haleto Y^- se combinam para formar dois novos orbitais moleculares, como pode ser observado na figura 48.⁸⁶ O orbital HOMO do halogênio X_2 que não é utilizado na ligação passa a ser um orbital não-ligante da espécie X_2Y^- . As transições que ocorrem entre os orbitais com maior caráter do haleto e halogênio (orbitais a e c, respectivamente) são do tipo transferência de carga, enquanto as que envolvem orbitais com maior caráter do halogênio (b e c) são internas.

Figura 48. Representações esquemáticas (a) do diagrama de orbitais moleculares simplificado dos halogênios e (b) da formação de um trihaleto genérico X_2Y^- a partir de um halogênio X_2 e um haleto Y^- . As setas em azul e vermelho representam, respectivamente, as transições eletrônicas de maior e menor energia, e as letras a, b e c representam os orbitais

Fonte: próprio autor.

Soluções contendo bromo, iodo ou brometo de iodo em uma mistura de $CH_3OH/CHCl_3$ 1:1 em mol foram tituladas com $H^+(Cl^-@MeBU[6])$ para verificar a formação dos trihaletos mistos e o processo foi acompanhado por espectroscopia de absorção no UV-Vis (veja as figuras 49, 50 e 51). Em todas as titulações com $H^+(Cl^-@MeBU[6])$ foi possível verificar a presença de ponto isosbéstico, indicativo que novas espécies foram produzidas em solução, e diminuição da intensidade relativa das bandas associadas com as transições internas $\sigma_u^* \leftarrow \pi_g^*$, do iodo (467 nm), bromo (388 nm) e brometo de iodo (463 nm).⁶⁴

Figura 49. Titulação espectrofotométrica de solução $0,55 \text{ mmol L}^{-1}$ de iodo com (a) $\text{H}^+(\text{Cl}^- @ \text{MeBU}[6])$ e (b) $\text{MeBU}[6]$, em $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ 1:1 em mol, a 27°C

Fonte: próprio autor

Figura 50. Titulação espectrofotométrica de solução $3,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de bromo com (a) $\text{H}^+(\text{Cl}^- @ \text{MeBU}[6])$ e (b) $\text{MeBU}[6]$, em $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ 1:1 em mol, a 27°C

Fonte: próprio autor.

Figura 51. Titulação espectrofotométrica de solução $0,52 \text{ mmol L}^{-1}$ de brometo de iodo com (a) $\text{H}^+(\text{Cl}^- @ \text{MeBU}[6])$ e (b) $\text{MeBU}[6]$, em $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ 1:1 em mol, a 27°C

Fonte: próprio autor.

Além disso, observamos um deslocamento hipsocrômico (para menor comprimento de onda) das bandas atribuídas às transições $\sigma_u^* \leftarrow \pi_g^*$. Nas amostras titulações de iodo e brometo de iodo com $\text{H}^+(\text{Cl}^- @ \text{MeBU}[6])$, observamos o aparecimento e crescimento de bandas em

respectivamente 372 e 366 nm, atribuídas respectivamente às transferências de carga dos trihaletos. As titulações com MeBU[6] vazia não forneceram os mesmos resultados.

Para confirmar se os trihaletos mistos formados estavam de fato no interior da MeBU[6], efetuamos titulações de RMN de ^1H . Os hidrogênios metínicos ($-\text{CH}$) e metílicos ($-\text{CH}_2-$) da MeBU[6] são sensíveis a presença de ânions, ao ponto que o deslocamento químico desses átomos é bem diferente em função do ânion caviplexado. Nessa perspectiva, soluções de $\text{H}^+(\text{Cl}^- @ \text{MeBU}[6])$ 5 mmol L^{-1} ($\text{CD}_3\text{OD}/\text{CDCl}_3$ 1:1 mol) foram tituladas com soluções de bromo, iodo e brometo de iodo, em excesso, para garantir a formação dos trihaletos mistos (a 25°C). Vale lembrar que a MeBU[6] livre de ânion é muito pouco solúvel na maioria dos solventes, e por conta disso não conseguimos efetuar titulações com essa espécie.

Os deslocamentos químicos dos hidrogênios metínicos (no interior do macrociclo) e metílicos (pontes) do caviplexo $\text{H}^+(\text{Cl}^- @ \text{MeBU}[6])$ antes da adição dos halogênios eram respectivamente iguais a 5,35 e 5,13 ppm. Após a adição dos halogênios, os sinais originais do caviplexo $\text{H}^+(\text{Cl}^- @ \text{MeBU}[6])$ desapareceram e novos sinais foram observados (veja as figuras 52 e 53). Nas titulações com iodo, bromo e brometo de iodo, os novos sinais dos hidrogênios metínicos e metílicos foram respectivamente 5,44 e 5,03 ppm, 5,41 e 5,05 ppm e 5,46 e 5,02 ppm. Os resultados de RMN de ^1H confirmaram a caviplexação.

Figura 52. Titulação de RMN de ^1H de solução 5 mmol L^{-1} de $\text{H}^+(\text{Cl}^- @ \text{MeBU}[6])$ com solução de iodo 250 mM, ambas em $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ 1:1 em mol (500 MHz, 23°C)

Fonte: próprio autor.

Figura 53. Titulação de RMN de ^1H de solução 5 mmol L^{-1} de $\text{H}^+(\text{Cl}^- @ \text{MeBU}[6])$ com soluções 250 mM de bromo (em cima) e brometo de iodo (em baixo), ambas em $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ 1:1 em mol (500 MHz, 23 °C)

Fonte: próprio autor.

A partir dos resultados obtidos por titulações de RMN de ^1H do $\text{H}^+(\text{Cl}^-@\text{MeBU}[6])$ com os halogênios, utilizamos a metodologia descrita por Connors para a obtenção das constantes de associação.⁸⁷ Considerando a formação de um complexo $\text{G}@\text{H}$ com estequiometria 1:1, onde H representa o $\text{H}^+(\text{Cl}^-@\text{MeBU}[6])$ e G representa o halogênio (que deve estar em excesso), a variação do deslocamento químico é dependente da concentração de G segundo a equação 11

$$\Delta\delta = \frac{\Delta\delta_{11}K_{11}[\text{G}]}{1 + K_{11}[\text{G}]} \quad (11)$$

onde $\Delta\delta$ é diferença entre os deslocamentos químicos final e inicial de H (em ppm), $\Delta\delta_{11}$ é a diferença entre os deslocamentos químicos de HG e G (em ppm), K_{11} é constante de associação de HG e $[\text{G}]$ é a concentração do halogênio (em mol L^{-1}). O duplo recíproco da equação 11 resulta na equação 12, permitindo a linearização.

$$\frac{1}{\Delta\delta} = \frac{1}{\Delta\delta_{11}K_{11}[\text{G}]} + \frac{1}{\Delta\delta_{11}} \quad (12)$$

Sendo assim, um gráfico do inverso de $\Delta\delta$ pelo inverso de $[\text{G}]$ fornece uma reta com coeficiente angular e coeficiente linear respectivamente iguais a $1/\Delta\delta_{11}K_{11}$ e $1/\Delta\delta_{11}$. Portanto, o valor da constante de associação é dado pela equação 13,

$$K_{11} = \frac{b}{a} \quad (13)$$

em que b é o coeficiente linear e a o coeficiente angular. A figura 54 mostra os gráficos de variação de $1/\Delta\delta$ do $\text{H}^+(\text{Cl}^-@\text{MeBU}[6])$ (tomando o sinal 5,14 como inicial) em função $1/[\text{G}]$ obtidos para as titulações com halogênios. É possível verificar que a titulação do $\text{H}^+(\text{Cl}^-@\text{MeBU}[6])$ com bromo forneceu a reta com maior inclinação da reta, enquanto a com brometo de iodo a menor.^[4] Matematicamente, para valores próximos de coeficiente linear, quanto menor o coeficiente angular da reta maior será a razão da equação 4 e consequentemente maior será o valor da constante de associação. Do ponto de vista químico, a afinidade do $\text{H}^+(\text{Cl}^-$

^[4] As curvas de RMN de H^1 isoladas se encontram na seção Apêndice (A19-A24) desta tese.

@MeBU[6]) pelos halogênios segue a ordem crescente bromo, iodo e brometo de iodo, sendo os valores das constantes de associação respectivamente iguais a 130, 323 e 788 L mol⁻¹. Como o brometo de iodo apresenta momento de dipolo diferente de zero, a ligação de halogênio com o íon cloreto é mais intensa. No caso do iodo, os átomos apresentam nuvens eletrônicas relativamente grandes e polarizáveis. Por conta disso, a interação do íon cloreto com iodo é mais intensa do que com bromo.

Figura 54. Duplos-recíprocos obtidos com os dados de titulação de RMN de ¹H para os sistemas de H⁺(Cl⁻@MeBU[6]) com iodo, bromo e brometo de iodo

Fonte: próprio autor.

É importante ressaltar que os valores das constantes de associação do H⁺(Cl⁻@MeBU[6]) com os halogênios são relativamente pequenos quando comparados com os valores das constantes de formação da MeBU[6] com haletos (na ordem de 10⁶ L mol⁻¹). Do ponto de vista de aplicação em síntese isso é positivo, uma vez que o trihaletos tende a se desfazer e liberar o halogênio para o meio reacional. Como é possível reter os gases de halogênios utilizando o caviplexo H⁺(Cl⁻@MeBU[6]) no estado sólido, a etapa seguinte consistiu em aplicar os caviplexos H⁺(X₂Cl⁻@MeBU[6]) (X₂ = Br₂, I₂ e IBr) em algumas reações orgânicas para avaliar o potencial desses compostos como fornecedores de halogênios para os meios reacionais. A utilização de caviplexos ao invés de halogênios livres tem como principal vantagem o manuseio, uma vez que os halogênios são oxidantes e relativamente tóxicos.

3.3.2 Caviplexos de MeBU[6] como fonte de halogênio

Os caviplexos $H^+(X_2Cl^-@MeBU[6])$ ($X_2 = Br_2, I_2$ e IBr) foram utilizados como fontes de halogênios para a acetilação do ciclohexanol e acetalização do benzaldeído, ambas catalisadas por iodo, bromação do fenol e do ciclohexeno e halogenação do ciclohexeno utilizando brometo de iodo.⁷⁸⁻⁸¹ Como apresentado na seção dos procedimentos experimentais, os produtos obtidos foram separados por cromatografia em fase gasosa, analisados por espectrometria de massas (GC-MS) e os padrões de fragmentação dos compostos foram confrontados com os presentes nas bibliotecas Wiley 7, NIST 08 e FFNSC 1,2 do equipamento Shimadzu QP2010Plus para confirmar a formação dos produtos esperados.^[5] A seguir são apresentados os resultados obtidos em cada um dos procedimentos.

3.3.2.1 Acetilação do ciclohexanol catalisada por iodo

A reação de acetilação consiste em adicionar um substituinte acetil ao substrato, sendo o anidrido acético uma excelente fonte desse grupo funcional. O iodo pode ser utilizado como catalisador em reações de acetilação de álcoois, por exemplo, uma vez que age como ácido de Lewis e ativa a carboxila do anidrido acético.⁸⁸

Frascos contendo a mistura de ciclohexanol e anidrido acético foram submetidos a agitação por 4 h à temperatura ambiente (28 °C), sendo um deles controle e nos demais foi adicionado $H^+(Cl^-@MeBU[6])$, iodo ou $H^+(I_2Cl^-@MeBU[6])$. De acordo com os cromatogramas obtidos (veja a figura 55), o ciclohexanol (tempo de retenção igual a 4,4 min) é pouco convertido em acetato de ciclohexila (tempo de retenção igual a 6,9 min) na ausência de iodo. É importante lembrar que tanto o ciclohexanol quanto o acetato de ciclohexila são pouco voláteis, uma vez que os pontos de ebulição desses compostos são respectivamente iguais a 161 e 172 °C. No entanto, o produto acetato de ciclohexila é mais apolar que o reagente e interage mais fortemente com a fase estacionária composta por 5% de difenilpolisiloxano e 95% de dimetilpolisiloxano. Por conta disso, o tempo de retenção do acetato de ciclohexila na coluna é maior.

Na presença de $H^+(Cl^-@MeBU[6])$, a conversão de reagente em produto aumenta aproximadamente três vezes. No entanto, é importante ressaltar que o caviplexo não dissolveu na mistura de ciclohexanol com anidrido acético, permanecendo na forma sólida durante todo

[5] Os espectros dos reagentes e subprodutos se encontram na seção Apêndice (A25-A29) desta tese.

o procedimento. Dessa forma, acreditamos que esse fato pode ser explicado pela adsorção dos reagentes na superfície do sólido, propiciando maior número de colisões eficazes e aumentando a quantidade de produto formado.

Figura 55. Cromatogramas, obtidos por GC-MS, das misturas de ciclohexanol e anidrido acético na ausência (controle) e após contato com $H^+(Cl^-@MeBU[6])$, iodo ou $H^+(I_2Cl^-@MeBU[6])$

Nos sistemas contendo iodo, a conversão de ciclohexanol em acetato de ciclohexila, calculada a partir da equação 7, foi de aproximadamente 100%, enquanto o caviplexo $H^+(I_2Cl^-@MeBU[6])$ foi capaz de converter 95,3% do substrato em produto (utilizando quantidades equimolares de iodo). O espectro de massas do acetato de ciclohexila mostra que o sinal associado ao íon de m/z 82,1 apresenta a maior intensidade relativa (veja a figura 56), fato associado com a maior estabilidade relativa desse íon radical. O sinal do íon molecular era previsto em m/z 142,2 mas não foi detectado durante a análise. No entanto, foi possível observar no espectro um sinal de baixa intensidade em m/z 127,1, associado ao cátion formado quando o íon molecular perde um radical metila ($\Delta m/z$ 15). O sinal de maior intensidade observado (m/z 82,1) está associado ao cátion-radical formado após o acetato de ciclohexila perder seu

grupamento acetila. Esse resultado mostra que é possível utilizar o caviplexo $H^+(I_2Cl^- @ MeBU[6])$ para esse tipo de reação, uma vez que o meio reacional extrai o iodo e este catalisa a reação de acetilação do ciclohexanol. Confirmada a obtenção do produto de interesse, seguimos para a acetalização do benzaldeído catalisada por iodo.

Figura 56. Espectro de massas, obtido por EI-MS, do acetato de ciclohexila (tempo de retenção igual a 6,9 min)

Fonte: próprio autor.

3.3.2.2 Acetalização do benzaldeído catalisada por iodo

A reação de acetalização consiste na formação de um acetal, que é um grupo funcional com a conectividade $R_2C(OR')_2$ (R' = grupo contendo carbono). Acetais podem ser produzidos, por exemplo,⁸⁹ a partir do ataque nucleofílico de álcoois a aldeídos ou cetona. Essa reação pode ser catalisada por iodo, uma vez que esse halogênio é capaz de ativar o grupamento carbonila do substrato.

Sendo assim, foram realizados experimentos de acetalização do benzaldeído utilizando o caviplexo $H^+(I_2Cl^- @ MeBU[6])$ como fonte de iodo. Para isso, frascos contendo a mistura de benzaldeído e metanol foram submetidos a agitação por 6 h em temperatura ambiente (28 °C),

sendo um deles controle e nos demais frascos foi adicionado $\text{H}^+(\text{Cl}^- @ \text{MeBU}[6])$, iodo ou $\text{H}^+(\text{I}_2\text{Cl}^- @ \text{MeBU}[6])$.

Como pode ser observado na figura 57, o benzaldeído (tempo de retenção igual a 5,7 min) é pouco convertido em benzaldeído dimetil acetal (tempo de retenção igual a 7,9 min), na ausência de iodo. O benzaldeído dimetilacetal é menos volátil que o benzaldeído, uma vez que os pontos de ebulição desses compostos são respectivamente iguais a 90 e 178 °C. Porém, como o benzaldeído dimetilacetal apresenta menor polaridade que o benzaldeído, a interação de suas moléculas com a fase estacionária apolar é mais intensa e seu tempo de retenção é maior.

É possível observar nos cromatogramas que a presença de $\text{H}^+(\text{Cl}^- @ \text{MeBU}[6])$ aumentou a conversão de reagente em produto em aproximadamente duas vezes, mesmo sem a dissolução do caviplexo na mistura de benzaldeído e metanol. Como apresentado antes, acreditamos que esse fato pode ser justificado por um efeito de adsorção dos reagentes na superfície do sólido, propiciando maior número de colisões eficazes.

Figura 57. Cromatogramas, obtidos por GC-MS, das misturas de benzaldeído e metanol na ausência (controle) e após contato com $\text{H}^+(\text{Cl}^- @ \text{MeBU}[6])$, iodo ou $\text{H}^+(\text{I}_2\text{Cl}^- @ \text{MeBU}[6])$

Fonte: próprio autor.

No frasco contendo iodo dissolvido, a conversão de benzaldeído em benzaldeído dimetil acetal, calculada utilizando a equação 7, foi de aproximadamente 99%, enquanto o caviplexo $H^+(I_2Cl^-@MeBU[6])$ foi capaz de converter aproximadamente 94% do substrato em produto (utilizando quantidades equimolares de iodo). O espectro de massas do benzaldeído dimetil acetal mostra que o íon de m/z 121,1 é o mais abundante (veja a figura 58), sendo esse íon formado quando o produto (m/z 152,1), perde um radical metóxi ($\Delta m/z$ 31). A acetalização do benzaldeído é outro exemplo de que o caviplexo $H^+(I_2Cl^-@MeBU[6])$ pode ser utilizado como fonte de iodo. A seguir, apresentamos os resultados da bromação do fenol.

Figura 58. Espectro de massas, obtido por EI-MS, do benzaldeído dimetil acetal (tempo de retenção igual a 7,9 min)

Fonte: próprio autor.

3.3.2.3 Bromação do fenol

A reação de bromação do fenol consiste em uma substituição eletrofílica do anel aromático. Como o substituinte $-OH$ ativa o anel aromático por ressonância, a reação com bromo molecular ocorre rapidamente.⁹⁰ Frascos contendo solução de fenol em água foram submetidos a agitação por 10 min em temperatura ambiente (28 °C), sendo o $H^+(Cl^-@MeBU[6])$ adicionado no primeiro, o bromo no segundo, o $H^+(Br_2Cl^-@MeBU[6])$ no terceiro

e o quarto mantido como controle. Como pode ser observado na figura 59, o 2,4,6-tribromofenol (tempo de retenção igual a 11,6 min) fica retido na coluna apolar por mais tempo que o fenol. Isso pode ser explicado pelo fato do 2,4,6-tribromofenol apresentar elevado ponto de ebulição (282 °C) e ser menos polar que o fenol.

De acordo com os cromatogramas obtidos, no frasco contendo bromo a conversão de fenol (tempo de retenção igual a 5,9 min) em 2,4,6-tribromofenol (tempo de retenção igual a 11,6 min) foi de 99,5%, enquanto o caviplexo $H^+(Br_2Cl^-@MeBU[6])$ foi capaz de converter 98,6% do substrato em produto.

Figura 59. Cromatogramas, obtidos por GC-MS, do fenol na ausência (controle) e após contato com $H^+(Cl^-@MeBU[6])$, bromo ou $H^+(Br_2Cl^-@MeBU[6])$

Fonte: próprio autor.

O espectro de massas do 2,4,6-tribromofenol mostra que os sinais associados aos íons moleculares de $m/z = 327,8$ (^{79}Br ^{79}Br ^{79}Br), $329,8$ (^{79}Br ^{79}Br ^{81}Br), $331,8$ (^{79}Br ^{81}Br ^{81}Br) e $333,8$ (^{81}Br ^{81}Br ^{81}Br) apresentam as maiores intensidades relativas (veja a figura 60). As

intensidades relativas dos sinais em m/z 329,8 e 331,8 são maiores por uma questão estatística, uma vez que a probabilidade dos íons formados terem ao menos um átomo de ^{79}Br e de ^{81}Br é maior que a probabilidade dos íons conterem todos os átomos bromo com a mesma massa atômica. Além disso, foi possível verificar o íon proveniente da perda de dois radicais bromo e um radical carboxil (m/z 141,0 e 143,0) do produto 2,4,6-tribromofenol.

Esses resultados mostram que o caviplexo $\text{H}^+(\text{Br}_2\text{Cl}^- @ \text{MeBU}[6])$ pode ser utilizado como fonte de bromo, uma vez que o meio reacional extrai o bromo do caviplexo e permite a bromação do fenol. A seguir apresentamos os resultados de bromação do ciclohexeno.

Figura 60. Espectro de massas, obtido por EI-MS, do 2,4,6-tribromofenol (tempo de retenção igual a 11,6 min)

Fonte: próprio autor.

3.3.2.4 Bromação do ciclohexeno

A bromação do ciclohexeno é uma reação de adição eletrofílica, sendo o bromo molecular atacado pela insaturação do alceno. O produto da reação é o trans-1,2-dibromociclohexano, uma vez que os substituintes bromo são volumoso e a menor energia é

obtida pelo distanciamento desses grupos. Frascos contendo solução de ciclohexeno em diclorometano foram submetidos a agitação por 1 h à temperatura ambiente (28 °C), sendo o primeiro mantido como controle, o $\text{H}^+(\text{Cl}^-@\text{MeBU}[6])$ adicionado no segundo, o bromo no terceiro e o $\text{H}^+(\text{Br}_2\text{Cl}^-@\text{MeBU}[6])$ no quarto.

Os cromatogramas obtidos mostraram que houve conversão do ciclohexeno em trans-1,2-dibromociclohexano (tempo de retenção igual a 9,4 min) tanto na presença de bromo quanto de $\text{H}^+(\text{Br}_2\text{Cl}^-@\text{MeBU}[6])$, como pode ser verificado na figura 61. No frasco contendo bromo, a conversão de ciclohexeno em trans-1,2-dibromociclohexano foi de 99%, enquanto o caviplexo $\text{H}^+(\text{Br}_2\text{Cl}^-@\text{MeBU}[6])$ foi capaz de converter aproximadamente 98% do substrato.

Figura 61. Cromatogramas, obtidos por GC-MS, do ciclohexeno na ausência (controle) e após contato com $\text{H}^+(\text{Cl}^-@\text{MeBU}[6])$, bromo ou $\text{H}^+(\text{Br}_2\text{Cl}^-@\text{MeBU}[6])$

Fonte: próprio autor.

Um ponto importante a ser destacado é que o ciclohexeno não foi observado nos cromatogramas. O ciclohexeno reage com o diclorometano em temperaturas mais elevadas e forma produtos clorados.⁹¹ Nos cromatogramas do controle e $\text{H}^+(\text{Cl}^-@\text{MeBU}[6])$, é possível observar o 2-cloro-ciclohexan-1-ol (tempo de retenção igual a 6,8 min) e produtos de

polimerização do ciclohexeno (tempo de retenção igual a 11,3 min).⁹¹ Esses últimos compostos não são observados em quantidades significativas nos demais cromatogramas, uma vez que o composto inserido no cromatógrafo foi o trans-1,2-dibromociclohexano, e não o ciclohexeno.

O espectro de massas do trans-1,2-dibromociclohexano apresenta o sinal base em $m/z = 81,2$ (veja a figura 62), que é atribuído ao cátion de ciclohexeno formado pela perda de dois átomos de bromo e um de hidrogênio. Além disso, também foi possível detectar os sinais dos íons moleculares (m/z 243,9, 241,9 e 239,9 para as combinações $^{81}\text{Br}^{81}\text{Br}$, $^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}$ e $^{79}\text{Br}^{79}\text{Br}$, respectivamente) e dos íons formados após o trans-1,2-dibromociclohexano perder um radical bromo (m/z 161,1 e 163,1 para ^{79}Br e ^{81}Br , respectivamente). Confirmada a capacidade do cavipléxido $\text{H}^+(\text{Br}_2\text{Cl}^- @ \text{MeBU}[6])$ de fornecer bromo para meios reacionais, apresentamos a seguir os resultados obtidos para a halogenação do ciclohexeno utilizando IBr .

Figura 62. Espectro de massas, obtido por EI-MS, do trans-1,2-dibromociclohexano (tempo de retenção igual a 9,2 min)

Fonte: próprio autor.

3.3.2.5 Halogenação do ciclohexeno com brometo de iodo

A halogenação do ciclohexeno com brometo de iodo consiste em uma reação de adição eletrofílica, sendo o iodo o átomo atacado pela insaturação do alceno. Essa reação é muito

similar a bromação apresentada anteriormente e foi realizada para avaliar a capacidade do caviplexo $H^+(BrICl^-@MeBU[6])$ de fornecer brometo de iodo ao meio.⁸¹

Frascos contendo solução de ciclohexeno em diclorometano foram submetidos a agitação por 1 h, à temperatura ambiente (28 °C), sendo um deles controle e nos demais foi adicionado $H^+(Cl^-@MeBU[6])$, brometo de iodo ou $H^+(BrICl^-@MeBU[6])$. Os cromatogramas obtidos mostraram que houve conversão do ciclohexeno em (E)-1-bromo-2-iodociclohexano (tempo de retenção igual a 10,1 min) tanto na presença de brometo de iodo quando de $H^+(BrICl^-@MeBU[6])$, como pode ser verificado na figura 63. Assim como observado anteriormente, os cromatogramas do controle e do $H^+(Cl^-@MeBU[6])$ contém o 2-cloro-ciclohexan-1-ol (tempo de retenção igual a 6,8 min) e produtos de polimerização do ciclohexeno (tempo de retenção igual a 11,3 min).⁹¹

Figura 63. Cromatogramas, obtidos por GC-MS, do ciclohexeno na ausência (controle) e após contato com $H^+(Cl^-@MeBU[6])$, brometo de iodo ou $H^+(BrICl^-@MeBU[6])$

Fonte: próprio autor.

Além do produto majoritário (E)-1-bromo-2-iodociclohexano, o composto trans-1,2-dibromociclohexano (tempo de retenção igual a 9,2 min) foi formado tanto utilizando brometo

de iodo quanto o $\text{H}^+(\text{BrICl}^- @ \text{MeBU}[6])$. O substituinte iodo é um excelente grupo de saída, o que explica a conversão de (E)-1-bromo-2-iodociclohexano em trans-1,2-dibromociclohexano pelo ataque nucleofílico de íons brometo (oriundos do próprio IBr) ao carbono ligado ao iodo.

Para a síntese realizada com o caviplexo $\text{H}^+(\text{BrICl}^- @ \text{MeBU}[6])$ foi possível observar ainda a formação do (E)-1-bromo-2-clorociclohexano (tempo de retenção igual a 9,4 min). O processo de formação desse composto ainda não foi completamente entendido, mas provavelmente envolve a troca do íon cloreto presente no caviplexo sólido por íons iodeto provenientes do (E)-1-bromo-2-iodociclohexano, uma vez que a constante de associação do caviplexo $\text{H}^+(\text{I}^- @ \text{MeBU}[6])$ é cerca de mil vezes maior que a do $\text{H}^+(\text{Cl}^- @ \text{MeBU}[6])$.⁴⁴

O espectro de massas do (E)-1-bromo-2-iodociclohexano mostra que o sinal associado ao íon de m/z 81,3 apresenta a maior intensidade relativa (veja a figura 64). No entanto, também foi possível verificar os sinais dos íons moleculares ($m/z = 287,8$ e $289,8$ para ^{79}Br e ^{81}Br , respectivamente) e os íons gerados quando o (E)-1-bromo-2-iodociclohexano perde um radical bromo (m/z 208,9) e um radical iodo (m/z 160,9 e 162,9 para ^{79}Br e ^{81}Br , respectivamente).

Figura 64. Espectro de massas, obtido por EI-MS, do (E)-1-bromo-2-iodociclohexano (tempo de retenção igual a 10,1 min)

Fonte: próprio autor.

De acordo com os resultados obtidos, o caviplexo $H^+(BrICl^-@MeBU[6])$ pode ser utilizado como fonte de brometo de iodo. No entanto, como se trata de uma síntese assimétrica, o produto de síntese consiste em uma mistura combinações de ciclohexanos halogenados, contendo bromo, iodo e cloro.

3.4 CONCLUSÕES PARCIAIS

Os resultados obtidos mostraram que o caviplexo $H^+(Cl^-@MeBU[6])$, no estado sólido, é capaz de reter maiores quantidades dos halogênios bromo, iodo e brometo de iodo a partir da formação de trihaletos mistos do tipo $H^+(X_2Cl^-@MeBU[6])$, espécies que foram identificadas por análises termogravimétricas e de espalhamento Raman.

As titulações acompanhadas por UV-Vis e RMN de 1H indicaram que os trihaletos mistos $H^+(X_2Cl^-@MeBU[6])$ ($X_2 = Br_2, I_2$ e IBr) também são formados em solução. As constantes de associação dos trihaletos caviplexados foram determinadas por titulações de RMN de 1H e os resultados mostraram que as constantes seguem a ordem $H^+(Br_2Cl^-@MeBU[6]) < H^+(I_2Cl^-@MeBU[6]) < H^+(BrICl^-@MeBU[6])$.

Após serem caracterizados, os caviplexos $H^+(X_2Cl^-@MeBU[6])$ ($X_2 = Br_2, I_2$ e IBr) foram utilizados como fontes de halogênios em algumas reações presentes na literatura. Os resultados obtidos por CG-MS mostraram que os caviplexos $H^+(X_2Cl^-@MeBU[6])$ ($X_2 = Br_2, I_2$ e IBr) forneceram os halogênios aos meios reacionais para a formação dos produtos. Portanto, é possível concluir que o caviplexo $H^+(Cl^-@MeBU[6])$ é capaz de reter os gases iodo, bromo e brometo de iodo no estado sólido e liberá-los em solução. A principal vantagem de se utilizar os caviplexos $H^+(X_2Cl^-@MeBU[6])$ ($X_2 = Br_2, I_2$ e IBr) ao invés dos halogênios livres está associada com o manuseio, uma vez que os vapores dos halogênios, em geral, são tóxicos e oxidantes.

Finalizados os estudos de capturas de gases de halogênios utilizando a $MeBU[6]$, seguimos para a síntese e caracterização de compotos desse macrociclo com íons terras-raras.

CAPÍTULO 4: Síntese e caracterização dos compostos de metil-bambus[6]urila com íons terras-raras(III)

4.1 APRESENTAÇÃO

Os elementos que constituem o grupo das terras-raras são o escândio (Sc), o ítrio (Y) e os elementos da série dos lantanídeos (do lantânio ao lutécio). Diferente do que a expressão sugere, as terras-raras são relativamente abundantes na crosta terrestre e os elementos desse grupo encontram aplicações como fluoróforos em dispositivos eletrônicos,⁹² componentes de catalisadores de veículos,⁹³ estabilizadores de zeólitas para o craqueamento do petróleo,⁹⁴ dentre outras.^{95,96}

Para os lantanídeos neutros, a distribuição eletrônica tem a forma geral $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^6 6s^2 4f^n 5d^x$, onde $0 \leq n \leq 14$, $x = 1$ para La, Ce, Gd e Lu e $x = 0$ para os demais.^{95,97} A figura 65 mostra a função de distribuição radial dos orbitais 4f, 5d, 6s e 6p para o íon samário(III), considerando ou não efeitos relativísticos (correção massa-velocidade quando os elétrons apresentam velocidade próxima à da luz).⁹⁸ Os orbitais 4f apresentam caráter interno, isto é, possuem sua função de distribuição radial concentrada nas proximidades do núcleo. Os orbitais 5d e 6s, em média, são mais externos que os orbitais 4f, e por isso perdem os elétrons mais facilmente para a formação de íons.

Figura 65. Função de distribuição radial, $P(R)$, dos orbitais 4f, 5d, 6s e 6p para o íon Sm^{3+} considerando ou não efeitos relativísticos

Fonte: adaptado da referência 98.

Ainda que apresentem um caráter mais interno, os orbitais 4f possuem baixa capacidade de blindagem. Por conta disso, a carga nuclear efetiva sobre os elétrons 5s, 5p, 5d e 6s é relativamente grande e os raios atômicos/iônicos são menores que os esperados segundo as tendências de tamanho na tabela periódica (contração lantanídea). Outro ponto a ser destacado é que o raio iônico dos lantanídeos varia pouco ao longo do grupo, sendo que o decréscimo do raio no sentido do lantânio (1,17 Å) até o lutécio (1,00 Å) é de 0,17 Å.⁹⁵ Como os íons lantanídeos apresentam cargas elevadas (em geral 3+) e raios iônicos semelhantes, as razões carga-raio dos íons são parecidas. Isso explica, por exemplo, a similaridade química dos íons terras-raras e o fato dessas espécies adotarem números de coordenação que vão de 6 até 10.^{95,99}

Os íons terras-raras fazem ligações químicas com caráter majoritariamente iônico, uma vez que os orbitais 4f apresentam caráter interno e a sobreposição destes orbitais com os dos ligantes é muito pequena. Por conta disso, a influência dos ligantes sobre os níveis energéticos dos orbitais 4f é pequena, mas não desprezível. A figura 66 apresenta as quebras de degenerescência dos orbitais 4f em ambiente esférico em função de efeitos eletrônicos, acoplamento spin-órbita e campo cristalino.⁹²

Figura 66. Quebras de degenerescência dos orbitais 4f ocasionada por repulsões eletrônicas, acoplamento spin-órbita e campo cristalino

Fonte: adaptado da referência 92.

A primeira quebra de degenerescência dos orbitais 4f ($\sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$) é consequência das repulsões entre os elétrons da espécie polieletrônica e resulta em termos do tipo $(2S+1)L$, onde S é o número quântico momento angular de spin total e L é o número quântico momento angular orbital total. Como os lantanídeos apresentam números atômicos altos (de 56 até 71), o núcleo tem grande influência sobre o movimento dos elétrons e promove o acoplamento spin-órbita, que ocasiona a quebra da degenerescência ($\sim 10^3 \text{ cm}^{-1}$) dos termos $(2S+1)L$ em $(2S+1)$ componentes do tipo $(2S+1)L_J$, em que J é o número quântico momento angular total. Por fim, a inserção de íons lantanídeos em um campo cristalino ocasiona quebras de degenerescência ($\sim 10^2 \text{ cm}^{-1}$) dos termos $(2S+1)L_J$ em até $(2J+1)$ componentes, a depender da simetria.¹⁰⁰⁻¹⁰²

Um esquema prático que resume os níveis de energia dos íons lantanídeos trivalentes é o chamado diagrama de Dieke, que pode ser utilizado independentemente do ambiente químico no qual o íon está inserido (veja a figura 67).¹⁰³ Esse diagrama permite explicar as propriedades espectroscópicas dos íons lantanídeos, como por exemplo a emissão de luz verde (490-570 nm, faixa equivalente a $20400\text{-}17540 \text{ cm}^{-1}$) durante o decaimento radiativo do íon Tb^{3+} no estado 5D_4 para estados 7F_J ($J = 5$ e 6). É importante ressaltar que a emissão dos lantanídeos pode ser intensificada por ação do ligante, uma vez que esta espécie pode absorver radiação e transferir energia de seu estado excitado para os níveis emissores dos lantanídeos (efeito antena).

Figura 67. Diagrama parcial de energia dos íons lantanídeos trivalentes. Os níveis fundamentais estão indicados em azul, enquanto os principais níveis emissores estão em vermelho

Fonte: adaptado da referência 103.

Como apresentado anteriormente, os íons terras-raras(III) são classificadas como ácidos duros de Pearson (elevada razão carga/raio). Como as carboxilas são bases duras de Pearson, a interação com os íons terras-raras(III) é termodinamicamente favorecida. Nessa perspectiva, efetuamos sínteses com a intenção de preparar complexos de MeBU[6] com os íons terras-raras(III) ítrio, lantânio, cério, praseodímio e európio, como será apresentado em seguida.

4.2 PROCEDIMENTOS ESPECÍFICOS

4.2.1 Síntese dos compostos de $H^+(Cl^-@MeBU[6])$ com os íons terras-raras(III)

Para as sínteses dos compostos, o cloreto de íon terra-rara(III) (0,026 mmol de $YCl_3 \cdot 6H_2O$, $LaCl_3 \cdot 7H_2O$, $CeCl_3 \cdot 7H_2O$, $PrCl_3 \cdot 7H_2O$ ou $EuCl_3$ anidro), 22 mg de $H^+(Cl^-@MeBU[6]) \cdot 4H_2O$ (0,018 mmol) e 8 mL de $CH_3OH/CHCl_3$ (1:1 em mol) foram adicionados em um tubo Ace Glass[®]. Os sistemas selados foram aquecidos a 75 °C em banho de óleo de silicone durante 8 h e após esse intervalo de tempo foram resfriados com a lenta redução de temperatura do banho de óleo. As misturas obtidas foram centrifugadas e os produtos sólidos lavados duas vezes com 3 mL de mistura $CH_3OH/CHCl_3$ (1:1 em mol).

4.2.2 Titulação condutimétrica

Para as titulações, 4 mL de solução de $H^+(Cl^-@MeBU[6])$ 1 mmol L^{-1} em mistura de $CH_3OH/CHCl_3$ (1:1 em mol), foram adicionados em um béquer e mantidos sob agitação. Em seguida, volumes fixos de 100 μL de soluções 5 mmol L^{-1} de cloretos de terras-raras(III) ($YCl_3 \cdot 6H_2O$, $LaCl_3 \cdot 7H_2O$, $CeCl_3 \cdot 7H_2O$, $PrCl_3 \cdot 7H_2O$ ou $EuCl_3$ anidro) em mistura de $CH_3OH/CHCl_3$ (1:1 em mol) foram adicionados a solução do caviplexo e a condutividade do sistema registrada (a 26 °C). Um procedimento similar foi efetuado com água ao invés da solução de $H^+(Cl^-@MeBU[6])$ para a obtenção de um controle.

4.2.3 Cálculos computacionais

Os cálculos computacionais do composto de íon európio(III) com MeBU[6] foram efetuados utilizando o modelo semi-empírico Sparkle/PM3, que considera o íon como uma partícula pontual de carga 3+ que gera um campo elétrico que perturba a energia dos ligantes.¹⁰⁴

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1 Caracterização dos compostos de MeBU[6] com íons terras-raras(III)

Inicialmente, efetuamos titulações condutimétricas utilizando soluções de íons terras-raras(III), na forma de sais com íon cloreto, com o caviplexo $H^+(Cl^-@MeBU[6])$ em mistura de $CH_3OH/CHCl_3$ (1:1 em mol). A escolha do caviplexo ao invés do macrociclo livre de ânion foi para descartar a inclusão do íon cloreto na MeBU[6], que resultaria na redução da condutividade elétrica e poderia levar a interpretações incorretas.

Em teoria, a complexação dos íons terras-raras(III) com a MeBU[6] deveria ocasionar a diminuição da mobilidade iônica dos cátions, uma vez que estes formariam íons complexos relativamente grandes. A mobilidade de um íon em solução (μ) pode ser descrita conforme a equação 14

$$\mu = \frac{z}{6\pi\eta r} \quad (14)$$

em que z e r são respectivamente a carga e raio do íon e η é a viscosidade da solução. A condutividade elétrica da solução (κ), por sua vez, está relacionada com a mobilidade de todos os íon ($\mu_T = \sum \mu$) de acordo com a equação 15

$$\kappa = z \alpha v \mu_T F \quad (15)$$

em que z é a carga do íon, α é a atividade da solução, v é o fator de dissociação e F é a constante de Faraday.^{43,87} A equação acima mostra que a condutividade elétrica e mobilidade iônica são grandezas diretamente proporcionais, ou seja, a diminuição de uma leva à redução da outra.

A figura 68 mostra como a condutividade elétrica dos cloretos de terras-raras(III), na presença e na ausência de $H^+(Cl^-@MeBU[6])$, varia em função da concentração desses sais. Se houvesse complexação dos cátions com o macrociclo, as titulações deveriam fornecer curvas de condutividade elétrica com pelo menos duas retas com diferentes coeficientes angulares, uma vez a mobilidade iônica dos íons terras-raras(III) livres e complexados deveria ser diferente. No entanto, as curvas obtidas para os cloretos de terras-raras(III) na presença e na ausência do macrociclo foram muito parecidas, indicando pouca (ou nenhuma) interação entre o caviplexo $H^+(Cl^-@MeBU[6])$ e os íons Y^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} e Eu^{3+} , a 26 °C.

Figura 68. Variação de condutividade de soluções de cloretos de terras-raras(III) em $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CHCl}_3$ (1:1 em mol) em função de sua concentração, na ausência (a) e presença (b) de $\text{H}^+(\text{Cl}^-@\text{MeBU}[6])$ 1 mmol L^{-1} , a 26°C

Fonte: próprio autor.

De acordo com a literatura, a reação de cucurbiturilas com íons terras-raras(III) hidratados,⁵⁶ sob condições solvotermiais, ocasiona a formação de quelatos na forma de precipitados durante as sínteses. Sendo assim, preparamos soluções contendo cloretos de terras-raras(III) e $\text{H}^+(\text{Cl}^-@\text{MeBU}[6])$ em mistura de $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CHCl}_3$ (1:1 em mol) e as aquecemos sob condições solvotermiais com o objetivo de favorecer a formação dos compostos de coordenação. Além da síntese em mistura de $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CHCl}_3$, testamos também reações em DMF e DMSO.

No entanto, observamos a formação de precipitado somente na mistura $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CHCl}_3$ (veja a tabela 13). Vale ressaltar que os sobrenadantes das sínteses efetuadas em $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CHCl}_3$ não continham produtos^[6] e que as soluções isoladas dos cloretos de terras-raras(III) e $\text{H}^+(\text{Cl}^- @ \text{MeBU}[6])$ não forneceram precipitado em mistura de $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CHCl}_3$ após o aquecimento nas mesmas condições utilizadas para as sínteses.

Tabela 13. Sínteses em diferentes solventes e condições utilizando 0,026 mmol de TRCl_3 e 0,018 mmol de $\text{H}^+(\text{Cl}^- @ \text{MeBU}[6])$

Sistema	Volume (mL)	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Precipitado
DMSO	8	80	8	Não
DMF	8	100	8	Não
DMF	1	100	24	Não
$\text{CH}_3\text{OH}/\text{CHCl}_3$ 1:1 mol	8	75	8	Sim

Fonte: próprio autor.

A presença dos íons Ce^{3+} , Pr^{3+} e Eu^{3+} nos produtos obtidos foi inicialmente confirmada pela luminescência característica dessas espécies, no estado sólido (veja as figuras 69 - 71). Com o auxílio do diagrama de Dieke e dados presentes na literatura, efetuamos a atribuição das bandas.^{102,103} É importante lembrar que os íons Y^{3+} e La^{3+} não apresentam emissões do tipo 4f-4f ou 4f-5d, uma vez que esses íons não apresentam elétrons nos orbitais 4f e 5d.

O espectro de emissão do produto de CeCl_3 e $\text{H}^+(\text{Cl}^- @ \text{MeBU}[6])$ apresenta uma banda em 340 nm (excitação em 305 nm), atribuída à transição (4f-5d) $^2\text{F} \rightarrow ^2\text{D}$ do íon Ce^{3+} que obedece as regras de seleção de spin e de Laporte (paridade). No caso do produto de PrCl_3 e $\text{H}^+(\text{Cl}^- @ \text{MeBU}[6])$, o espectro de emissão (excitação em 367 nm) contém bandas em 474, 490, 591, 636 e 686 nm, atribuídas respectivamente às transições (4f-4f) $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$, $^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{H}_4$, $^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{H}_6$ e $^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{F}_2$ do íon Pr^{3+} . No caso do praseodímio, ainda que as transições são proibidas por Laporte (envolve níveis de mesma paridade), elas são permitidas por spin. A baixa intensidade relativa das bandas de emissão do íon Pr^{3+} fornecem indícios da presença de supressores de luminescência, como moléculas de água por exemplo, no composto.

Por fim, o espectro de emissão (excitação em 392 nm) do produto de EuCl_3 e $\text{H}^+(\text{Cl}^- @ \text{MeBU}[6])$ apresenta bandas em 579, 591, 615, 651 e 700 nm, atribuídas respectivamente às transições (4f-4f) $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$. Nesse caso, as transições violam as regras de seleção de spin e Laporte, mas são permitidas por outros mecanismos que serão discutidos de forma aprofundada na seção 4.3.2.

^[6] Os espectros de RMN dos compostos presentes no sobrenadante se encontram na seção apêndice (figura A30).

Figura 69. Espectros de emissão e excitação do produto de $\text{H}^+(\text{Cl}^-@ \text{MeBU}[6])$ e CeCl_3 no estado sólido

Fonte: próprio autor.

Figura 70. Espectros de emissão e excitação do produto de $\text{H}^+(\text{Cl}^-@ \text{MeBU}[6])$ e PrCl_3 , no estado sólido

Fonte: próprio autor.

Figura 71. Espectros de emissão e excitação do produto de $H^+(Cl^-@MeBU[6])$ e $EuCl_3$, no estado sólido

Fonte: próprio autor.

Análises termogravimétricas (TGA) foram efetuadas para determinar a quantidade de íons terras-raras(III) presentes nos produtos. Para isso, as amostras sólidas foram aquecidas até 1000 °C, sob atmosfera oxidante, para garantir que os íons terras-raras(III) fossem convertidos em seus óxidos. É importante ressaltar que na faixa de 100-200 °C os cloretos de terras-raras(III) se encontram majoritariamente na forma desidratada, o que facilita os cálculos.^{105,106}

De acordo com a literatura, a $H^+(Cl^-@MeBU[6])$ sofre decomposição em 300 °C, sob atmosfera oxidante, e sua massa residual em 700 °C é aproximadamente igual a zero.⁴⁵ Sendo assim, calculamos o número de mol dos óxidos de terras-raras, com fórmula genérica TR_xO_y (Y_2O_3 , La_2O_3 , Eu_2O_3 , CeO_2 e Pr_6O_{11}) dividindo a massa do resíduo do aquecimento pela massa molar do óxido. A relação entre os números de mol de íons terras-raras (n_{TR}) e seus óxidos (n_{TRxOy}) é dada pela equação 16

$$n_{TR} = x n_{TRxOy} \quad (16)$$

em que x é o índice do óxido de terra-rara analisado. Como os cloretos de terras-raras possuem fórmula geral $TRCl_3$, o número de mol dessas espécies é igual a n_{TR} . Como a massa total (m_T)

na faixa de 250-300 °C tem a contribuição da MeBU[6] (m_{BU}) e de $TRCl_3$ (m_{TRCl_3}), temos a relação dada pela equação 17

$$m_T = m_{BU} + m_{TRCl_3} \quad (17)$$

Como o valor de m_{TRCl_3} é calculado pela multiplicação da massa molar de $TRCl_3$ ($TR = Y, La, Ce, Pr$ e Eu) pelo valor de n_{TR} , é possível determinar o valor de m_{BU} . Sendo assim, o número de mol de MeBU[6] (n_{BU}) será dado pela equação 18

$$n_{BU} = \frac{m_{BU}}{M_{BU}} \quad (18)$$

em que M_{BU} é a massa molar da MeBU[6], com valor igual a 1093 g mol^{-1} . As figuras 72 – 76 contém as curvas de TGA obtidas para cada um dos produtos de $H^+(Cl^-@MeBU[6])$ com cloretos de terras-raras(III).

Figura 72. Curva de TGA do produto de $H^+(Cl^-@MeBU[6])$ com cloreto de ítrio(III). Rampa de temperatura de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ e fluxo de ar sintético igual a 20 mL min^{-1}

Fonte: próprio autor.

Figura 73. Curva de TGA do produto de $\text{H}^+(\text{Cl}^- @ \text{MeBU}[6])$ com cloreto de lantânio(III). Rampa de temperatura de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ e fluxo de ar sintético igual a 20 mL min^{-1}

Fonte: próprio autor.

Figura 74. Curva de TGA do produto de $\text{H}^+(\text{Cl}^- @ \text{MeBU}[6])$ com cloreto de cério(III). Rampa de temperatura de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ e fluxo de ar sintético igual a 20 mL min^{-1}

Fonte: próprio autor.

Figura 75. Curva de TGA do produto de $\text{H}^+(\text{Cl}^- @ \text{MeBU}[6])$ com cloreto de praseodímio(III). Rampa de temperatura de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ e fluxo de ar sintético igual a 20 mL min^{-1}

Fonte: próprio autor.

Figura 76. Curva de TGA do produto de $\text{H}^+(\text{Cl}^- @ \text{MeBU}[6])$ com cloreto de európio(III). Rampa de temperatura de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ e fluxo de ar sintético igual a 20 mL min^{-1}

Fonte: próprio autor.

A tabela 14 contém os valores de número de mol calculados utilizando os resultados de TGA, bem como as proporções entre os íons terras-raras(III) e a MeBU[6] (a 250 °C). É importante ressaltar que os produtos não apresentaram perda de massa significativa na região de 250 até 300 °C, indicando que a MeBU[6] provavelmente se encontrava livre de ânion.⁴⁵ De acordo com os cálculos, os íons La^{3+} , Pr^{3+} e Eu^{3+} se encontram na estequiometria 1:1 com a MeBU[6], enquanto os íons Y^{3+} e Ce^{3+} na estequiometria 5:2.

Tabela 14. Quantidades em mol da MeBU[6] e íons terras-raras(III) presentes nos produtos			
Sistema	MeBU[6] (μmol)	TR (μmol)	TR / MeBU[6]
MeBU[6]· YCl_3	1,04	2,67	2,57
MeBU[6]· LaCl_3	2,23	2,54	1,14
MeBU[6]· CeCl_3	3,82	9,41	2,46
MeBU[6]· PrCl_3	5,39	6,26	1,16
MeBU[6]· EuCl_3	1,43	1,47	1,03

Fonte: próprio autor.

Análises de TGA-IV também foram efetuadas com os produtos de síntese para determinar quais compostos eram eliminados durante o aquecimento até 100 °C. De acordo com as figuras de 77 até 81, moléculas de água são liberadas durante o aquecimento de todos os produtos obtidos, uma vez que são observadas bandas nas regiões de 3500-3800 cm^{-1} (estiramentos O-H) e 1700-1500 cm^{-1} (deformações H-O-H).⁴⁵ Além disso, as bandas na região de 3100-3000 cm^{-1} foram atribuídas ao estiramento C-H do clorofórmio.¹⁰⁷

Figura 77. Espectro de TGA-IV obtido durante o aquecimento do produto $\text{YCl}_3 \cdot \text{MeBU}[6]$

Fonte: próprio autor.

Figura 78. Espectro de TGA-IV obtido durante o aquecimento do produto $\text{LaCl}_3 \cdot \text{MeBU}$ [6]

Fonte: próprio autor.

Figura 79. Espectro de TGA-IV obtido durante o aquecimento do produto $\text{CeCl}_3 \cdot \text{MeBU}$ [6]

Fonte: próprio autor.

Figura 80. Espectro de TGA-IV obtido durante o aquecimento do produto $\text{PrCl}_3 \cdot \text{MeBU}$ [6]

Fonte: próprio autor.

Figura 81. Espectro de TGA-IV obtido durante o aquecimento do produto $\text{EuCl}_3 \cdot \text{MeBU}$ [6]

Fonte: próprio autor.

De posse dessas informações, efetuamos análises elementares para determinar a composição percentual de C, N e H nos produtos obtidos (veja a tabela 15). É possível observar na maioria dos sistemas (exceto o cério) a presença de clorofórmio nos compostos, solvente proveniente da mistura de $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CHCl}_3$ (1:1 em mol) utilizada nas sínteses. No entanto, as quantidades de moléculas de água nos produtos obtidos foram maiores que as de clorofórmio em todos os sistemas analisados. Nos meios reacionais utilizados, os números de mol de clorofórmio, metanol e água (considerando somente as provenientes da MeBU[6]) eram respectivamente iguais a 70, 70 e 0,07 mmol. As composições elementares obtidas comprovam o fato dos íons terras-raras(III) apresentarem elevada afinidade por moléculas de água.

Tabela 15. Composição elementar dos produtos de MeBU[6] e íons terras-raras(III)

Sistema	Composição Teórica (%)			Composição Empírica (%)		
	C	H	N	C	H	N
$(\text{YCl}_3)_5 \cdot 2\text{MeBU}[6] \cdot 25\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CHCl}_3$	26,82	4,50	17,45	26,93	4,74	17,46
$\text{LaCl}_3 \cdot \text{MeBU}[6] \cdot 9\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CHCl}_3$	30,38	4,64	19,33	30,14	4,86	19,40
$(\text{CeCl}_3)_5 \cdot 2\text{MeBU}[6] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	26,69	4,27	17,79	26,70	4,32	17,66
$\text{PrCl}_3 \cdot \text{MeBU}[6] \cdot 11\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CHCl}_3$	31,16	5,05	20,29	31,24	5,03	20,11
$\text{EuCl}_3 \cdot \text{MeBU}[6] \cdot 7\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CHCl}_3$	30,79	4,46	19,59	30,44	4,74	19,94

Fonte: próprio autor.

A tabela 16 contém as massas dos sólidos obtidos após a secagem. A partir dos resultados obtidos, é possível observar que o rendimento médio para as sínteses com TR^{3+} (exceto Y^{3+}) foi em torno de 40%. Essa similaridade pode ser explicada em função da pequena variação do raio iônico dos íons TR^{3+} , que varia de 1,10 a 1,20 Å no sentido do lantânio para o európio.^{95,108} Como o raio iônico do íon Y^{3+} é 0,90 Å,¹⁰⁹ a interação desse íon com a MeBU[6] deve ser menos intensa, resultando em uma menor quantidade de produto durante a síntese.

Tabela 16. Massas dos produtos obtidos nas sínteses de MeBU[6] com os cloretos de íons terras-raras

Sistema	Massa teórica	Massa do produto	Rendimento (%)
	R = 100 % (mg)	(mg)	
$(\text{YCl}_3)_5 \cdot 2\text{MeBU}[6] \cdot 25\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CHCl}_3$	19,4	$4,0 \pm 0,5$	$20,6 \pm 1,7$
$\text{LaCl}_3 \cdot \text{MeBU}[6] \cdot 9\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CHCl}_3$	31,3	$12,5 \pm 0,7$	$39,9 \pm 1,5$
$(\text{CeCl}_3)_5 \cdot 2\text{MeBU}[6] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	20,7	$9,8 \pm 0,8$	$47,3 \pm 2,5$
$\text{PrCl}_3 \cdot \text{MeBU}[6] \cdot 11\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CHCl}_3$	29,8	$11,5 \pm 0,5$	$38,6 \pm 1,1$
$\text{EuCl}_3 \cdot \text{MeBU}[6] \cdot 7\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CHCl}_3$	30,9	$13,4 \pm 1,0$	$43,4 \pm 2,2$

Fonte: próprio autor.

Análises de RMN de ^1H foram efetuadas com os produtos de síntese para avaliar a influência dos íons terras-raras(III) nos deslocamentos químicos dos hidrogênios da MeBU[6]. De acordo com os resultados, o macrociclo se encontra na forma de caviplexo $\text{H}^+(\text{Cl}^- @ \text{MeBU}[6])$ em solução. Provavelmente, os íons cloreto provenientes dos cloretos de terras-raras(III) são incluídos na MeBU[6] após a dissolução, uma vez que as análises de TGA indicaram que os produtos continham a MeBU[6] em sua forma livre de ânion.

Como pode ser observado na figura 82, os hidrogênios metínicos ($-\text{CH}$, 5,36 ppm), metilênicos ($-\text{CH}_2$, 5,05 ppm) e metílicos ($-\text{CH}_3$, 2,96 ppm) do caviplexo $\text{H}^+(\text{Cl}^- @ \text{MeBU}[6])$ não sofreram variação de deslocamento químico significativa na presença dos íons terras-raras(III). É sabido que o íon Eu^{3+} é muito utilizado como reagente de deslocamento em análises de RMN pelo fato de ser uma espécie paramagnética.⁹⁵ Basicamente, os elétrons desemparelhados do íon Eu^{3+} geram um campo magnético local que promove a polarização dos elétrons emparelhados do analito e afeta como estes últimos elétrons blindam ou desblindam seus núcleos.^{110,111}

Sendo assim, era esperado que na presença de íons como o Eu^{3+} , Ce^{3+} e Pr^{3+} houvesse grande variação do deslocamento químico dos hidrogênios da MeBU[6] por conta da anisotropia paramagnética. No entanto, nenhum sinal diferente na faixa de 0 a 14 ppm foi observado. Para o produto do macrociclo com íon Eu^{3+} , em particular, não observamos nenhum sinal diferente na faixa de 38 a -20 ppm.^[7]

No caso dos compostos de MeBU[6] com os íons Y^{3+} e La^{3+} , eram esperadas pequenas variações no deslocamento químico dos hidrogênios ou desdobramento dos sinais, uma vez que esses cátions não possuem elétrons desemparelhados. Ainda assim, não observamos qualquer variação significativa de deslocamento química dos hidrogênios do macrociclo, na presença desses cátions.

Estes resultados fornecem indícios de que os íons terras-raras(III) presentes nos produtos não estão associados ao macrociclo em solução. Provavelmente, os íons terras-raras(III) formaram complexos com moléculas de DMSO deuterado, e, por conta disso, nenhum sinal diferente foi observado nos espectros. Isso nos leva a concluir que os íons terras-raras(III) apresentam maior afinidade por DMSO que pelo macrociclo em questão.

^[7] O espectro de RMN de ^1H , com ampla faixa, do produto de MeBU[6] com o íon Eu^{3+} se encontra na seção Apêndice (figura A31). Os espectros ampliados dos produtos obtidos também se encontram na seção Apêndice (figura A32) desta tese.

Figura 82. Espectros de RMN de ^1H do caviplexo $\text{H}^+(\text{Cl}^- @ \text{MeBU}[6])$ e de seus produtos com íons terras-raras(III) em solução ($\text{DMSO } d_6$, 23 °C, 500 MHz). Intensidade do sinal da água = 1

Fonte: próprio autor.

Como o DMSO pode ter substituído as moléculas de MeBU[6] e formado complexos com os íons terras-raras(III), efetuamos análises de espectrometria de massas com ionização por *electrospray* (ESI-MS) utilizando uma suspensão dos produtos de cério, praseodímio e európio em mistura de CH₃OH/CHCl₃ 1:1 (em mol). Essa mistura de solventes, em teoria, não deveria favorecer a dissociação dos produtos, uma vez que estes últimos foram obtidos a partir dela. A tabela 17 contém alguns íons que eram esperados em análises de ESI-MS, no modo positivo, bem como suas razões m/z teóricas.

Tabela 17. Alguns íons complexos de MeBU[6] esperados em análise de ESI-MS em modo positivo e suas razões m/z teóricas

Íon	m/z teórica
(MeBU[6]+H) ⁺	1094,1
(MeBU[6]+Na) ⁺	1116,1
(MeBU[6]+Ce) ³⁺	411,1
(MeBU[6]+Ce+Cl) ²⁺	634,1 ³⁵ Cl
	636,1 ³⁷ Cl
(MeBU[6]+Pr) ³⁺	411,3
(MeBU[6]+Pr+Cl) ²⁺	634,5 ³⁵ Cl
	635,5 ³⁷ Cl
(MeBU[6]+Eu) ³⁺	414,7 ¹⁵¹ Eu
	415,3 ¹⁵³ Eu

Fonte: próprio autor.

Como pode ser observado na figura 83, os espectros de massas, em modo positivo, do cavipléxico livre e seus compostos com os íons Ce³⁺, Pr³⁺ e Eu³⁺ são muito similares e nenhum dos sinais esperados para os íons complexos de MeBU[6] e íons terras-raras(III) foram observados. Outros íons, com por exemplo (MeBU[6]+Pr+2Cl)⁺ ou (MeBU[6]+Ce+2Cl)⁺ cujas m/z são respectivamente iguais a 1304,0 e 1302,2 (considerando o isótopo ³⁵Cl), também não foram detectados. Os sinais em m/z 1093,8 e 1115,8 são atribuídos, respectivamente, aos íons complexos (MeBU[6]+H)⁺ e (MeBU[6]+Na)⁺. É importante ressaltar que o ácido fórmico é utilizado como fonte de prótons para a amostra, o que explica a existência do íon (MeBU[6]+H)⁺. Os íons sódio, por outro lado, são contaminantes provenientes dos solventes utilizados. A presença do íon complexo (MeBU[6]+Na)⁺ ao invés de íons (MeBU[6]+TR)³⁺, por exemplo, sugere que a MeBU[6] apresenta maior afinidade por íons sódio que por íons terras-raras(III). Os sinais observados em m/z 284, 415, 460 e 984 provavelmente estão associados com pequenas fragmentações do macrociclo durante a ionização branda.⁴²

Figura 83. Espectros de massas (ESI-MS), em modo positivo, do cavipléxo $\text{H}^+(\text{Cl}^-@ \text{MeBU}[6])$ e seus compostos com íons cério(III), praseodímio(III) e európio(III)

Fonte: próprio autor.

Como apresentado anteriormente, cálculos computacionais efetuados com os pares iônicos Na^+I^- e a MeBU[6], no vácuo, indicaram a interação dos cátions com as carboxilas do macrociclo (veja a figura 84). Os resultados de espectrometria de massas (ESI-MS) confirmam a interação do íon sódio com a MeBU[6], o que vai ao encontro dos resultados computacionais

presentes na literatura.⁵² Como em solução não obtivemos indícios da formação de complexos de MeBU[6] com íons terras-raras(III), efetuamos análises com os compostos no estado sólido.

Figura 84. Estruturas de menor energia da (a) MeBU[6] e (b) do complexo de MeBU[6] com íon sódio, obtidas por cálculos computacionais. As esferas amarela, azul, vermelha pequena, branca pequena, vermelha grande e branca grande representam, respectivamente, os átomos de carbono, nitrogênio, oxigênio, hidrogênio, iodo e sódio

Fonte: imagem adaptada da referência 52.

Análises de espalhamento Raman foram efetuadas com os sólidos obtidos para confirmar se haviam interações entre as carboxilas da MeBU[6] e os íons terras-raras(III). De acordo com a literatura,^{112,113} o estiramento das ligações $\text{C}=\text{O}-\text{TR}^{3+}$ é Raman-ativo e fornece bandas de intensidade média na região de $400\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ nos espectros vibracionais. Como pode ser observado na figura 85, os espectros da MeBU[6] contendo ou não os íons terras-raras(III) são muito parecidos, sendo possível observar as bandas atribuídas ao estiramento de carboxila (1712 cm^{-1}), a deformação de ligação C-H (CH_3 , 1427 cm^{-1}), a deformação de ligação C-H (CH_2 , 1265 cm^{-1}), ao estiramento das ligações N-C-N (ponte metilênica, 793 cm^{-1}) e às vibrações de menor energia do macrociclo na região de abaixo de 500 cm^{-1} , tais como as deformações do fragmento 1,3-dimetilureia por exemplo.^[8] A banda associada ao estiramento das ligações $\text{C}=\text{O}-\text{TR}^{3+}$ não foi observada em nenhum dos produtos obtidos. No entanto, é possível observar nos produtos de MeBU[6] com íons terras-raras(III) a presença de bandas na região de $1655\text{-}1660\text{ cm}^{-1}$. Essas bandas provavelmente estão associadas às carboxilas da MeBU[6] participando de ligações de hidrogênio, uma vez que essas interações ocasionam diminuição do deslocamento Raman dos estiramentos $\text{C}=\text{O}$.¹¹⁴

[8] Os espectros de FT-Raman ampliados se encontram na seção Apêndice (A33) desta tese.

Figura 85. Espectros de FT-Raman dos sólidos de $H^+(Cl^-@MeBU[6])$ com íons terras-raras(III). Os asteriscos indicam as bandas atribuídas aos estiramentos de carboxila da MeBU[6], enquanto o retângulo ressalta a região onde eram esperados os estiramentos $C=O-TR^{3+}$

Fonte: próprio autor.

Com base nos resultados apresentados, acreditamos que os sólidos obtidos nas sínteses são adutos de MeBU[6] com complexos de íons terras-raras(III) contendo ligantes água. Adutos similares formados por cucurbit[6]urilas e complexos de íons terras-raras(III) já foram relatados na literatura.^{115–117} Um exemplo desses sistemas é o aduto de $[Yb(H_2O)_8]^{3+}$ e $ReO_4^-@CB[6]$, que é mantido coeso por ligações de hidrogênio entre as moléculas de água do complexo de terra-rara e as carboxilas da cucurbit[6]urila (veja a figura 86).¹¹⁵ Isso explica, por exemplo, o fato de não observarmos estiramentos das ligações $C=O-TR^{3+}$ nas análises de espectroscopia Raman efetuadas com os compostos de MeBU[6] e íons terras-raras(III), mas observarmos as bandas na região de 1655-1660 cm^{-1} que atribuímos às ligações de hidrogênio envolvendo grupamentos carboxila. Os resultados de espectrometria de massas e RMN de 1H também forneceram indícios de que os compostos obtidos são adutos, uma vez que em solução se dissociaram facilmente.

Figura 86. Arranjo cristalino do aduto composto por $[\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$ e $\text{ReO}_4^- @ \text{CB}[6]$, destacando as ligações de hidrogênio (linhas tracejadas) entre moléculas de água e as carboxilas. As esferas azul, vermelha, rosa, verde e violeta representam, respectivamente, átomos de carbono, oxigênio, nitrogênio, rênio e itérbio

Fonte: imagem adaptada da referência 115.

Os espectros de FT-IV dos produtos, assim como os de FT-Raman, reforçaram a hipótese da formação de adutos. Como pode ser observado na figura 87, os espectros vibracionais dos adutos $\text{TRCl}_3 \cdot \text{MeBU}[6]$ são muito similares ao do macrociclo livre, exceto pelas bandas largas nas próximas de 1680 cm^{-1} . De acordo com a literatura,^{113,118,119} as ligações de hidrogênio podem diminuir a energia dos estiramentos $\text{C}=\text{O}$. Dessa forma, atribuímos as bandas próximas de 1680 cm^{-1} ao estiramento das carboxilas (1,3-dimetilureia) da $\text{MeBU}[6]$ que fazem ligações de hidrogênio com moléculas de água coordenadas aos íons terras-raras(III). A tabela 18 apresenta a diferença do número de onda das carboxilas (1,3-dimetilureia) da $\text{MeBU}[6]$ participando de ligações de hidrogênio e das que não participam.

Tabela 18. Diferença do número de onda das carboxilas (1,3-dimetilureia, 1702 cm^{-1}) da $\text{MeBU}[6]$ participando de ligações de hidrogênio e das mesmas carboxilas na ausência dessas interações

Sistema	Número de onda (cm^{-1})	Variação do número de onda (cm^{-1})
$\text{MeBU}[6]$	1702	-
$\text{MeBU}[6] \cdot \text{YCl}_3$	1683	-19
$\text{MeBU}[6] \cdot \text{LaCl}_3$	1682	-20
$\text{MeBU}[6] \cdot \text{CeCl}_3$	1680	-22
$\text{MeBU}[6] \cdot \text{PrCl}_3$	1670	-32
$\text{MeBU}[6] \cdot \text{EuCl}_3$	1680	-22

Fonte: próprio autor.

Figura 87. Espectros de FT-IR dos compostos de MeBU[6] e íons terras-raras(III) em pastilha de KBr

Fonte: próprio autor.

Além dos resultados de espectroscopia vibracional,^[9] os espectros eletrônicos dos produtos $\text{TRCl}_3 \cdot \text{MeBU}[6]$, no estado sólido, forneceram mais elementos que sustentam a hipótese de adutos. A MeBU[6] apresenta uma única banda em 204 nm, que é atribuída à transição permitida por Laporte $\pi^* \leftarrow \pi$ das carboxilas. Nos produtos de MeBU[6] com os íons terras-raras(III), as bandas em 204 nm sofreram deslocamento batocrômico, o que pode estar relacionado com ligações de hidrogênio envolvendo as carboxilas e moléculas de água coordenadas aos íons terras-raras(III). A influência das ligações de hidrogênio sobre a absorção de moléculas na região do UV-Vis já foi relatada na literatura^{120,121}

Os íons Y^{3+} e La^{3+} não apresentam absorção na região do UV-Vis por conta de transições 4f-4f ou 4f-5d, uma vez que essas espécies não possuem elétrons nos orbitais 4f. As bandas atribuídas a transição $\pi^* \leftarrow \pi$ das carboxilas da MeBU[6] nos produtos contendo os íons Y^{3+} e La^{3+} se encontram respectivamente em 212 e 215 nm (veja as figuras 88 e 89), fato que provavelmente está relacionado com os adutos de carboxilas com moléculas de água complexadas aos cátions supracitados.

^[9] Os espectros de infravermelho ampliados se encontram na seção Apêndice (A34) desta tese.

O aduto $\text{CeCl}_3 \cdot \text{MeBU}[6]$ (veja a figura 90) apresentou duas bandas em 245 (transição $^2D \leftarrow ^2F_{5/2}$) e 288 nm (transição $^2D \leftarrow ^2F_{7/2}$) associadas às transições 4f-5d do íon Ce^{3+} , que são permitidas segundo as regras de seleção de Laporte.¹²²⁻¹²⁴ A banda em 214 nm está associada com a transição $\pi^* \leftarrow \pi$ das carboxilas da MeBU[6] participando de ligações de hidrogênio com moléculas de água coordenadas ao íon Ce^{3+} .

No caso do aduto $\text{PrCl}_3 \cdot \text{MeBU}[6]$ (veja a figura 91), foram observadas bandas associadas com transições 4f-4f do íon Pr^{3+} em 590 nm (transição $^3P_1 \leftarrow ^3H_6$) e na região de 440-480 nm ($^3P_{J=0,1} \leftarrow ^3H_4$).^{125,126} Dado o caráter interno dos orbitais 4f,⁹⁵ não há deslocamento das transições características do íon Pr^{3+} . A banda associada à transição $\pi^* \leftarrow \pi$ das carboxilas da MeBU[6] participando de ligações de hidrogênio também pode ser observada no espectro em 214 nm.

Para o aduto $\text{EuCl}_3 \cdot \text{MeBU}[6]$ (veja a figura 92), foi possível observar as bandas 4f-4f do íon Eu^{3+} em 394 nm (transição $^5L_0 \leftarrow ^7F_0$) e a transferência de carga da água para o íon metálico (TCLM) 249 nm.¹²² A banda associada à transição 4f-4f não sofreu deslocamento quando comparada ao reagente EuCl_3 (caráter interno dos orbitais 4f) e a banda associada à transição $\pi^* \leftarrow \pi$ das carboxilas da MeBU[6] foi observada em 214 nm.

Figura 88. Espectro eletrônico na região do UV-Vis do produto e reagentes envolvidos na síntese do aduto de $\text{H}^+(\text{Cl}^- @ \text{MeBU}[6])$ e YCl_3 , no estado sólido

Fonte: próprio autor.

Figura 89. Espectro eletrônico na região do UV-Vis do produto e reagentes envolvidos na síntese do aduto de $\text{H}^+(\text{Cl}^- @ \text{MeBU}[6])$ e LaCl_3 , no estado sólido

Fonte: próprio autor.

Figura 90. Espectro eletrônico na região do UV-Vis do produto e reagentes envolvidos na síntese do produto de $\text{H}^+(\text{Cl}^- @ \text{MeBU}[6])$ e CeCl_3 , no estado sólido

Fonte: próprio autor.

Figura 91. Espectro eletrônico na região do UV-Vis do produto e reagentes envolvidos na síntese do produto $\text{H}^+(\text{Cl}^- @ \text{MeBU}[6])$ e PrCl_3 , no estado sólido

Fonte: próprio autor.

Figura 92. Espectro eletrônico na região do UV-Vis do produto e reagentes envolvidos na síntese do produto $\text{H}^+(\text{Cl}^- @ \text{MeBU}[6])$ e EuCl_3 , no estado sólido

Fonte: próprio autor.

Dada a similaridade química dos íons terras-raras(III), utilizamos o íon Eu^{3+} como espécie representativa para obter mais informações estruturais acerca dos adutos. O íon Eu^{3+} é comumente utilizado como sonda estrutural local em análises de luminescência, uma vez que o ambiente químico pode alterar consideravelmente a estrutura e intensidade das bandas associadas às transições desse íon.^{95,99,102} Além disso, as principais transições do íon Eu^{3+} envolvem, basicamente, os estados $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$, como será discutido a seguir.

4.3.2 Fotoluminescência do composto de MeBU[6] e íon európio(III)

As transições 4f-4f por mecanismo de dipolo elétrico (transições que ocasionam deslocamento translacional de densidade eletrônica do íon) violam a regra de seleção de Laporte, uma vez que elas envolvem níveis de mesma paridade. No entanto, ainda que as transições 4f-4f por mecanismo dipolo elétrico são proibidas por paridade, as transições por mecanismos de dipolo magnético e dipolo elétrico induzido podem ser permitidas.^{99,127} As transições por mecanismo de dipolo magnético são resultado do deslocamento rotacional de densidade eletrônica por conta da interação do íon com a componente magnética da radiação incidente e envolvem estados com mesma paridade.¹⁰² Por outro lado, as transições por mecanismo de dipolo elétrico induzido, segundo a teoria de Judd-Ofelt, envolvem estados com paridade mista, que surgem da mistura forçada (por uma perturbação de campo cristalino) de termos da configuração 4f com outros de configurações mais energéticas e paridade contrária, como 5d por exemplo. A tabela 19 apresenta de forma sucinta as principais regras de seleção para as transições 4f-4f, considerando os diferentes mecanismos de dipolo (veja a tabela 19).¹⁰²

Tabela 19. Caráter do dipolo e suas regras de seleção para as transições 4f-4f

Dipolo elétrico	Dipolo magnético	Dipolo elétrico induzido
$\Delta S = 0$	$\Delta S = 0$	$\Delta S = 0$
$\Delta L = -1, 0, 1$	$\Delta L = 0$	$\Delta L \leq 2l$ (no caso, $\Delta L \leq 6$)
$\Delta J = -1, 0, 1$	$\Delta J = -1, 0, 1$	$ \Delta J \leq 6$ e $J = 0 \leftrightarrow J' = 0$ é proibida
$J = 0 \leftrightarrow J' = 0$ é proibida	$J = 0 \leftrightarrow J' = 0$ é proibida	$ \Delta J = 2, 4, 6$ se $J = 0$ ou $J' = 0$

Fonte: dados retirados das referências 99 e 102

O espectro de emissão do íon Eu^{3+} contempla as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0$ até 4) com diferentes intensidades relativas (veja a figura 93). É importante lembrar que todas as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ são proibidas por spin ($\Delta S \neq 0$), mas podem ser permitidas por outras regras de diferentes mecanismos de dipolo. As bandas de baixa intensidade relativa em 579 e 651 nm são

atribuídas respectivamente às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$, ambas proibidas por mecanismos de dipolos elétrico, magnético e elétrico induzido. Vale ressaltar que a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ viola também a conservação de momento angular ($J = J' = 0$), uma vez que a luz apresenta momento não nulo. A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, associada com a banda de alta intensidade relativa em 591 nm, é permitida por mecanismo de dipolo magnético, uma vez que envolve estados de mesma paridade e satisfaz a condição $\Delta J = \pm 1$. Por fim, as bandas de alta intensidade relativa em 612-615 e 696-700 nm são atribuídas, respectivamente, às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$, ambas permitidas por mecanismo de dipolo elétrico induzido ($|\Delta J| = 2$ e 4).¹⁰²

Figura 93. Espectro de emissão (excitação fixada em 392 nm) do aduto de EuCl_3 com MeBU[6] no estado sólido, a 22 °C

Fonte: próprio autor.

Análises de emissão do aduto de MeBU[6] com EuCl_3 , no estado sólido a -196 °C, foram efetuadas para melhor avaliar o ambiente químico no qual o íon Eu^{3+} estava inserido, uma vez que em baixa temperatura há diminuição da sobreposição das bandas e do efeito de supressão por vibrações (Figura 94). Em princípio, é possível determinar o grupo de ponto do sítio contendo o íon Eu^{3+} pela contagem do número de componentes de campo cristalino observadas para as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0-4$) e comparação desses números com os presentes na literatura.^{102,128} De forma geral, o número de componentes de campo cristalino (aquelas com

separação de 10^2 cm^{-1}) tende a diminuir com o aumento da simetria, uma vez que haverá menor desdobramento dos termos $(^{2S+1})L_J$. Em nosso estudo, avaliamos o número de componentes das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, as duas bandas mais intensas do espectro.

Figura 94. Espectros de emissão (excitação fixada em 392 nm) ampliados do aduto de EuCl_3 com MeBU[6] no estado sólido, obtidos em 22°C e -196°C . Os asteriscos indicam as componentes de campo cristalino observadas

Fonte: próprio autor.

De acordo com espectro obtido ($T = -196^\circ\text{C}$), as transições mais intensas $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (590-595 nm) e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (610-620 nm) apresentam pelos menos três e seis componentes de campo cristalino, respectivamente. De acordo com a literatura, se o íon Eu^{3+} estivesse inserido em um sítio pertencente ao grupo de ponto C_2 (baixa simetria), os números de componentes de campo cristalino esperados para as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ seriam três e cinco, respectivamente.¹⁰² Sendo assim, o resultado obtido fornece indícios de que o íon Eu^{3+} se encontra em sítios de baixa simetria no aduto.

Análises de fotoluminescência do aduto de $\text{EuCl}_3 \cdot \text{MeBU}[6]$ suspenso em H_2O e D_2O (1 mg mL^{-1}) foram efetuadas para avaliar se o íon Eu^{3+} tende a se descomplexar da MeBU[6] na presença de água. De acordo com a figura 95 é possível verificar que a intensidade das transições diminui drasticamente na presença de H_2O . A água é melhor supressora de

luminescência que a água deuterada, uma vez que o estiramento da ligação O-H ($\sim 3400\text{ cm}^{-1}$) apresenta maior energia que o estiramento O-D ($\sim 2600\text{ cm}^{-1}$) e, por conta disso, um menor número de osciladores O-H são necessários para atingir a diferença de energia entre os estados $^5\text{D}_0$ e $^7\text{F}_J$ (média $\sim 16000\text{ cm}^{-1}$).⁹⁵ Esse resultado confirma que o aduto tende a se descomplexar com facilidade, o que vai ao encontro dos dados de RMN de ^1H obtidos em solução.

Figura 95. Espectros de emissão (excitação fixada em 392 nm) do aduto de EuCl_3 com MeBU[6] suspenso em H_2O e D_2O , a $22\text{ }^\circ\text{C}$

Fonte: próprio autor.

Estudos cinéticos também foram realizados com o aduto de $\text{EuCl}_3\cdot\text{MeBU[6]}$ para determinação do tempo de vida para o decaimento dos elétrons no estado excitado ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$). O sólido foi submetido à excitação pulsada por laser (em 392 nm, 50 μs) e a intensidade da emissão em 615 nm foi registrada em função do tempo. O aduto $\text{EuCl}_3\cdot\text{MeBU[6]}$ no estado sólido a $22\text{ }^\circ\text{C}$ apresenta perfil de decaimento exponencial de primeira ordem, como pode ser observado na figura 96. Para um decaimento de primeira ordem, a intensidade de fluorescência varia conforme a equação 19.

$$I = I_0 \exp^{-t/\tau} \quad (19)$$

em que I é a intensidade de emissão no tempo t , I_0 é a intensidade de emissão inicial e τ é o tempo de meia vida. Ajustando a curva obtida e comparando a equação de decaimentos exponencial experimental com a equação 19, obtemos que o tempo de vida do decaimento é igual a 255,16 μ s.

Figura 96. Curva de tempo de vida de luminescência (excitação fixada em 392 nm) do produto $\text{EuCl}_3 \cdot \text{MeBU}[6]$, a 22 °C

Fonte: próprio autor.

Além de determinarmos o tempo de vida do decaimento, calculamos as taxas de decaimento radiativo e não-radiativo do aduto $\text{EuCl}_3 \cdot \text{MeBU}[6]$, a 22 °C, utilizando os tratamentos matemáticos presentes na literatura.^{129,130} A taxa de decaimento radiativo experimental (A_{rad}) foi calculada a partir da soma de todas as taxas de decaimentos para cada uma das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($j = 0$ até 4), segundo a equação 20

$$A_{\text{rad}} = \sum_{j=0}^4 A_{\text{rad}}[{}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j] \quad (20)$$

Uma vez que a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ é pouco sensível ao campo elétrico produzido por ligantes (permitida por mecanismo de dipolo magnético), sua taxa de decaimento radiativo pode ser determinada utilizando a equação 21

$$A_{rad} [{}^5D \rightarrow {}^7F] = (0,31 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}) n^3 v[{}^5D \rightarrow {}^7F]^3 \quad (21)$$

em que n é o índice de refração do sólido (em geral, 1,5) e $v[{}^5D \rightarrow {}^7F]$ é o número de onda associado da transição em questão.^{129,130} Partindo disso, é possível calcular as demais taxas de decaimento radiativo utilizando a equação 22

$$A_{rad} [{}^5D \rightarrow {}^7F] = \frac{v[{}^5D \rightarrow {}^7F] S[{}^5D \rightarrow {}^7F]}{v[{}^5D \rightarrow {}^7F] S[{}^5D \rightarrow {}^7F]} A_{rad} [{}^5D \rightarrow {}^7F] \quad (22)$$

onde $v[{}^5D \rightarrow {}^7F]$ representa o número de onda de cada transição e $S[{}^5D \rightarrow {}^7F]$ é a área da banda associada à transição em questão. O número de onda e a área da banda associados com as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0$ até 4) podem ser obtidos a partir da figura 95 Utilizando os dados da tabela 20 e a equação 20, determinamos que a taxa de decaimento radiativo experimental é igual a $236,8 \text{ s}^{-1}$.

Tabela 20. Parâmetros experimentais associados a emissão do íon európio(III)			
Transição	Área, S (U.A)	Número de onda, ν (cm^{-1})	A_{rad} (s^{-1})
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$	329,84	17301,01	0,875164
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	18687,99	16920,47	50,7
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	34175,72	16313,21	96,16921
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$	1784,9	15360,98	5.333997
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$	26130,66	14326,65	83,72661

Fonte: próprio autor

De posse do tempo de vida de decaimento do nível emissor 5D_0 ($\tau = 255,16 \text{ } \mu\text{s}$) e da taxa de decaimento radiativo ($A_{rad} = 236,8 \text{ s}^{-1}$), utilizamos a equação 23 para determinar a taxa de decaimento não-radiativo ($A_{nrad} = 3682,3 \text{ s}^{-1}$).

$$A_{total} = \frac{1}{\tau} = A_{rad} + A_{nrad} \quad (23)$$

A eficiência quântica (η) de emissão do aduto $\text{EuCl}_3 \cdot \text{MeBU}$ [6], determinado pela razão das taxas de decaimento radiativo e total apresentada na equação 24, foi de 6,04%.

$$\eta = \frac{A_{rad}}{A_{total}} \quad (24)$$

De acordo com a literatura,¹³¹ complexos de európio(III) com ligantes quelantes rígidos podem apresentar eficiências quânticas na faixa de 20 a 70%. O baixo valor obtido sugere que o íon Eu^{3+} se encontra em um sítio rico em supressores de luminescência, uma vez que os decaimentos por vias não-radiativas são os mais frequentes.

Estudos cinéticos também foram efetuados com suspensões do aduto $\text{EuCl}_3 \cdot \text{MeBU}[6]$ em H_2O e D_2O , a 22 °C, (figuras 97 e 98). Ajustando as curvas e comparando as equações de decaimento exponencial em H_2O e D_2O com a equação 19, obtemos que os tempos de vida de luminescência do íon Eu^{3+} são respectivamente iguais a 112,78 e 983,79 μs . Como observado anteriormente, o aduto $\text{EuCl}_3 \cdot \text{MeBU}[6]$ tende a se dissociar em H_2O e por conta disso o tempo de vida de luminescência do íon Eu^{3+} em H_2O é menor que o observado para o aduto $\text{EuCl}_3 \cdot \text{MeBU}[6]$ no estado sólido.¹³² Por outro lado, o tempo de vida do aduto $\text{EuCl}_3 \cdot \text{MeBU}[6]$ em D_2O é maior que no estado sólido. Essa diferença por ser explicado pela troca de moléculas de H_2O presentes no aduto por moléculas de D_2O , que ocasionam menor supressão e aumentam o tempo de vida de luminescência do íon Eu^{3+} .

Figura 97. Curva de tempo de vida de luminescência (excitação fixada em 392 nm) do aduto $\text{EuCl}_3 \cdot \text{MeBU}[6]$, a 22 °C, suspenso em H_2O

Fonte: próprio autor.

Figura 98. Curva de tempo de vida de luminescência (excitação fixada em 392 nm) do aduto $\text{EuCl}_3 \cdot \text{MeBU}[6]$, a 22 °C, suspenso em D_2O

Fonte: próprio autor.

De acordo a literatura,¹³³ é possível determinar o número de moléculas de H_2O complexadas com o íon Eu^{3+} a partir da diferença dos tempos de vida de luminescência em H_2O e D_2O utilizando a equação 25

$$q = A(\tau_{\text{H}_2\text{O}}^{-1} - \tau_{\text{D}_2\text{O}}^{-1}) \quad (25)$$

onde q representa o número de moléculas de H_2O coordenadas, A é uma constante igual a 1,05 para o íon Eu^{3+} e τ é o tempo de vida do decaimento, em ms.¹³² Utilizando os valores de tempo de vida obtidos em H_2O (0,113 ms) e D_2O (0,984 ms) na equação 25, obtemos que o número de moléculas de H_2O coordenadas ao íon Eu^{3+} , em solução aquosa, é aproximadamente igual a 8. Esse resultado é compatível com o número de moléculas no aqua complexo $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$ e mostra que mais uma vez que a $\text{MeBU}[6]$ e o íon Eu^{3+} são mantidos por interações fracas, que no caso acreditamos ser ligações de hidrogênio entre moléculas de água complexadas com o cátion em questão e as carboxilas do macrociclo. Por conta da similaridade química dos íons terras-raras(III) e o fato do íon Eu^{3+} ser utilizado como sonda estrutural da primeira esfera de

coordenação em complexos,^{95,102} o mesmo raciocínio pode ser aplicados aos demais adutos obtidos. No caso dos adutos de lantânio e praseodímio, cujas estequiometrias de macrociclo e cátions são parecidas as do aduto de európio, o ambiente químico no qual os íons terras-raras(III) estão inseridos deve ser similar ao do Eu^{3+} , mas no caso do ítrio e cério provavelmente há uma mistura de adutos e, conseqüentemente, de simetrias.

Cálculos computacionais utilizando o modelo Sparkle/PM3 foram efetuados para avaliar qual seria a estrutura de equilíbrio, no vácuo, da MeBU[6] na presença do íon Eu^{3+} e moléculas de água.¹⁰⁴ Como pode ser observado na figura 99, a estrutura de menor energia obtida pelo modelo Sparkle/PM3 vai ao encontro dos resultados teóricos da literatura, que sugerem a interação, no vácuo, dos cátions com as carboxilas da MeBU[6].^{52,53} Ainda que os nossos resultados experimentais não forneceram evidências de coordenação, como previsto teoricamente, a estrutura calculada mostra que o íon Eu^{3+} se encontra em um poliedro contendo cinco moléculas de água nos vértices, o que corrobora com os dados de fotoluminescência e explica a baixa eficiência quântica.

Figura 99. Estrutura de menor energia da MeBU[6] na presença do íon Eu^{3+} e moléculas de água, obtida por cálculos computacionais (Sparkle/PM3)

Fonte: próprio autor.

Como apresentado anteriormente na figura 84, duas unidades de 2,4-dimetilglicolurila precisam ser tensionadas para que as carboxilas da MeBU[6] interajam com o íon Na^+ . Dessa forma, é necessária energia para que as unidades 2,4-dimetilglicolurila fiquem tensionadas e a MeBU[6] adote uma geometria capaz de maximizar o número de interações com cátions. Ainda que o íon sódio apresenta raio iônico similar ao dos íons terras-raras(III) (cerca de 1,00 Å), estes

últimos apresentam um poder polarizante bem maior. A partir da estrutura presente na figura 99, é possível verificar que a complexação do íon Eu^{3+} com a MeBU[6] aumenta a tensão em três unidades de 2,4-dimetilglicourila. Sendo assim, a formação do complexo de MeBU[6] com o íon Eu^{3+} , e provavelmente com os demais íons terras-raras(III), ocasiona um aumento considerável do impedimento estérico no macrociclo (por conta dos grupamentos metila) e, consequentemente, um aumento da energia do sistema.

Além disso, é importante lembrar que a síntese dos compostos foi efetuada em solução, ou seja, tanto os íons terras-raras(III) quanto o macrociclo se encontravam solvatados. Diferente do íon sódio, cuja entalpia de hidratação é de -407 kJ mol^{-1} , os íons terras-raras(III) apresentam entalpia de hidratação na faixa de $-3000 \text{ kJ mol}^{-1}$.⁹⁵ Ainda que o solvente utilizado nas sínteses não foi a água, o raciocínio sobre a entalpia de solvatação segue a mesma lógica. A complexação dos íons terras-raras(III) com a MeBU[6] só seria termodinamicamente favorável se a interação do cátion com as carboxilas compensasse energeticamente a dessolvatação das espécies envolvidas. No entanto, mesmo efetuando as síntese em condições solvotermiais ($\text{CH}_3\text{OH}/\text{CHCl}_3$ 1:1 em mol, a 75°C e sob pressão maior que a atmosférica) não obtivemos indícios da complexação da MeBU[6] com os íons terras-raras(III).

4.4 CONCLUSÕES PARCIAIS

Os resultados de espectroscopia vibracional (Raman e infravermelho), espectrometria de massas e espectrometria de RMN de ^1H mostraram que não houve formação dos complexos de íons terras-raras(III) com as carboxilas da MeBU[6]. Acreditamos que os produtos obtidos são adutos de MeBU[6] e complexos de terras-raras(III) contendo ligantes água, que são mantidos por ligações de hidrogênio. Um ponto importante de ser destacado é que a MeBU[6] apresenta maior afinidade por íons Na^+ do que por íons terras-raras(III), fato que foi confirmado pelas análises de espectrometria de massas.

Os estudos de fotoluminescência utilizando o íon Eu^{3+} como sonda estrutural indicaram que o cátion supracitado se encontra próximo de osciladores de alta energia (como estiramento da ligação O-H em moléculas de água, por exemplo) no aduto, uma vez que a taxa de decaimento não-radiativo calculada apresentou valor bem superior ao da taxa de decaimento radiativo. Por fim, foi possível confirmar que a água é capaz de dissociar o aduto de MeBU[6] com complexo de íon Eu^{3+} , o que vai ao encontro dos resultados obtidos por espectroscopia de RMN e espectrometria de massas.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A metil-bambus[6]urila é um cavitando que foi pouco explorado desde a primeira vez que foi divulgado na literatura, em 2010. Ao longo de nossos trabalhos com a metil-bambus[6]urila, inclusive durante meu mestrado, estudamos importantes propriedades desse macrociclo, tais como solubilidade, estabilidade térmica e reatividade desse macrociclo, por exemplo. Nessa tese, apresentamos o comportamento químico da metil-bambus[6]urila frente a íons terras-raras(III) e halogênios.

Sobre os estudos de captura de gases de halogênios, o caviplexo $H^+(Cl^-@MeBU[6])$, no estado sólido, apresentou maior capacidade de adsorver iodo, bromo e brometo de iodo que a MeBU[6] livre de ânion. A princípio, esperávamos que MeBU[6] fosse capaz de reter maiores quantidade de gases, uma vez que sua cavidade vazia deveria propiciar inclusões. No entanto, ao longo do trabalho obtivemos indícios de que o caviplexo $H^+(Cl^-@MeBU[6])$ e os halogênios formavam trihaletos mistos, o que nos ajudou a entender o fato do caviplexo ser capaz de capturar maiores quantidades de gases que o macrociclo livre de ânion no estado sólido. Nossos resultados experimentais e computacionais de espectroscopia Raman foram confrontados e permitiram concluir que os trihaletos do tipo $H^+(X_2Cl^-@MeBU[6])$ ($X_2 = Br_2, I_2$ e IBr) foram obtidos. Além de produzirmos os trihaletos no estados sólido, verificamos por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis e RMN de 1H que os caviplexos $H^+(X_2Cl^-@MeBU[6])$ ($X_2 = Br_2, I_2$ e IBr) também são formados em solução.

Além de sintetizarmos os caviplexos $H^+(X_2Cl^-@MeBU[6])$ ($X_2 = Br_2, I_2$ e IBr) sólidos, aplicamos esses compostos como fontes de halogênios para algumas reações clássicas, tais como bromação do fenol. De acordo com os resultados obtidos CG-MS, os caviplexos supracitados forneceram os halogênios iodo, bromo e brometo de iodo de forma efetiva e possibilitaram a obtenção dos produtos desejados da mesma forma que os halogênios livres. No caso do caviplexo de $H^+(BrICl^-@MeBU[6])$, obtivemos um produto que não foi observado nas sínteses utilizando o IBr como reagente. Acreditamos que a utilização de trihaletos mistos em sínteses assimétricas pode ser muito útil para a obtenção de mais de um tipo de produto. Outros estudos com diferentes substratos são necessários para confirmar essa hipótese.

No caso dos estudos da interação do caviplexo $H^+(Cl^-@MeBU[6])$ com íons terras-raras(III), verificamos por condutimetria que em temperatura ambiente (26 °C) essas espécies não interagem significativamente. Compostos de $H^+(Cl^-@MeBU[6])$ com os íons terras-raras(III) foram obtidos por síntese solvotermal utilizando uma mistura de metanol/clorofórmio (1:1 em mol). A partir dos resultados de espectroscopia de espalhamento Raman, espectrometria de massas e espectroscopia de RMN de 1H , confirmamos que os compostos obtidos não se tratavam de complexos de íons terras-raras(III) com MeBU[6].

Os resultados de espectroscopia de absorção no infravermelho e absorção no UV-Vis, por outro lado, forneceram indícios de que as carboxilas da MeBU[6] fazem ligações de hidrogênio. Nossa hipótese é que os compostos obtidos são adutos de MeBU[6] e complexos de íons terras-raras(III) contendo ligantes água mantidos por ligações de hidrogênio entre as carboxilas do macrociclo e as moléculas de água. Estudos de fotoluminescência utilizando o íon Eu^{3+} nos mostraram que há elevada taxa de decaimento não-radiativo no aduto desse cátion com a MeBU[6]. Esse resultado mostra que o íon Eu^{3+} se encontra em um ambiente químico rico em osciladores de alta energia, dentre eles as vibrações O-H de moléculas de água. Além disso, verificamos que moléculas de água conseguem dissociar o aduto de MeBU[6] com complexo de íon Eu^{3+} facilmente para formar o aqua-complexo da terra-rara em questão. Embora resultados experimentais sugeressem que há formação de complexos de MeBU[6] com íons de metais alcalinos, não obtivemos resultados similares para complexos desse macrociclo com íons terras-raras(III) utilizando os procedimentos experimentais descritos nessa tese.

Para concluir, acreditamos que este trabalho agregou conhecimento à química das bambus[6]urilas e expandiu as possibilidades de estudos acerca desses cavitandos. Algumas de nossas perspectivas são utilizar MeBU[6] como fase estacionária em cromatografia para a extração de ânions e como sorvente de outros gases, como o dióxido de carbono por exemplo. Certamente é necessário continuar os estudos a respeito das propriedades e aplicações da MeBU[6], principalmente por conta do potencial desse macrociclo como hospedeiro em química de inclusão.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Moran, J. R.; Karbach, S.; Cram, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5826.
2. Szejtli, J. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1743.
3. Assaf, K. I.; Nau, W. M. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 394.
4. Wu, J.-R.; Yang, Y.-W. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 1533.
5. Demets, G. J. F. Contribuição à Química das Cucurbit[n]urilas, Tese de livre-docência, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, **2014**.
6. Bhalla, V. *Resonance* **2018**, *23*, 277.
7. Steed, J. W.; Atwood, J. L. *Supramolecular Chemistry 2nd ed.*, John Wiley & Sons, United Kingdom, **2009**.
8. Sedov, I. A.; Stolov, M. A.; Solomonov, B. N. *J. Phys. Org. Chem.* **2011**, *24*, 1088.
9. Sliwa, W.; Peszke, J. *Mini. Rev. Org. Chem.* **2007**, *4*, 125.
10. Holliday, B. J.; Mirkin, C. A. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2001**, *40*, 2022.
11. Cram, D. J. *Science (80-.)*. **1983**, *219*, 1177.
12. Rhodes, C. J. *Sci. Prog.* **2010**, *93*, 223.
13. Chiu, D. T. *Science (80-.)*. **1999**, *283*, 1892.
14. Ward, M. D. *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 610.
15. Demets, G. J.-F. *Quim. Nova* **2007**, *30*, 1313.
16. Barrow, S. J.; Kasera, S.; Rowland, M. J.; del Barrio, J.; Scherman, O. A. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 12320.
17. Mock, W. L.; Shih, N. Y. *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 3618.
18. de Lima, S. M.; Gómez, J. A.; Barros, V. P.; Vertuan, G. de S.; Assis, M. das D.; Graeff, C. F. de O.; Demets, G. J.-F. *Polyhedron* **2010**, *29*, 3008.
19. Isaacs, L. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 2052.
20. Das, D.; Assaf, K. I.; Nau, W. M. *Front. Chem.* **2019**, *7*, 1.
21. Wang, X.; Qi, M.; Fu, R. *J. Chromatogr. A* **2014**, *1371*, 237.
22. Lee, J.; Perez, L.; Liu, Y.; Wang, H.; Hooley, R. J.; Zhong, W. *Anal. Chem.* **2018**, *90*, 1881.
23. Sousa e Silva, F. C.; de Lima, S. M.; Demets, G. J.-F. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 58796.
24. Klöck, C.; Dsouza, R. N.; Nau, W. M. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 2595.
25. Hang, C.; Fang-fang, Z.; Jian-xin, Z.; Xi, Z.; Zhu, T.; Sai-feng, X.; Qian-jiang, Z. *Catal. Commun.* **2009**, *11*, 167.
26. Jon, S. Y.; Ko, Y. H.; Park, S. H.; Kim, H.-J.; Kim, K. *Chem. Commun.* **2001**, 1938.
27. Svec, J.; Necas, M.; Sindelar, V. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2010**, *49*, 2378.
28. Cicolani, R. S.; Demets, G. J. *Quim. Nova* **2018**, *41*, 912.
29. Lizal, T.; Sindelar, V. *Isr. J. Chem.* **2018**, *58*, 326.
30. Havel, V.; Svec, J.; Wimmerova, M.; Dusek, M.; Pojarova, M.; Sindelar, V. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4000.
31. Rivollier, J.; Thuéry, P.; Heck, M. P. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 480.
32. Yawer, M. A.; Havel, V.; Sindelar, V. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2015**, *54*, 276.
33. Havel, V.; Babiak, M.; Sindelar, V. *Chem. - A Eur. J.* **2017**, *23*, 8963.
34. Reany, O.; Mohite, A.; Keinan, E. *Isr. J. Chem.* **2018**, *58*, 449.
35. Singh, M.; Solel, E.; Keinan, E.; Reany, O. *Chem. - A Eur. J.* **2015**, *21*, 536.
36. Havel, V.; Yawer, M. A.; Sindelar, V. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 4666.
37. Lang, C.; Mohite, A.; Deng, X.; Yang, F.; Dong, Z.; Xu, J.; Liu, J.; Keinan, E.; Reany, O. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 7557.

38. Fiala, T.; Sindelar, V. *Supramol. Chem.* **2016**, 28, 810.
39. Havel, V.; Sindelar, V.; Necas, M.; Kaifer, A. E. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 1372.
40. Fiala, T.; Ludvíková, L.; Heger, D.; Švec, J.; Slanina, T.; Vetráková, L.; Babiak, M.; Nečas, M.; Kulhánek, P.; Klán, P.; Sindelar, V. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 2597.
41. Šlampová, A.; Šindelář, V.; Kubáň, P. *Anal. Chim. Acta* **2017**, 950, 49.
42. Correia, H. D. Metodologia alternativa para a produção de Bambus[6]urila e suas propriedades em química de coordenação, Tese de doutorado, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, **2018**.
43. Cicolani, R. S. Síntese por ultrassom da bambus[6]urila e estudo de suas propriedades físico-químicas, Dissertação de mestrado, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, **2017**.
44. Svec, J.; Dusek, M.; Fejfarova, K.; Stacko, P.; Klán, P.; Kaifer, A. E.; Li, W.; Hudeckova, E.; Sindelar, V. *Chem. - A Eur. J.* **2011**, 17, 5605.
45. Cicolani, R. S.; Job, A. E.; Tonin, F. G.; Correia, H. D.; Demets, G. J. F. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2019**, 136, 1195.
46. Barton, A. F. M. *Chem. Rev.* **1975**, 75, 731.
47. Toman, P.; Makrlík, E.; Vaňura, P. *Monatsh. Chem.* **2012**, 143, 985.
48. Toman, P.; Makrlík, E.; Vaňura, P. *Acta Chim. Slov.* **2013**, 60, 174.
49. Makrlík, E.; Toman, P.; Vaňura, P. *Monatsh. Chem.* **2014**, 145, 877.
50. Toman, P.; Makrlík, E.; Vaňura, P. *Acta Chim. Slov.* **2011**, 58, 846.
51. Makrlík, E.; Toman, P.; Vaňura, P. *Monatsh. Chem.* **2015**, 146, 1609.
52. Makrlík, E.; Toman, P.; Vaňura, P. *Monatsh. Chem.* **2014**, 145, 721.
53. Toman, P.; Makrlík, E.; Vaňura, P. *Monatsh. Chem.* **2012**, 143, 1365.
54. Reddy, K. R. K. K.; Cavallini, T. S.; Demets, G. J. F.; Silva, L. F. *New J. Chem.* **2014**, 38, 2262.
55. Samsonenko, D. G.; Lipkowski, J.; Gerasko, O. A.; Virovets, A. V.; Sokolov, M. N.; Fedin, V. P.; Platas, J. G.; Molina, R. H.; Mederos, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2380.
56. Mainicheva, E. A.; Tripolskaya, A. A.; Gerasko, O. A.; Naumov, D. Y. Fedin, V. P. *Russ.Chem.Bull., Int.Ed.* **2006**, 55, 1566.
57. Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, 42, 339.
58. Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Adv.* **2015**, 71, 3.
59. Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* **2015**, 71, 3.
60. Rundlöf, T.; McEwen, I.; Johansson, M.; Arvidsson, T. *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2014**, 93, 111.
61. Mahajan, S.; Singh, I. P. *Magn. Reson. Chem.* **2013**, 51, 76.
62. Correia, H. D.; Cicolani, R. S.; Moral, R. F.; Demets, G. J. F. *Synth.* **2016**, 48, 210.
63. Cotton, F. A. *Chemical Applications of Group Theory* 3rd ed., John Wiley & Sons Inc., New York, **1990**.
64. Greenwood, N. N.; Strauss, H. L. J. *Chemistry of the Elements* 2nd ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, **1998**.
65. Cavallini, T. de S. Caviplexos halogenados e inter-halogenados à base cucurbit[n]urilas: síntese, formação e aplicações. Tese de doutorado, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, **2017**.
66. Saikia, I.; Borah, A. J.; Phukan, P. *Chem. Rev.* **2016**, 116, 6837.
67. Wiebenga, E. H.; Havinga, E. E.; Boswijk, K. H. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1961**, 3, 133.
68. Haller, H.; Riedel, S. *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **2014**, 640, 1281.
69. Popov, A. I.; Skelly, N. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 5309.
70. Popov, A. I.; Skelly, N. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 3722.

71. Meazza, L.; Martí-Rujas, J.; Terraneo, G.; Castiglioni, C.; Milani, A.; Pilati, T.; Metrangolo, P.; Resnati, G. *CrystEngComm* **2011**, *13*, 4427.
72. Tisserond, É.; Nilforoushan, N.; Caputo, M.; Alemany, P.; Canadell, E.; Khalil, L.; Vobornik, I.; Fujii, J.; Das, P. K.; Mézière, C.; Batail, P.; Pouget, J.-P.; Pasquier, C.; Marsi, M.; Monteverde, M. *Eur. Phys. J. B* **2019**, *92*, 70.
73. Boschloo, G.; Hagfeldt, A. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1819.
74. Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
75. Schäfer, A.; Horn, H.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571.
76. Kendall, R. A.; Früchtl, H. A. *Theor. Chem. Accounts Theory, Comput. Model. (Theoretica Chim. Acta)* **1997**, *97*, 158.
77. Collins, C. H.; Braga, G. L.; Bonato, P. S. *Introdução a métodos cromatográficos 6ª ed.*, UNICAMP, Campinas, 1995.
78. Basu, M. K.; Samajdar, S.; Becker, F. F.; Banik, B. K. *Synlett* **2002**, *2002*, 0319.
79. Saikia, I.; Borah, A. J.; Phukan, P. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 6837.
80. Snyder, H. R.; Brooks, L. A. *Org. Synth.* **2003**, *26*.
81. Gero, A.; Kershner, J. J.; Perry, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 5119.
82. Simonin, J-P. *Chem. Eng. J.* **2016**, *300*, 254.
83. Zotov, R.; Meshcheryakov, E.; Livanova, A.; Minakova, T.; Magaev, O.; Isupova, L.; Kurzina, I. *Materials* **2018**, *11*, 132.
84. Person, W. B.; Anderson, G. R.; Fordemwalt, J. N.; Stammreich, H.; Forneris, R. *J. Chem. Phys.* **1961**, *35*, 908.
85. Cicolani, R. S.; de Oliveira-Filho, A. G. S.; de L. Batista, A. P.; Demets, G. J.-F. *New J. Chem.* **2020**, *44*, 2697.
86. Landrum, G. A.; Goldberg, N.; Hoffmann, R. *Dalt. Trans.* **1997**, 3605.
87. Connors, K. A. *Binding Constants: The Measurement of Molecular Complex Stability*; John Wiley & Sons Inc., New York, 1987.
88. Borah, R.; Deka, N.; Sarma, J. C. *J. Chem. Res.* **1997**, 110.
89. Clerici, A.; Pastori, N.; Porta, O. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 217.
90. Carey, F. A., Sundberg, R. J. *Advanced Organic Chemistry Part A: Structure and Mechanisms 5th Ed.*, Springer, New York, **2007**.
91. Ibrahim, E. A.; Lippincott, R. L.; Brenner, L.; Suffet, I. H.; Hannah, R. E. *J. Chromatogr. A* **1987**, *393*, 237.
92. Sousa Filho, P. C. de; Lima, J. F.; Serra, O. A. *J. Braz. Chem. Soc.* **2015**, *26*, 2471.
93. Trovarelli, A.; de Leitenburg, C.; Boaro, M.; Dolcetti, G. *Catal. Today* **1999**, *50*, 353.
94. Baugis, G. L.; Brito, H. F.; de Oliveira, W.; Rabello de Castro, F.; Sousa-Aguiar, E. F. *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, *49*, 179.
95. Sastri, V. R.; Perumareddi, J. R.; Ramachandra, R.; Rayudu, G. V. S.; Bunzli, J.-C. *Modern Aspects of Rare Earths and their Complexes 1st Ed.*, Elsevier Science, Amsterdam, **2003**.
96. Martins, T. S.; Isolani, P. C. *Quim. Nova* **2005**, *28*, 111.
97. Sousa Filho, P. C. de; Serra, O. A. *Quim. Nova* **2014**, *37*, 753.
98. Clark, D. L. *ChemInform* **2010**, *33*, 366.
99. Sousa Filho, P. C. de Estudos sobre síntese, propriedades estruturais e espectroscópicas de oxossais de terras raras para aplicações como luminóforos de ultravioleta de vácuo, Tese de doutorado, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, **2013**.
100. Werts, M. H. V. *Sci. Prog.* **2005**, *88*, 101.
101. Malta, O. L.; Carlos, L. D. *Quim. Nova* **2003**, *26*, 889.
102. Binnemans, K. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *295*, 1.
103. Bünzli, J.-C. G.; Piguet, C. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 1048.

104. Freire, R. O.; Rocha, G. B.; Simas, A. M. *J. Braz. Chem. Soc.* **2009**, *20*, 1638.
105. Westall, A. *Thermochim. Acta* **1983**, *68*, 51.
106. Wendlandt, W. W. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1957**, *5*, 118.
107. Wallington, T. J.; Pivesso, B. P.; Lira, A. M.; Anderson, J. E.; Nielsen, C. J.; Andersen, N. H.; Hodnebrog, Ø. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **2016**, *174*, 56.
108. D'Angelo, P.; Zitolo, A.; Migliorati, V.; Chillemi, G.; Duvail, M.; Vitorge, P.; Abadie, S.; Spezia, R. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4572.
109. Jordens, A.; Cheng, Y. P.; Waters, K. E. *Miner. Eng.* **2013**, *41*, 97.
110. Lauffer, R. B. *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 901.
111. Ilmi, R.; Ganaie, A. B.; Iftikhar, K. *J. Mol. Struct.* **2018**, *1173*, 990.
112. Guofa, L. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.* **1994**, *50*, 1195.
113. Nengwu, Z. N.; Long, P.; Maiming, L.; Robinson, W. R. *Spectrosc. Lett.* **1997**, *30*, 61.
114. Lee, Y.-T. *J. Raman Spectrosc.* **1997**, *28*, 45.
115. Thuéry, P. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4497.
116. Samsonenko, D. G.; Lipkowski, J.; Gerasko, O. A.; Virovets, A. V.; Sokolov, M. N.; Fedin, V. P.; Platas, J. G.; Hernandez-Molina, R.; Mederos, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, *2002*, 2380.
117. Rawat, N.; Kar, A.; Bhattacharyya, A.; Rao, A.; Nayak, S. K.; Nayak, C.; Jha, S. N.; Bhattacharyya, D.; Tomar, B. S. *Dalt. Trans.* **2015**, *44*, 4246.
118. Kolling, O. W. *Trans. Kansas Acad. Sci.* **1999**, *102*, 53.
119. Kolling, O. W. *Trans. Kansas Acad. Sci.* **1996**, *99*, 161.
120. Alex, S.; Thanh, H. Le; Vocelle, D. *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 880.
121. Nagakura, S.; Gouterman, M. *J. Chem. Phys.* **1957**, *26*, 881.
122. Ebendorff-Heidepriem, H.; Ehrh, D. *Opt. Mater. (Amst.)* **2000**, *15*, 7.
123. Shah, V.; Shah, S.; Shah, H.; Rispoli, F. J.; McDonnell, K. T.; Workeneh, S.; Karakoti, A.; Kumar, A.; Seal, S. *PLoS One* **2012**, *7*, e47827.
124. Maeng, J.-H.; Choi, S.-C. *J. Opt. Soc. Korea* **2012**, *16*, 414.
125. Lambert, H.; Claux, B.; Sharrad, C.; Soucek, P.; Malmbeck, R. *Procedia Chem.* **2016**, *21*, 409.
126. Zhenan, G. *J. Non. Cryst. Solids* **1986**, *80*, 429.
127. Dwivedi, Y.; Zilio, S. C. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2014**, *14*, 1578.
128. Tanner, P. A. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 5090.
129. Milani, R.; da Luz, L. L.; de Araújo, A. C. V.; Rodrigues, N. M.; Falcão, E. H. L.; de Azevedo, W. M.; da Costa, N. B.; Cardoso, M. B.; Freire, R. O.; Júnior, S. A. *J. Lumin.* **2017**, *187*, 555.
130. Lima, N. B. D.; Dutra, J. D. L.; Gonçalves, S. M. C.; Freire, R. O.; Simas, A. M. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 21204.
131. Lima, N. B. D.; Gonçalves, S. M. C.; Júnior, S. A.; Simas, A. M. *Sci. Rep. UK* **2013**, *3*, 1.
132. Tanaka, F.; Yamashita, S. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2044.
133. Supkowski, R. M.; Horrocks, W. D. *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *340*, 44.

APÊNDICE

Figura A1. Espectro vibracional da 4,5-di-hidróxi-imizadolidin-2-ona em pastilha de KBr

Fonte: próprio autor.

Figura A2. Espectro de RMN de ^1H da 4,5-di-hidróxi-imizadolidin-2-ona em DMSO d_6 , a 23 °C, utilizando a hidroquinona como padrão interno. Asteriscos: água (3,42 ppm) e DMSO (2,51 ppm). Massa de hidroquinona utilizada: 4,1 mg; massa de 4,5-di-hidróxi-imizadolidin-2-ona utilizada: 4,6 mg. Sinal referência: 4,61 ppm; pureza da amostra 97%

Fonte: próprio autor.

Figura A3. Espectro vibracional da 2,4-dimetilglicolurila em pastilha de KBr

Fonte: próprio autor.

Figura A4. Espectro de RMN de ^1H da 2,4-dimetilglicolurila em $\text{DMSO } d_6$, a 23°C , utilizando hidroquinona como padrão interno. Asteriscos: água (3,42 ppm) e DMSO (2,51 ppm). Massa de hidroquinona utilizada: 5,0 mg; massa de 2,4-dimetilglicolurila utilizada: 7,5 mg. Sinal referência: 5,14 ppm; pureza da amostra 98%

Fonte: próprio autor.

Figura A5. Espectro vibracional do caviplexo I@MeBU[6] em pastilha de KBr

Fonte: próprio autor.

Figura A6. Espectro de RMN de ^1H do caviplexo $\text{I}^- @ \text{MeBU}[6]$ em $\text{CD}_3\text{OD}/\text{CDCl}_3$ (1:1 em mol), a 23°C , utilizando hidroquinona como padrão interno. Asteriscos: clorofórmio (7,47 ppm), água (4,39 ppm) e metanol (3,31 ppm). Massa de hidroquinona utilizada: 1,1 mg; massa de $\text{I}^- @ \text{MeBU}[6]$ utilizada: 10,5 mg. Sinal referência: 5,58 ppm; pureza da amostra 95%

Fonte: próprio autor.

Figura A7. Variação da capacidade molar de adsorção de iodo pela MeBU[6] sem ânion

Fonte: próprio autor.

Figura A8. Variação da capacidade molar de adsorção de iodo pelo caviplexo $H^+(Cl^-@MeBU[6])$

Fonte: próprio autor.

Figura A9. Variação da capacidade molar de adsorção de bromo pela MeBU[6] sem ânion

Fonte: próprio autor.

Figura A10. Variação da capacidade molar de adsorção de bromo pelo caviplexo $H^+(Cl^-@MeBU[6])$

Fonte: próprio autor.

Figura A10. Variação da capacidade molar de adsorção de brometo de iodo pela MeBU[6] sem ânion

Fonte: próprio autor.

Figura A11. Variação da capacidade molar de adsorção de brometo de iodo pelo caviplexo $H^+(Cl^- @MeBU[6])$

Fonte: próprio autor.

Figura A13. Variação da capacidade molar durante a dessorção de iodo presente na MeBU[6] sem ânion

Fonte: próprio autor.

Figura A14. Variação da capacidade molar durante a dessorção de iodo presente no caviplexo $H^+(Cl^- @MeBU[6])$

Fonte: próprio autor.

Figura A15. Variação da capacidade molar durante a dessorção de bromo presente na MeBU[6] sem ânion

Fonte: próprio autor.

Figura A16. Variação da capacidade molar durante a dessorção de bromo presente no caviplexo $H^+(Cl^- @MeBU[6])$

Fonte: próprio autor.

Figura A17. Variação da capacidade molar durante a dessorção de brometo de iodo presente na MeBU[6] sem ânion

Fonte: próprio autor.

Figura A18. Variação da capacidade molar durante a dessorção de brometo de iodo presente no caviplexo $H^+(Cl^- @ MeBU[6])$

Fonte: próprio autor.

Figura A19. Titulação de RMN de ^1H de solução 5 mM de $\text{H}^+(\text{Cl}^-@\text{MeBU}[6])$ com solução de iodo 250 mM, ambas em $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ 1:1 em mol), na faixa de 5,5 – 5,0 ppm

Fonte: próprio autor.

Figura A20. Relação linear entre $1/\Delta\delta$ e $1/[\text{I}_2]$ para a titulação de RMN de ^1H de solução 5 mM de $\text{H}^+(\text{Cl}^-@\text{MeBU}[6])$ com solução de iodo 250 mM ($\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ 1:1 em mol, 500 MHz, 23 °C)

Fonte: próprio autor.

Figura A21. Titulação de RMN de ^1H de solução 5 mM de $\text{H}^+(\text{Cl}^- @ \text{MeBU}[6])$ com solução de bromo 250 mM, ambas em $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ 1:1 em mol, na faixa de 5,5 - 5,0 ppm

Fonte: próprio autor.

Figura A22. Relação linear entre $1/\Delta\delta$ e $1/[\text{Br}_2]$ para a titulação de RMN de ^1H de solução 5 mM de $\text{H}^+(\text{Cl}^- @ \text{MeBU}[6])$ com solução de bromo 250 mM ($\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ 1:1 mol, 500 MHz, 23 °C)

Fonte: próprio autor.

Figura A23. Titulação de RMN de ^1H de solução 5 mM de $\text{H}^+(\text{Cl}^- @ \text{MeBU}[6])$ com solução de brometo de iodo 250 mM, ambas em $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ 1:1 em mol, na faixa de 5,5 - 5,0 ppm

Fonte: próprio autor.

Figura A24. Relação linear entre $1/\Delta\delta$ e $1/[\text{IBr}]$ para a titulação de RMN de ^1H de solução 5 mM de $\text{H}^+(\text{Cl}^- @ \text{MeBU}[6])$ com solução de IBr 250 mM ($\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ 1:1 em mol, 500 MHz, 23 °C)

Fonte: próprio autor.

Figura A25. Espectro de massas, obtido por EI-MS, do ciclohexanol

Fonte: próprio autor.

Figura A26. Espectro de massas, obtido por EI-MS, do benzaldeído

Fonte: próprio autor.

Figura A27. Espectro de massas, obtido por EI-MS, do fenol

Fonte: próprio autor.

Figura A28. Espectro de massas, obtido por EI-MS, do (E)-2-cloro-ciclohexanol

Fonte: próprio autor.

Figura A29. Espectro de massas, obtido por EI-MS, do (E) 1-bromo-2-clorociclohexano

Fonte: próprio autor.

Figura A30. Espectros de RMN de ^1H do composto presente nos sobrenadantes das sínteses de $\text{H}^+(\text{Cl}^- @ \text{MeBU}[6])$ com os íons Ce^{3+} , Pr^{3+} e Eu^{3+} em mistura de $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ 1:1 em mol (solução em $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ 1:1 em mol. Em azul, os sinais associados com hidrogênios do macrociclo

Fonte: próprio autor.

Figura A31. Espectros de RMN de ^1H do produto de $\text{MeBU}[6]$ com íon európio(III) em $\text{DMSO}-d_6$ (500 MHz) em duas grandes faixas de deslocamento químico.

Fonte: próprio autor.

Figura A32. Espectros de RMN de ^1H do caviplexo $\text{H}^+(\text{Cl}^- @ \text{MeBU}[6])$ e de seus produtos com íons terras-raras(III) em solução ($\text{DMSO } d_6$, 23 °C, 500 MHz). Intensidade do sinal da água = 1.

Fonte: próprio autor.

Figura A33. Espectros de FT-Raman ampliados dos sólidos de $\text{H}^+(\text{Cl}^- @ \text{MeBU}[6])$ com íons terras-raras(III). O símbolo * designa a banda de carboxila do macrociclo

Fonte: próprio autor.

Figura A34. Espectros de FT-IV ampliados dos sólidos de $\text{H}^+(\text{Cl}^- @ \text{MeBU}[6])$ com íons terras-raras(III) em pastilhas de KBr

Fonte: próprio autor.

ANEXOS

Outras atividades

Esponjas de poliuretano contendo metil-bambus[6]urila

Introdução

Os poliuretanos (PU) são polímeros sintéticos que compõem uma grande quantidade de materiais que são aplicados em construções,¹ biomedicina,² indústrias têxteis e automotivas,³ por exemplo. Esses polímeros recebem esse nome por conta da repetição do grupamento uretano (ou carbamato, $R-(NH)-(CO)OR'$), que é formado a partir da reação de condensação entre dióis ($HO-R'-OH$) e diisocianatos ($R-N=C=O$).

As propriedades físicas dos PUs formados são altamente dependentes da estrutura química dos precursores de síntese, em especial dos polióis.⁴ Materiais poliméricos flexíveis a base de PU (embalagens e almofadas) podem ser obtidos utilizando polióis de cadeias longas, como por exemplo poliéteres e o polibutadieno. Por outro lado, materiais poliméricos rígidos de PU (isolantes térmicos e sonoros), são obtidos a partir de polióis ramificados que permitem o entrelaçamento tridimensional das cadeias, como os poliésteres aromáticos e os acrilatos.

A combinação de precursores polióis com cadeias longas e ramificadas pode dar origem a polímeros úteis na síntese de materiais porosos, como esponjas por exemplo. De forma

geral, esponjas são materiais que possuem elevada área superficial e, por conta disso, apresentam elevadas capacidades de sorção.⁵ Basicamente, a retenção de um adsorbato em esponjas se dá pelo aumento do contato e das interações fracas entre as moléculas que se difundiram e aquelas que compõem a estrutura polimérica do material. Além disso, algumas entidades químicas aprisionadas na estrutura das esponjas, como por exemplo nanopartículas de magnetita,⁶ nanotubos de carbono⁷ e macrociclos orgânicos,⁸ podem contribuir para o aumento da capacidade de sorção desses materiais. Em termos práticos, a utilização de esponjas como sorvente é muito mais viável que compostos na forma de pó, uma vez que elas são menos densas, apresentam elevadas áreas superficiais e são mais fáceis de serem manuseadas.

Nesse trabalho, sintetizamos esponjas de PU contendo o cavitando metil-bambus[6]urila (MeBU[6]) e as aplicamos com o objetivo de remover ânions de soluções salinas (dicromato de potássio e permanganato de potássio) e ácidas (clorídrico, nítrico e acético), juntamente com seus contra-íons.

Material e métodos

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram efetuadas em um microscópio Carl Zeiss modelo EVO 50, com registros no modo de contraste de elétrons secundários. A afinidade das esponjas por água foi determinada utilizando um goniômetro OCA-20 Dataphysics acoplado a uma câmera para registrar imagens das gotas depositadas sobre as superfícies. O software SCA-20 permitiu a coleta dos dados obtidos. As medidas de condutividade elétrica foram efetuadas em um condutivímetro MCA 150 (Tecnocon, padrão $146,9 \mu\text{S cm}^{-1}$).

Síntese das esponjas de poliuretano

O procedimento utilizado foi baseado na literatura,⁸ mas substituindo o ácido tricloroacético por ácido acético e a solução de bicarbonato de amônio $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ por carbonato de amônio $0,15 \text{ mol L}^{-1}$. Além disso, o tempo de mistura do poliuretano com THF foi reduzido de 48 h para 2 h.

Inicialmente, 1 g de poliuretano (Braskem) foi dissolvido em 30 mL de THF (Synth) e o sistema foi mantido sob agitação por 2 h. Depois desse intervalo, 1,4 mL de ácido acético glacial (Synth) foi adicionado à solução e o sistema foi mantido sob agitação até a homogeneização da mistura. A solução resultante foi vertida sobre 100 mL de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ $0,15 \text{ mol L}^{-1}$, presente em bquer de 150 mL. Nessa etapa, a formação das esponjas foi iniciada e o material foi mantido em solução

até o final da liberação de CO_2 . Depois disso, a esponja foi lavada abundantemente com água, sendo levemente pressionada para permitir a remoção de possíveis resíduos de síntese. A secagem das esponjas de PU ocorreu em estufa, a 100°C .

Síntese das esponjas de poliuretano contendo metil-bambus[6]urila

Similar ao procedimento 5.2.1, mas adicionando 200, 300 ou 400 mg de MeBU[6] a solução de poliuretano em THF. A suspensão formada foi agitada por 1 h para garantir homogeneização. É importante ressaltar que ao final das sínteses das esponjas, sempre havia um resíduo de macrociclo que não foi incorporado. A partir da pesagem desse sólido residual (após separação e secagem) e a massa inicial de MeBU[6] adicionada, determinamos qual a porcentagem de macrociclo nas esponjas (veja a figura 1).

Figura 1. Fotografia das esponjas de PU contendo ou não MeBU[6]

Fonte: próprio autor

Remoção de sais e ácidos em solução aquosa pela MeBU[6]

Volumes de 5 mL de soluções aquosas 1 mmol L⁻¹ de ácido clorídrico, ácido nítrico, ácido acético, dodecadecilsulfato de sódio (DSS), permanganato de potássio e dicromato de potássio foram adicionados em béqueres e a condutividade dessas soluções registrada. Em seguida, esponjas de PU contendo MeBU[6] ou não foram colocadas nos béqueres contendo as soluções e a condutividade do sistema foi anotada de 1 em 1 h.

Além do procedimento descrito anteriormente, fragmentos de esponja (1 cm²) foram colocados sobre 1 mL de soluções ácidas (ácidos clorídrico, nítrico e acético) ou salinas (dicromato de potássio e permanganato de potássio) 0,01 mol L⁻¹ presentes em béquer de 10 mL (diâmetro 2,5 cm). Nessas condições, o líquido se espalhou pelo fundo do béquer formando uma fina camada. As esponjas permaneceram em contato com as soluções por 20 min e após esse intervalo de tempo foram colocadas em béqueres contendo 10 mL de água. Após 20 min, as esponjas foram retiradas dos béqueres que a priori continham somente água e foram novamente colocadas em contato com as soluções 0,1 mol L⁻¹. Esse procedimento foi repetido oito vezes e a cada ciclo registramos o valor de condutividade da água, após o contato com as esponjas, para avaliar qualitativamente a remoção dos sais ou ácidos.

Resultados e discussão

A síntese das esponjas de poliuretano envolve a reação de ácido acético com carbonato de amônio para a formação de dióxido de carbono, conforme a equação 1

Quando a solução de PU e ácido acético em THF é misturada com a solução de carbonato de amônio, ocorre simultaneamente a formação de CO_2 e precipitação do PU na superfície do líquido, uma vez que esse polímero é pouco solúvel em água. Conforme o gás é liberado da solução e atravessa o PU, ocorre a expansão da rede polimérica e formação de poros. Ao final desses eventos, as esponjas de PU são obtidas.

A tabela 1 contém as massas das esponjas de PU obtidas e as porcentagens de MeBU[6] em sua composição. Para estimar a porcentagem de MeBU[6] contida nas esponjas, utilizamos a massa de MeBU[6] não retida durante a formação das esponjas e as massas de esponjas contendo MeBU[6], conforme a equação 2

$$P_{\text{BU}} = \frac{m_{\text{o(BU)}} - m_{\text{(BU)}}}{m_{\text{esp}}} \quad (2)$$

em que P_{BU} é a porcentagem de MeBU[6] na esponja, m_{esp} é a massa da esponja de PU contendo o macrociclo, $m_{\text{o(BU)}}$ é a massa de MeBU[6] inicial e $m_{\text{(BU)}}$ é a massa de MeBU[6] residual. É importante ressaltar que não é possível efetuar uma relação da porcentagem de MeBU[6] a partir das massas das esponjas contendo e não contendo o macrociclo, uma vez que a quantidade de esponja de PU formada não é sempre constante.

Analizamos a superfície das esponjas de PU obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Como pode ser observado nas figuras de 2 até 5, a superfície das esponjas de PU com e sem MeBU[6] é irregular e apresenta poros com diferentes tamanhos, sendo os maiores na faixa de 20 até 100 μm . A micrografia com ampliação da superfície em 2500 vezes revela a existência de diversos poros com comprimento médio de até 10 μm . A partir dos resultados obtidos, confirmamos que a presença da MeBU[6] não ocasionou mudanças significativas na porosidade das esponjas de PU.

Tabela 1. Massa média das esponjas obtidas e teor de MeBU[6] em sua composição

Sistema	MeBU[6] residual (mg)	Esponja (mg)	Porcentagem de MeBU[6] (%)
PU	-	906	-
PU + 200 mg MeBU[6]	56	968	15
PU + 300 mg MeBU[6]	103	1025	19
PU + 400 mg MeBU[6]	142	1071	24

Fonte: próprio autor

Figura 2. Micrografias da superfície da esponja de PU, com ampliações de 500 e 2500 vezes. O retângulo preto destaca a região ampliada

Fonte: próprio autor.

Figura 3. Micrografias da superfície da esponja de PU+BU15%, com ampliações de 500 e 2500 vezes. O retângulo preto destaca a região ampliada

Fonte: próprio autor.

Figura 4. Micrografias da superfície da esponja de PU+BU19%, com ampliações de 500 e 2500 vezes. O retângulo preto destaca a região ampliada

Fonte: próprio autor.

Figura 5. Micrografias da superfície da esponja de PU+BU24%, com ampliações de 500 e 2500 vezes. O retângulo preto destaca a região ampliada

Fonte: próprio autor.

Além do estudo da superfície das esponjas, avaliamos também se a presença da MeBU[6] em diferentes concentrações ocasionaria alterações na molhabilidade das esponjas de PU. Para isso, gotas de água foram depositadas sobre as superfícies das esponjas e também sobre sílica e teflon para comparações. A molhabilidade de uma superfície homogênea é uma propriedade que está relacionada com a presença ou ausência de interações atrativas entre a superfície e um líquido e está relacionada com o ângulo de contato θ segundo a equação de Young (3)⁹

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta \quad (3)$$

em que γ é a tensão superficial e os subscritos s, l e v denotam, respectivamente, sólido, líquido e vapor. De acordo com a literatura,¹⁰ uma superfície pode ser classificada como hidrofílica se o ângulo de contato estiver no intervalo $0 < \theta < 90^\circ$ e como hidrofóbica se o intervalo for $90^\circ < \theta < 180^\circ$. Como pode ser observado na figura 6, as gotas de água depositadas sobre superfície de sílica e teflon resultam em ângulos de contato respectivamente iguais a 32° e 103° , o que demonstra a hidroflicidade da sílica e hidrofobicidade do Teflon. No caso das esponjas de PU, não é possível determinar os ângulos de contato com exatidão, uma vez que esses materiais apresentam poros e superfície irregular. No entanto, como as gotas depositadas sobre as esponjas de PU apresentaram formato similar ao da gota depositada sobre Teflon, podemos concluir que as esponjas permanecem hidrofóbicas mesmo na presença de MeBU[6].

Fonte: próprio autor.

Análises condutimétricas foram efetuadas com soluções salinas e ácidas em contato com as esponjas de PU e MeBU[6] para avaliar se a presença do macrociclo poderia ocasionar a remoção dessas espécies. Para isso, fragmentos de esponjas com massa média próxima de 100 mg e área igual a 1 cm² foram mantidos sobre a superfície de 5 mL das soluções utilizadas durante seis horas (veja a tabela 2). É importante ressaltar que as quantidades em mol de macrociclo presente nas esponjas contendo 15, 19 e 24% de MeBU[6] eram respectivamente 16, 19 e 25 μ mol, enquanto o número de mol dos ânions era igual a 5 μ mol. Isso mostra que, em todos os casos, o macrociclo estava em excesso.

Tabela 2. Massa média de fragmentos de esponja com 1 cm² de área e massa de MeBU[6]

Sistema	Massa da esponja (mg)	Massa de MeBU[6] (mg)
PU	97,4 $\pm$ 4,5	-
PU+BU 15%	102,2 $\pm$ 5,1	15,3 $\pm$ 0,7
PU+BU 19%	108,5 $\pm$ 3,6	20,6 $\pm$ 0,7
PU+BU 24%	103,0 $\pm$ 2,8	24,7 $\pm$ 0,7

Fonte: próprio autor.

Em teoria, a inclusão de espécies aniônicas na MeBU[6] deveria ocasionar na redução da mobilidade iônica desses íons, consequentemente na condutividade elétrica. No entanto, como pode ser observado na figura 7, a condutividade das soluções ácidas e salinas não sofre redução em função da adição de esponjas contendo MeBU[6]. Nem mesmo o surfactante DSS, em concentração menor que a concentração micelar crítica, que tem caráter

anfifílico foi retido significativamente pelas esponjas.

Provavelmente, a hidrofobicidade das esponjas de PU dificulta a difusão dos íons para o interior desses monolitos, impedindo que a MeBU[6] capture os ânions da solução.

Figura 7. Condutividade elétrica de soluções ácidas e salinas na presença de esponjas de PU contendo diferentes porcentagens (em massa) de MeBU[6]

Como os experimentos descritos anteriormente foram efetuados utilizando 5 mL de solução, as esponjas não ficaram em contato com todo o líquido. Por conta disso, efetuamos novos experimentos nos quais as esponjas entravam em contato com toda a solução. Nesse caso, fragmentos de esponjas com massa média

próxima de 100 mg e área igual a 1 cm² foram mantidos sobre um filme de 1 mL de soluções ácidas ou salinas (10 mmol L⁻¹) por vinte minutos e posteriormente mergulhados em água durante vinte minutos para a liberação dos íons, que foi acompanhada pelo aumento da condutividade da água.

No caso de transferência total das soluções ácidas ou salinas, (1 mL das soluções 10 mmol L⁻¹ diluído em 10 mL de água), a concentração final dos sais seria igual 1 mmol L⁻¹ e a condutividade das soluções seria próxima das observadas nos experimentos anteriores. Como pode ser observado na figura 8, todas as esponjas transferiram quantidades similares de sais ou ácidos da solução para a água. Esses resultados permitem concluir que a transferência de íons ocorreu simplesmente pelo fato das esponjas estarem molhadas com os líquidos, e não por conta de retenção desses compostos na estrutura das esponjas.

Figura 8. Condutividade elétrica da água após contato com esponjas de PU mergulhadas em soluções salinas e ácidas 10 mmol L⁻¹, ao longo de oito ciclos

Fonte: próprio autor.

Conclusões

As esponjas de PU contendo o macrociclo MeBU[6] foram obtidas a partir de um procedimento similar ao presente na literatura. As análises de microscopia eletrônica de varredura mostraram que a concentração de MeBU[6] não afeta a quantidade de poros existentes nos monolitos, enquanto as análises de molhabilidade indicaram que as esponjas de PU permanecem hidrofóbicas independentemente da concentração do macrociclo. Com relação aos experimentos de remoção de sais e ácidos utilizando esponjas de PU, verificamos que a presença de MeBU[6] não ocasionou retenção significativa de íons. Sendo assim, ainda que obtivemos esponjas de PU contendo o macrociclo em questão, esses monolitos não foram eficientes na remoção dos sais e ácidos utilizados.

Referências bibliográficas

1. Chattopadhyay, D. K. & Raju, K. V. S. N. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, 32, 352.
2. Zia, K. M., Zuber, M., Bhatti, I. A., Barikani, M. & Sheikh, M. A. *Int. J. Biol. Macromol.* **2009**, 44, 18.
3. Akindoyo, J. O. *et al. RSC Adv.* **2016**, 6, 114453.
4. Charlon, M. *et al. Eur. Polym. J.* **2014**, 61, 197.
5. Gama, N., Ferreira, A. & Barros-Timmons, A. **2018**, 11, 1841.
7. Liu, S., Xu, Q., Latthe, S. S., Gurav, A. B. & Xing, R. *RSC Adv.* **2015**, 5, 68293.
8. Hong, S. Y. *et al. NPG Asia Mater.* **2017**, 9, e448.
9. Sousa e Silva, F. C., de Lima, S. M. & Demets, G. J.-F. *RSC Adv.* **2014**, 4, 58796.
10. Edalatpour, M., Liu, L., Jacobi, A. M., Eid, K. F. & Sommers, A. D. *Appl. Energy* **2018**, 222, 967.

Súmula curricular

Nome: Renato Salviato Cicolani

Idade: 29 anos

Natural de: Ribeirão Preto

Formação: Graduado em Licenciatura em Química (2013) e mestre em Ciências (área de concentração: Química, 2017) pela Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto - USP.

Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/3329274346736418>

Artigos publicados

Cicolani, R. S.; Souza L. R. R.; Dias G. B. S.; Gonçalves J. M. R.; Abrahão; I. S. Silva V. M.; Demets, G. J. F. "Cucurbiturils for Environmental and Analytical chemistry." **J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.** (2020). <https://doi.org/10.1007/s10847-020-00999-8>

De Carvalho, J. C. C.; **Cicolani, R. S.** and Demets, G. J. F. Improvements in methyl-bambus[6]uril synthesis yield." **J. Braz. Chem. Soc.** (2020). <http://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20200074>

Cicolani, R. S.; de Oliveira Fo., A. G. S.; de Lima Batista, A. P. ; and Demets, G. J. F. "Formation of the non-classical interhalide ion $[I_2Cl]^-$ in methyl-bambus[6]uril cavity" **N. J. Chem.** 44 (2020) 2697-2700.

Braz Gonçalves, D. M. ; da Silva Souza, S. ; de Bacchi Silva, R. J. ; de Lima Batista, A. P. ; **Cicolani, R. S.** ; Murie, V. E. ; Nishimura, R. H. ; Clososki, G. C. ; de Oliveira Fo., A. G. S.; Demets, and G. J. F. ; Nikolaou S. "Assessment of the electronic structure of a triruthenium acetate-pyridyl-naphthalimide cluster" **J. Photochem. Photobiol. A Chem.** 391 (2020) 112361.

Cicolani, R. S. ; Job, A. E. ; Tonin, F. G. ; Correia, H. D. ; and Demets, G. J. F. "Thermal behaviour of bambus[6]uril and its chloride caviplex." **J. Therm. Anal. Calorim.** (Online), 2018 (2018) 15.

Cicolani, R. S.; and Demets, G. J. F. "A Família das Bambus[n]urilas." **Química Nova** 41 (2018) 912-919.

De Araújo Silva, F.; Cicolani, R. S. ; Lima, G. ; Huguenin, F. ; Demets, G.J.F. "Enhanced Li charge storage in naphthalene diimide/vanadium pentoxide intercalates." **RSC Adv.** 8(2018) 24029-24035.

Correia, H. D. ; Cicolani, R. S. ; Moral, R. F. ; and Demets, G. J.F. "Easy Synthesis of *trans*-4,5- Dihydroxy-2-imidazolidinone and 2,4-Dimethylglycoluril." **Synthesis** (Stuttgart) 48 (2015) 210-212.

Synthesis

H. D. Correia et al.

PSP

Easy Synthesis of *trans*-4,5-Dihydroxy-2-imidazolidinone and 2,4-Dimethylglycoluril

Henrique D. Correia

Renato S. Cicolani

Raphael F. Moral

Grégoire J. F. Demets*

Departamento de Química, Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Av. Bandeirantes 3900, CEP 14040-901, Ribeirão Preto S. P., Brazil
greg@usp.br

Received: 31.08.2015
Accepted after revision: 06.10.2015
Published online: 03.11.2015
DOI: 10.1055/s-0035-1560831; Art ID: ss-2015-m0510-psp

Abstract A simple and efficient synthesis of 2,4-dimethylglycoluril involving the formation of *trans*-4,5-dihydroxy-2-imidazolidinone is presented as well as a reproducible protocol to reduce contamination with its decomposition products, identified as urea and 1,3-dimethylimidazolidine-2,4-dione.

Key words: glyoxal, urea, 1,3-dimethylurea, *trans*-4,5-dihydroxy-2-imidazolidinone, 2,4-dimethylglycoluril

step 1

step 2

<http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170250>

Quim. Nova, Vol. 41, No. 8, 912-919, 2018

A FAMÍLIA DAS BAMBUS[N]URILAS

Renato Salviato Cicolani^a e Grégoire Jean-François Demets^{a*}

Departamento de Química, Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Av. Bandeirantes 3900, 14040-901 Ribeirão Preto – SP, Brasil

Recebido em 13/12/2017; aceito em 03/05/2018; publicado na web em 19/06/2018

THE BAMBUS[N]URIL FAMILY. This review describes the properties of the bambus[n]urils and some of their applications. These macrocycles are synthesized by the condensation of glycoluril derivatives and paraformaldehyde in acid medium. The alternate conformation of the monomers creates low electron density regions at the center of the macrocycle cavity and this is the main cause of bambus[n]urils high affinity and selectivity towards anions. Due to these properties, bambus[n]urils have been used for the detection of anions in mixtures, but also in complex supramolecular systems where they act as donors in photoinduced electron-transfer processes, and synthetic ion-channels for example. These compounds are relatively recent and deserve attention for their potential in many branches of chemistry, especially in supramolecular and inclusion chemistry.

Keywords: cavitands; bambus[n]urils; anion binding; inclusion chemistry.

INTRODUÇÃO

Macroscios orgânicos que delimitam cavidades representam uma oportunidade ímpar para o estudo da química em meio confinado, que é um ramo muito importante da química supramolecular. A associação desses macroscios com outras moléculas é consequência de interações não covalentes entre moléculas hóspedes-hospedeiras¹ e tem sido muito estudada por conta de diversas aplicações em catálise, estocagem e transporte de fármacos e sensores, por exemplo.² Cavitandos como as cucurbit[n]urilas (CB[n]),^{3,6} pirogalol[n]arenos,⁷ calix[n]arenos,⁸ ou as ciclodextrinas,⁹ por exemplo, possuem cavidades capa-

RSC Advances

PAPER

[View Article Online](#)
[View Journal](#) | [View Issue](#)

Cite this: RSC Adv., 2018, 8, 24029

Enhanced Li⁺ charge storage in naphthalene diimide/vanadium pentoxide intercalates†

Francisco de Araújo Silva,^{a,b} Renato Salviato Cicolani,^{a,b} Gilberto Lima,^{a,b} Fritz Huguenin^b and Grégoire Jean-François Demets^{a,*b}

N,N'-Bis(4-aminophenyl)-1,4,5,8-naphthalene diimide (NDI-ph) was intercalated into lamellar vanadium pentoxide (V₂O₅) in different amounts to prepare hybrid intercalates. The presence of the imide supports the material's ability to form lithium salts with the structural stabilization of the oxide matrix. This effect is remarkable in charge/discharge cycles in terms of Li⁺ uptake and discharge by the lamellar intercalates, as we could double the ion uptake capacity (127 Li⁺ per V₂O₅ unit vs. 0.66 for pure V₂O₅), enhance the chemical reversibility and double the specific charge capacity (188 mA h g⁻¹ vs. 98 mA h g⁻¹ for pure V₂O₅) with very small amounts of this imide. This is the first paper dealing with naphthalene diimide intercalates in vanadium pentoxide xerogel for Li⁺ storage.

Received 6th April 2018
Accepted 15th June 2018

DOI: 10.1039/c8ra02970a

rsc.li/rsc-advances

1 Introduction

Vanadium pentoxide is probably the most popular lamellar conducting oxide ever reported in the literature.¹ Since the pioneering studies of Livage^{2–5} and Oka⁶ in the 80s, thousands of papers have been published exploring its ability to include cations reversibly during the reduction process.^{7–10} This prop-

Despite the simplicity it offers for building batteries, V₂O₅·*n*H₂O has several experimental limitations. The most important is the existence of multiple intercalation sites that can be more or less reversible towards Li⁺ ion intercalation. This major drawback reduces its charge storage capacity with time, and also generates structural stress due to charge trapping that is slowly released *via* structural modification. In other words,

Thermal behaviour of bambus[6]uril and its chloride caviplex

Renato Salviato Cicolani¹ · Aldo Eloizo Job² · Fernando Gustavo Tonin³ · Henrique Dias Correia¹ · Grégoire Jean-François Demets¹

Received: 2 February 2018 / Accepted: 18 September 2018
 © Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary 2018

Abstract

The present paper presents the thermal behaviour of methyl-bambus[6]uril in its anion-free and chlorine-included form. Our study was based on thermogravimetry associated to Fourier-transform infrared spectroscopy and differential scanning calorimetry. The compounds decompose after 300 °C and both forms of this macrocycle, contain four hydration water molecules. The main decomposition products are H₂O, CO₂, NH₃ and isocyanic acid as we could detect by FTIR spectroscopy. Finally, we verified that the caviplex loses its chloride ion after 270 °C and may produce the anion-free macrocycle upon heating.

Keywords Methyl-bambus[6]uril · Thermal behaviour · Macrocycle · Caviplex

Introduction

Methyl-bambus[6]uril (MeBU[6]) is a macrocycle, similar in shape to a bamboo stalk, that is obtained by the condensation of six 2,4-dimethylglycoluril units with

the caviplex, according to theoretical calculations and monocystal XRD data reported in the literature [2]. The alternated conformation of the macrocycle (see Fig. 1) generates a low-electron density region in the interior of the cavity, justifying its high affinity for anionic species

NJC

LETTER

Cite this: *New J. Chem.*, 2020, 44, 2697

Received 25th October 2019,
 Accepted 30th January 2020

DOI: 10.1039/c9nj05352b

rsc.li/njc

Formation of the non-classical interhalide anion [I₂Cl][−] in methyl-bambus[6]uril cavity†‡

Renato S. Cicolani, , Antonio G. S. de Oliveira-Filho, , Ana Paula de L. Batista and Grégoire Jean-François Demets *

Methyl-bambus[6]uril may form a variety of inclusion compounds, especially with anionic species. This communication reports the formation of the non-classical [I₂Cl][−] interhalide ion when chloride-bearing methyl-bambus[6]uril interacts with iodine, both in solution and in the solid state.

Bambus[*n*]urils (BU[*n*], *n* = 4, 6) are organic macrocycles based on glycolurils substituted at 2,4-positions and their structure is closely related to cucurbit[*n*]urils (CB[*n*]).^{1,2} Methyl-bambus[6]uril (MeBU[6]) was the first bambusuril to be synthesized by Sindelar and his group^{3,4} using 2,4-dimethylglycoluril and paraformaldehyde in aqueous acid medium. Theoretical studies demonstrate that MeBU[6] may include anions like I[−],

state, by gas diffusion over the empty macrocycles. Since the nature of both macrocycles cavities (CB[6] and MeBU[6]) is very different, we intended to expand these studies by preparing homologues with MeBU[6] such as I₂@MeBU[6]. In the solid state, the chloride-bearing MeBU[6] took up large amounts of iodine, after 24 h exposure to vapors in closed flasks, while practically no mass variation was verified for anion-free MeBU[6] (Fig. 1). This observation is consistent with the formation of polyhalides species, like the heteropolyhalide [I₂Cl][−] species for example. Homo- and hetero-atomic polyhalides are quite uncommon and unstable chemical species, especially in solution, and this species in particular is quite rare in the literature.¹⁹ Their bonds are described as halogen bonds, or

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jphotochem

Assessment of the electronic structure of a triruthenium acetate-pyridylnaphthalimide cluster

Douglas Braz Gonçalves Mateus^a, Sâmia da Silva Souza^a, Ricardo Junior de Bacchi Silva^a, Ana Paula de Lima Batista^a, Renato Salviato Cicolani^a, Valter Eduardo Murie^b, Rodolfo Hideki Nishimura^b, Giuliano Cesar Clososki^{a,b}, Antonio Gustavo Sampaio de Oliveira Filho^a, Grégoire Jean-François Demets^{a,*}, Sofia Nikolaou^{a,*}

^a Departamento de Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Av. Bandeirantes 3900, CEP14040-901, Ribeirão Preto, SP, Brazil

^b Departamento de Física e Química da Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Av. do Café, s/n, CEP14040-903, Ribeirão Preto, SP, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

Trinuclear ruthenium acetates
N-(4-pyridyl)-1,8-naphthalimide
Dyad
Molecular modeling

ABSTRACT

A synthetic route for attaining the combination of an electroactive unit with the chromophore N-(4-pyridyl)-1,8-naphthalimide (NI-py) was developed, yielding the trinuclear ruthenium cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{NI-py})_3]\text{PF}_6$ (1). Due to the presence of one unpaired electron in the $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6]^+$ unit, ^1H NMR analysis showed paramagnetic shifts in the NI-py hydrogens by displacing, for example, hydrogen ortho to the N-heteroatom in the free ligand from 8.83 ppm to 0.73 ppm in the coordinated ligand. The electronic spectrum of 1 showed absorption at 696 nm (metal-to-metal transitions of the $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6]$ unit), and a band at 334 nm, assigned to cluster-NI-py charge transfer superimposed with the low energy $\pi \rightarrow \pi^*$ NI transitions. The latter band did not show any shifts upon coordination or change in the formal charge of the $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6]$ core, suggesting that the electronic states involved in these transitions are not perturbed significantly upon complexation. However,

Article

<http://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20200074>

J. Braz. Chem. Soc., Vol. 00, No. 00, 1-5, 2020
Printed in Brazil - ©2020 Sociedade Brasileira de Química

Improvements in Methyl-Bambus[6]uril Synthesis Yield

Julio C. C. de Carvalho,^a Renato S. Cicolani^a and Grégoire J.-F. Demets^{a,*}

^a Departamento de Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Av. Bandeirantes, 3900, 14040-901 Ribeirão Preto-SP, Brazil

Bambus[n]uril synthesis may be challenging, and it is frequently achieved with low purity and low yields. We have studied the effect of different anions on the synthesis of bambus[6]uril, especially in terms of yield, exploring template effects driven by anions in the reaction medium. The influence of the anions is evident on such syntheses and ClO_4^- particularly led to unprecedented synthesis yields. Computational calculations have also been used to elucidate the influence of anions on cyclization process.

Cucurbiturils for environmental and analytical chemistry

Renato Salviato Cicolani¹ · Lilian Rodrigues Rosa Souza¹ · Giovanni Batista de Santana Dias¹ · João Manoel Rocha Gonçalves¹ · Isabella dos Santos Abrahão¹ · Vitória Maximino Silva¹ · Grégoire Jean-François Demets¹

Received: 2 March 2020 / Accepted: 28 April 2020
 © Springer Nature B.V. 2020

Abstract

Inclusion compounds may help solving many chemical problems, especially concerning phase transfer processes, selective binding, molecular capture or pre-concentration—limited analytical methods. Cucurbiturils emerged as a unique class of molecular containers: They offer a wide range of cavity sizes, multi-mode binding mechanisms with a vast series of guest molecules, allied to chemical, thermal and biofouling inertness. Thanks to simple preparation routes, cucurbiturils may deliver cost-effective alternatives to address environmental chemistry issues, as well as specific routine analysis procedures. The present review aims to present the research advances regarding cucurbiturils (CB[n]) in analytical chemistry and their applications in environmental remediation science and technology.

Keywords Cucurbit[n]urils · Environment · Analytical chemistry

Introduction

Cucurbiturils (CB[n]) occupy nowadays a prestigious place in inclusion chemistry literature. From 1981, the year they

cucurbiturils chemistry used for environmental and analytical chemistries.

The starting point to illustrate how powerful may be these molecules for analytical and environmental purposes, is

Apresentação de trabalhos em eventos científicos

Bertolucci, M. M. ; Cicolani, R. S. ; Demets, G. J. . Correlações estrutura-solubilidade entre macrociclos à base de glicolurilas e diversos solventes. In: 27º Siicusp, 2019, Ribeirão Preto. 27º Siicusp, 2019.

de Carvalho, J. C. C. ; Cicolani, R. S. ; Demets, G. J. . Efeito do ânion como molde na síntese da metil-bambusurila. In: 27º Siicusp, 2019, Ribeirão Preto. 27º Siicusp, 2019.

Cicolani, R. S.; Sousa Filho, P. C. ; Silva, G. S. ; Freire, R. O. ; Alves Junior, S. ; Demets, G. J. . Modeling an adduct of europium(III) and methyl-bambus[6]uril using Sparkle/PM3 model. In: 5th School of Computational Chemistry, 2019, Franca. 5th School of Computational Chemistry, 2019. v. 18.

Cicolani, R. S.; Demets, G. J. . Thermal decomposition pattern of dodeca-methyl-bambus[6]uril. In: 13th International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry, 2018, Quebec City. ISMSC 2018, 2018.

de Carvalho, J. C. C. ; **Cicolani, R. S.** ; Demets, G. J. . Síntese de nanopartículas de carbono luminescentes. In: 26° Siicusp, 2018, Ribeirão Preto. 26° Siicusp, 2018.

de Oliveira, E. E. P. ; **Cicolani, R. S.** ; DEMETS, G. J. . Inclusão de capsaicina em cucurbit[n]urilas (n= 7, 8) e detecção em eletrodos modificados. In: 26° Siicusp, 2018, Ribeirão Preto. 26° Siicusp, 2018.

Cicolani, R. S.; Pichierri, F. ; Correia, H. ; Testa, L. ; Demets, G. J. . Synthesis of Bambus[n]uril Homologues by sonochemistry. In: IUPAC 49th General Assembly/40th SBQ, 2017, São Paulo. IUPAC 49th General Assembly, 2017.

Testa, L. ; **Cicolani, R. S.** ; Correia, H. D. ; Demets, G. J. . Estudo de estabilidade e os processos de decomposição da Bambus[6]urila. In: 25° Siicusp, 2017, Ribeirão Preto. 25° Siicusp, 2017.

de Oliveira, E. E. P. ; **Cicolani, R. S.** ; Correia, H. D. ; Demets, G. J. . Propriedades eletroquímicas da bambus[6]urila. In: 25° Siicusp, 2017, Ribeirão Preto. 25° Siicusp, 2017.

Cicolani, R. S.; Pichierri, F. ; Correia, H. D. ; Testa, L. ; Demets, G. J. . Structure of Halogens@bambus[6]uril caviplexes. In: XVIII BMIC/TR-2016, 2016, São Pedro, SP. Structure of Halogens@bambus[6]uril caviplexes, 2016.

Cicolani, R. S.; Demets, G. J. . Determinação das Constantes de Formação de Complexos de Cucurbiturilas com Metais Alcalinos por Impedância e Microcalorimetria. In: 20° Siicusp, 2012, São Paulo. 20° Siicusp, 2012.

Cicolani, R. S.; Demets, G. J. . Determinação das Constantes de Formação de Complexos de Cucurbiturilas com Metais Alcalinos por Condutimetria e Microcalorimetria. In: 19° Siicusp, 2011, São Carlos. 19° Siicusp, 2011.

Atividades didáticas

2019 – Monitor do Programa de Aperfeiçoamento do Ensino (PAE) da disciplina Química Inorgânica I para o curso Bacharelado em Química da FFCLRP-USP. Supervisão: Profa. Dra. Sofia Nikolaou;

2018– Monitor do Programa de Aperfeiçoamento do Ensino (PAE) da disciplina Química Inorgânica Experimental I para o curso Bacharelado em Química da FFCLRP-USP. Supervisão: Prof. Dr. Grégoire Jean-François Demets;

2013 – Monitor voluntário da disciplina Química Inorgânica I para o curso Licenciatura em Química da FFCLRP-USP. Supervisão: Prof. Dr. Grégoire Jean-François Demets;

2010 - Monitor voluntário da disciplina Geometria Analítica para o curso Licenciatura em Química da FFCLRP-USP. Supervisão: Prof. Dr. Benito Pires.

Tutoria científica

Tutor científico de estágio do sr. André Luiz Fernandes, ex-aluno do curso de Técnico em Química do Instituto Federal de Sertãozinho, no período de Maio - Julho de 2017.

Tutor científico de iniciação científica da srta. Letícia Testa, ex-aluna do curso de Bacharelado em Química da FFCLRP-USP, no período de Fevereiro - Julho de 2017.

Tutor científico de iniciação científica do sr. Julio Cesar Costa de Carvalho, aluno do curso de Licenciatura em Química da FFCLRP-USP, no período de Janeiro de 2018 até Julho de 2020.

Tutor científico de iniciação científica do sr. Murilo Mercham Bertolucci, aluno do curso de Licenciatura em Química da FFCLRP-USP, no período de Janeiro de 2019 até Julho de 2020.

Tutor científico de iniciação científica da srta. Vitória Maximino Silva, aluna do curso de Bacharelado em Química da FFCLRP-USP, no período de Janeiro de 2020 até Julho de 2020.