Artigo

Redes de Coordenação: Planejamento, Síntese, Topologia e Propriedades Fotofísicas**Martins, V.; Ronconi, C. M.****Rev. Virtual Quim.*, **2017**, 9 (3), 1318-1341. Data de publicação na Web: 25 de maio de 2017<http://rvq.sbq.org.br>**Coordination Networks: Design, Synthesis, Topology and Photophysical Properties**

Abstract: Coordination networks (CNs) are crystalline solids constructed via self-assembly of metal cations or metal clusters and organic ligands, forming one, two, or three-dimensional frameworks. The rational choice and assemble of both inorganic and organic counterparts can provide materials for optical applications, such as optical sensors, light-emitting devices, biomedical imaging and targeting devices and drug delivery systems. The aim of this Review is to provide an introductory overview on coordination networks with luminescent properties. Herein, we will give a description of the terms, definitions, topologies and classifications of CNs. Also, the photophysical processes and the origin of the luminescence in CNs are presented as well as some recent examples of the applications of these materials.

Keywords: Coordination polymers; coordination networks; topology; entangled networks; luminescent properties.

Resumo

Redes de coordenação (RCs) são sólidos cristalinos construídos a partir da automontagem de cátions ou agregados metálicos e ligantes orgânicos, formando estruturas em uma, duas ou três dimensões. A seleção racional e a montagem dos blocos inorgânicos e orgânicos podem fornecer materiais para aplicações ópticas, tais como sensores ópticos, dispositivos emissores de luz, dispositivos de imageamento e direcionamento biomédico e sistemas de liberação de fármacos. O objetivo desta revisão é dar uma visão introdutória sobre RCs com propriedades luminescentes. Neste trabalho são descritos os termos, definições, topologias e classificações das RCs. As definições dos processos fotofísicos e a origem da luminescência nas RCs são apresentadas bem como alguns exemplos recentes das aplicações destes materiais.

Palavras-chave: Polímeros de coordenação; redes de coordenação; topologia; redes entrelaçadas; propriedades luminescentes.

* Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química, Campus do Valonguinho, Outeiro São João Batista s/n, Centro, CEP 24020-150 Niterói-RJ, Brasil.

✉ cmronconi@id.uff.br

DOI: [10.21577/1984-6835.20170077](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20170077)

Redes de Coordenação: Planejamento, Síntese, Topologia e Propriedades Fotofísicas

Vinícius Martins, Célia M. Ronconi*

Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química, Campus do Valonguinho, Outeiro São João Batista s/n, Centro, CEP 24020-150 Niterói-RJ, Brasil.

* cmronconi@id.uff.br

Recebido em 12 de abril de 2017. Aceito para publicação em 21 de maio de 2017

- 1. Introdução**
- 2. Planejamento das redes de coordenação (RCs)**
 - 2.1.** Química Reticular
 - 2.2.** Redes de coordenação entrelaçadas
- 3. Seleção dos blocos de construção para o planejamento das RCs**
 - 3.1.** Efeito dos metais
 - 3.2.** Efeito dos ligantes orgânicos
 - 3.3.** Outros componentes
- 4. Topologia e classificação das RCs**
 - 4.1.** Notação de Schläfli
 - 4.2.** Notação de Ponto
 - 4.3.** Notação RCSR (*Reticular Chemistry Structure Resource*)
- 5. Propriedades fotofísicas das RCs**
 - 5.1.** Processos fotofísicos moleculares
 - 5.2.** Origem das propriedades fotoluminescentes nas RCs
 - 5.3.** Influência do metal sobre as propriedades fotofísicas das RCs
 - 5.4.** Influência do ligante sobre as propriedades fotofísicas das RCs
- 6. Aplicações das RCs com propriedades fotofísicas**
- 7. Conclusões e perspectivas**

1. Introdução

Redes de coordenação (RCs), também conhecidas como polímeros de coordenação

(PCs) são compostos formados por ligantes orgânicos que se coordenam a cátions metálicos, formando uma rede que se estende em uma, duas ou três dimensões. Normalmente, as RCs são construídas a partir de ligantes orgânicos polidentados (como

ácidos carboxílicos e aminas) e metais de transição e lantanídeos, Figura 1.¹ Além desses blocos de construção, as RCs também podem ser construídas a partir de agregados metal-oxigênio (chamados de blocos de construção secundários – BCS) e ligantes orgânicos.²

O grande interesse pela química das RCs surgiu a partir da década de 1990 como uma

vertente da química supramolecular e da engenharia de cristais. A química supramolecular busca entender as interações não covalentes envolvidas no processo de automontagem de estruturas supramoleculares,³ enquanto que a engenharia de cristais, utiliza esse mesmo princípio para entender o empacotamento das moléculas no estado sólido.⁴

Figura 1. Blocos de construção empregados na síntese das RCs. Figura adaptada de referência 8 com autorização

Devido ao aumento significativo no número de publicações envolvendo o assunto supramencionado, em 2013, a IUPAC publicou um artigo com recomendações para evitar possíveis confusões com os significados e as definições de alguns termos da área.⁵ As recomendações da IUPAC serão apresentadas a seguir.

Polímero de coordenação (PC) ou rede de coordenação (RC) são compostos de coordenação com entidades de coordenação que se repetem e se estendem em uma, duas

ou três dimensões. **Rede metal-orgânica (metal-organic framework, cujo acrônimo é MOF)** é uma rede de coordenação contendo espaços vazios, Figura 2.

Dessa forma, a classificação desses compostos segue uma hierarquia, onde o termo polímero de coordenação ou redes de coordenação é mais abrangente e engloba as redes metal-orgânicas.⁶ Neste artigo usaremos o termo redes de coordenação (RCs) ao invés de polímeros de coordenação (PCs).

Figura 2. Representação das definições de PCs, RCs e MOFs

2. Planejamento das redes de coordenação (RCs)

2.1. Química Reticular

As RCs se destacam frente aos materiais puramente orgânicos e/ou inorgânicos porque elas podem ter suas estruturas facilmente modificadas. Idealmente, o emprego de diferentes blocos de construção com características e propriedades específicas pode levar à formação de redes com poros com tamanhos, formas e funcionalidades desejadas.⁷

A abordagem mais empregada no desenho das RCs é a química reticular, a qual trata a estrutura da RC como uma rede formada por nodos conectados entre si. Essencialmente, a síntese reticular pode ser descrita como um processo de montagem dos blocos de construção criteriosamente selecionados em estruturas ordenadas predeterminadas (redes).⁸

O desenho das RCs através da química

reticular envolve três etapas principais: (i) conhecimento das possíveis redes que podem ser obtidas (conhecidas como plataformas), (ii) seleção das características geométricas (simetria e pontos de extensão) dos blocos de construção secundários e (iii) o desenho do ligante.² Por exemplo, Zhu e colaboradores sintetizaram uma série de redes de coordenação empregando a abordagem da química reticular, Figura 3.⁹ Inicialmente, eles selecionaram a rede HKUST (abreviação de *Hong Kong University of Science and Technology*) como plataforma. A plataforma HKUST é formada pelo ligante ácido 1,3,5-tricarboxibenzeno (tbb) (simetria triangular e com três pontos de extensão) e pela unidade de construção secundária $\text{Cu}_2(\text{CO}_2)_4$ (simetria quadrada e com quatro pontos de extensão).¹⁰ Em seguida, empregaram o ligante ácido piridino-3,5-dicarboxílico (pdb) (simetria triangular e com três pontos de extensão) e os blocos de construção secundários, Cu_2I_2 e Cu_4I_4 (simetria quadrada e com quatro pontos de extensão), para formar as RCs com as estruturas pré-definidas.⁹

Figura 3. Síntese reticular da rede HKUST-1. Figura adaptada das referências 9 e 10 com autorização

2.2. RCs entrelaçadas

Moléculas e íons sempre cristalizam de modo a maximizar a eficiência do empacotamento cristalino, ou seja, diminuindo os espaços vazios do cristal. Isso é alcançado de três formas:¹

(i) Intercalação – quando moléculas de solventes e contra íons preenchem o espaço vazio.

(iii) Interdigitação – quando as redes se intercalam de modo a preencher os espaços vazios.

(iii) Entrelaçamento – quando duas ou mais redes não podem ser separadas sem a quebra de uma ligação covalente. Existem dois tipos de entrelaçamento principais nas redes de coordenação: interpenetração e policatenação.¹¹

O entrelaçamento é um fenômeno comum em RCs e normalmente ocorre quando ligantes longos são utilizados como blocos de construção. O entrelaçamento aumenta a estabilidade das redes porque preenche os espaços vazios e, além disso, cria forças repulsivas e atrativas que evitam o colapso da rede.¹² De acordo com Blatov e colaboradores, as redes entrelaçadas podem

ser dispostas em diversas classes, sendo as mais comuns as redes de coordenação interpenetradas e policatenadas.¹³

As redes policatenadas são formadas por redes independentes (motivos) com dimensionalidade menor do que a da rede resultante.¹³ Por exemplo, a rede (a) da Figura 4 é composta por motivos 1D que se entrelaçam formando uma rede 2D. O mesmo acontece com a rede (b), cujos motivos possuem dimensionalidade menor do que a rede resultante.

Redes interpenetradas são compostas de redes independentes (motivos) com a mesma dimensionalidade da rede resultante.¹³ Por exemplo, as redes cúbicas (c) da Figura 4 (motivos azul e verde) possuem estrutura tridimensional. Quando essas redes se entrelaçam, formam uma estrutura final tridimensional também.

Assim como a topologia das redes, o entrelaçamento também deve ser descrito de forma clara e objetiva. Para isso, utiliza-se a seguinte nomenclatura:

mD → nD paralela/inclinada

onde m e n representam as dimensões dos motivos seguida do tipo de entrelaçamento (polcatenação/interpenetração paralela ou inclinada).¹

Figura 4. Tipos de entrelaçamento

Inicialmente, o entrelaçamento foi considerado uma desvantagem no desenho das RCs porque ele diminui o tamanho, o volume dos poros e a área de superfície específica.¹⁴ Recentemente, contudo, alguns estudos demonstram que as redes entrelaçadas possuem algumas vantagens.¹⁵ Por exemplo, Bu e colaboradores sintetizaram uma RC com poros modulados na forma de gaiola e com tamanhos específico devido à interpenetração.¹⁶ Eles empregaram os ligantes rígidos e longos bpda

(ácido bifênol-4,4'-dicarboxílico) e tpt (2,4,6-tris-(4-piridino)-1,3,5-triazina) de modo a favorecer a interpenetração.

Ma e colaboradores sintetizaram uma RC, MMPF-18 (abreviação de *metal-metalloporphyrin framework*) com poros com tamanhos adequados para a separação de CO_2/CH_4 , Figura 5.¹⁷ Eles empregaram o ligante rígido e longo 5,15-bis(4-carboxifenil)porfirina (H_2bcpp) e obtiveram uma rede interpenetrada, cujo tamanho de poro é seletivo ao CO_2 .

Figura 5. Rede de coordenação MMPF-18 interpenetrada. Figura adaptada de referência 17 com autorização

A interpenetração é um fenômeno importante na síntese das RCs pois ela pode alterar significativamente as propriedades desses materiais. Diversos fatores podem

influenciar a interpenetração, como a seleção dos ligantes orgânicos, metais, solventes, etc.¹⁸

3. Seleção dos blocos de construção para o planejamento das RCs

A química reticular representa um grande avanço no desenvolvimento de RCs, fornecendo meios de se obter compostos com estruturas desejadas. No entanto, na prática, muitos fatores podem afetar a maneira como os blocos de construção se organizam, como a geometria do metal, tipo de ligante orgânico, parâmetros de reação, solventes, etc.¹⁹ Dessa forma, é importante selecionar com critério os blocos de construção, levando em consideração seus possíveis efeitos sobre a topologia final da rede.

3.1. Efeito dos metais

Os metais desempenham papel importante no desenvolvimento das RCs porque possuem características coordenantes diferentes. Por exemplo, metais mais leves do bloco d preferem se coordenar à ligantes contendo oxigênio e nitrogênio, enquanto que os metais pesados,

tendem a se coordenar à ligantes contendo fósforo e enxofre. Metais do bloco f (lantanídeos) por sua vez, são mais oxofílicos, ou seja, tendem a se coordenar preferencialmente a ligantes contendo átomos de oxigênio.²⁰ Baruah e colaboradores utilizaram a característica bifuncional do ligante ácido 2,3-piridinodicarboxílico (H_2pdc) para sintetizar duas RCs heterometálicas de Zn^{2+} , Cu^{2+} e Gd^{3+} .²¹ Os cátions Zn^{2+} e Gd^{3+} , que são mais oxofílicos, se coordenaram aos grupos carboxilatos e o Cu^{2+} , ao grupo piridino contendo um átomo de nitrogênio livre.

Shi e colaboradores sintetizaram uma RC na forma de grade, reagindo o ligante ácido 2,6-dicloronicotínico (H_2dcn) com o íon urânio (UO^{2+}) para formar um bloco de construção secundário (BCS) UL_6 com quatro pontos de extensão direcionados pelo grupo piridino da molécula, Figura 6.²² Em seguida, eles reagiram esse BCS com Ag^+ para estender a rede.

Além da característica de coordenação, o estado de oxidação do metal também deve ser observado, pois a geometria do metal depende do seu estado de oxidação.¹ Os metais também podem formar agregados que atuam como BCS, com geometrias definidas.²³

Figura 6. Síntese da RC heterometálica U-Ag-dcn. Figura adaptada de referência 22 com autorização

3.2. Efeito dos ligantes

O ligante pode ser considerado o bloco de construção mais versátil no desenvolvimento das RCs, já que ele pode ser facilmente sintetizado através de reações orgânicas

simples. No entanto, algumas características devem ser observadas na escolha do ligante, como grupo funcional, tamanho e rigidez.²⁴

1. Ligantes orgânicos nitrogenados tendem a formar redes catiônicas, as quais

necessitam de contra íons garantir para neutralidade da rede.

2. Ligantes carboxílicos permitem a formação de redes mais rígidas, já que os BCS formados são rígidos.

3. A utilização de ligantes longos pode levar à formação de poros maiores, no entanto, muitas vezes pode gerar estruturas entrelaçadas.

4. RCs mais rígidas são obtidas quando BCS são empregados ao invés de centros metálicos individuais. Os BCS são agregados de átomos com elevada rigidez estrutural porque as várias interações dos oxigênios dos

grupos carboxilatos com os centros metálicos são mais fortes (coletividade).

Os ligantes mais empregados na síntese das RCs são os ligantes carboxilatos rígidos. Dentre eles, o ácido 1,4-benzenodicarboxílico (H_2bdc) é um dos blocos de construção mais estudados.

Yaghi e colaboradores utilizaram o H_2bdc para sintetizar a RC $Zn_4O(bdc)_3 \cdot (DMF)_8(C_6H_5Cl)$, conhecida como MOF-5.²⁵ A coordenação do grupo carboxilato ao Zn(II) gera um BCS com geometria octaédrica e fórmula $Zn_4(O)(CO_2)_3$. Esse BCS forma uma rede cúbica, Figura 7.

Figura 7. Processo de expansão do diâmetro de poro realizado por Yaghi. Figura adaptada de referência 26 com autorização

Utilizando os princípios da química reticular, os mesmos autores sintetizaram uma série de redes isoreticulares com tamanhos de poros variados, Figura 7. Empregando ligantes com comprimentos diferentes, eles conseguiram aumentar em mais de 10 Å o diâmetro de poro do material.²⁶

Obviamente, a modificação do diâmetro do poro da RC pode alterar suas propriedades físico-químicas. Mas também existem outros fatores, como os grupos funcionais, que podem alterar as propriedades das RCs.²⁷ Allendorf e colaboradores conseguiram modular a capacidade de adsorção de N_2 em

uma série de RCs isoreticulares à IRMOF-2 (abreviação de *Isorecticular Metal-Organic Frameworks*), variando-se o halogênio na posição *orto* do anel do ligante.²⁸ Os autores empregaram ligantes derivados do H_2bdc e sintetizaram as redes IRMOF-2-F, IRMOF-2-Cl, IRMOF-2-Br e IRMOF-2-I, Figura 8. Eles conseguiram aumentar em cerca de 75% a capacidade de adsorção da RC substituindo o flúor pelo iodo. Como o F é menor, a RC apresentou maior área de superfície específica, enquanto que a IRMOF-2-I apresentou menor área.²⁸

Figura 8. Redes isoreticulares de derivados mono halogenados do ligante bdc²⁻ e isotermas de adsorção de N₂ das RCs. Figura adaptada de referência 28 com autorização

Ganz e colaboradores demonstraram, através de estudos teóricos, que o emprego do derivado tetrahalogenado do ligante H₂bdc, ao invés do monohalogenado, pode fornecer uma rede isoreticular à IRMOF-2 mais estável em presença de água.²⁹

Além de influenciar as propriedades, a funcionalização do ligante orgânico também pode levar à estruturas distintas.

Figura 9. O emprego do ligante dhhbdc levou à formação da MOF-74, hexagonal (esquerda); enquanto que o ligante bdc²⁻ leva à formação da IRMOF-1, cúbica (direita). Figura adaptada de J. A. Mason e colaboradores *Chem. Sci.*, **2014**, 5, 32

Empregando o derivado do ligante H₂bdc, o ligante ácido 2,5-dihidroxitereftálico (dhhbdc), Yaghi e colaboradores sintetizaram uma RC com topologia completamente diferente da IRMOF-1, Figura 9.³⁰ Isso aconteceu porque, além dos oxigênios do grupo carboxilato, os oxigênios ligados ao anel aromáticos também se coordenaram ao centro metálico, levando à formação de um BCS na forma de pilar, com fórmula

{Zn₃[(O)₃(CO₂)₃]}_∞, ao invés do BCS octaédrico. Diferentemente da IRMOF-1, a rede MOF-74 apresentou cavidades hexagonais.

Os ligantes orgânicos devem, portanto, ser escolhidos criteriosamente de acordo com a estrutura e com as propriedades desejadas.

3.3. Outros componentes

Uma variedade de fatores podem influenciar na síntese das redes de coordenação. Por exemplo, a temperatura desempenha um papel importante na síntese das RCs porque influencia na taxa de crescimento do cristal e também nas conformações dos ligantes.³¹ Bharadwaj e colaboradores estudaram o efeito da temperatura na síntese solvotérmica de RCs utilizando os ligantes ácido 1,1':2',1''-terfenil-4',5'-dimethoxy-4,4''-dicarboxílico (H_2L) e 4,4'-azobispiridina (azpy) com Zn^{2+} , Cd^{2+} e Co^{2+} .³² Empregando-se temperaturas de cristalização distintas foram formadas duas RCs isômeras devido à presença de diferentes interações C-H... π . Além disso, a temperatura mais elevada levou à redução *in situ* do ligante azpy.

Contra íons e solventes também desempenham papel importante na síntese de RCs. Wang e colaboradores demonstraram que diferentes contra íons no sal de Cd^{2+} resultaram em mudanças significativas na

estrutura das RCs formadas a partir do ligante ácido 5-(1H-tetrazol-5-)isoftálico (H_3tza). Demonstraram também que o efeito molde do solvente DMA (dimetilacetamida) na síntese das RCs favorece a formação de estruturas tridimensionais.³³

As rotas sintéticas, pH, ligantes auxiliares e outras variáveis também influenciam a estrutura final das redes de coordenação.¹

4. Topologia e classificação das RCs

O emprego de diferentes blocos de construção pode levar à formação de estruturas cristalinas com elevada complexidade e características intrínsecas, como tamanho e tipo de poro.¹ Para facilitar o entendimento e para classificá-las, as redes (ou plataformas) podem ser representadas por um tipo de gráfico, chamado de rede periódica, que é uma rede constituída por vértices que se conectam através de arestas.³⁴

Figura 10. Vértices (círculos vermelhos) com conectividade 3 ligados por arestas (linha preta).
Figura adaptada de referência 23 com autorização

O processo de visualização da RC como uma rede periódica se chama *embedding* e consiste de duas etapas: (i) identificação dos vértices e arestas – os blocos de construção (ou nodos) são os vértices enquanto que as ligações, as arestas e (ii) descrição da rede – como os vértices estão conectados entre si. Quais os tipos de vértices existem? Qual a conectividade? Como eles estão dispostos?²³ Por exemplo, na Figura 10 estão

representadas três redes. Os vértices são representados como círculos e as arestas como linhas pretas. Essas redes possuem um único tipo de vértice com conectividade 3 (3-c), ou seja, ligado à três outros vértices. Essas redes são classificadas como redes 3-c uninodais pois possuem um único tipo de vértice com conectividade 3.

Essas redes, no entanto, possuem a

disposição dos vértices diferente e, consequentemente, são redes diferentes. Uma maneira de diferenciar essas redes é pela descrição dos “circuitos” formados pelas arestas. Para isso, deve-se primeiro selecionar duas arestas ligadas a um vértice e, em seguida, contar o número de arestas

que fecham o circuito.²³ Por exemplo, na Figura 11 o vértice *a* está ligado às arestas 1 e 2. Essas duas arestas fazem parte de um circuito com um total de seis lados. Além do circuito A, o vértice *a* também faz parte dos circuitos B e C, onde cada um contém seis lados (ou seis arestas).

Figura 11. Descritores da rede. Figura adaptada de referência 23 com autorização

A rede no centro da Figura 10 possui dois tipos diferentes de vértices: um deles cujo par de arestas forma um circuito com 5 lados e outro, com 6.

Portanto, cada rede possui uma topologia específica que pode ser descrita de diversas formas. Na área da química reticular, a descrição das redes é feita por meio dos símbolos de Schläfli, dos símbolos de ponto e dos símbolos RCSR (abreviação de *Reticular Chemistry Structure Resource*).²³ Essas notações serão discutidas nas próximas seções.

4.1. Notação de Schläfli

Os símbolos Schläfli são utilizados para descrever polígonos, poliedros e figuras geométricas mais complexas. Ele possui a forma $\{p, q, r\}$, onde *p* representa o número de lados de uma figura geométrica, *q*, quantos polígonos se encontram em cada vértice e *r* o número de poliedros que se

encontram em cada aresta.²³ Por exemplo, um quadrado possui quatro lados iguais, e o símbolo de Schläfli é $\{4\}$. O mesmo segue para um triângulo: $\{3\}$. Repare que as letras *q* e *r* não precisaram ser representadas, Figura 12.

Para poliedros, o símbolo possui duas entradas $\{p, q\}$. Um cubo, por exemplo, possui símbolo $\{4, 3\}$, pois é formado por faces de quatro lados ($p = 4$) e cada vértice une três faces ($q = 3$), Figura 12.²³ A rede hexagonal representada na Figura 11 é constituída por faces com seis lados ($p = 6$) onde cada vértice une três faces ($q = 3$). Logo, ela é representada pelo símbolo Schläfli $\{6, 3\}$.

Para figuras no espaço tridimensional, o símbolo terá a forma $\{p, q, r\}$. Por exemplo, a rede cúbica é descrita com o símbolo $\{4, 3, 4\}$, pois ela é composta por faces com quatro lados ($p = 4$), cada vértice une três faces ($q = 3$) e cada aresta une quatro poliedros ($r = 4$), Figura 12.²³

Figura 12. Representações dos descritores. Figura adaptada de referência 23 com autorização

4.2. Notação de Ponto

O símbolo de ponto normalmente é utilizado para redes mais complexas.³⁵ Nesta notação descrevem-se os circuitos mais curtos formados por um par de arestas. O símbolo possui a forma $a^m.b^n.c^o...$, onde as letras a, b e c representam o número de arestas de cada circuito (o número de lados) e as letras m, n e o, o número de vezes que cada circuito se repete. Deve-se seguir a

ordem crescente de tamanho do circuito ($a < b < c$), separando-os por um ponto.²³

A rede cúbica possui dois tipos de circuitos: um formado por um par de arestas com 90° entre si e outro formado por um par de arestas com 180° entre si. Existem 12 circuitos com 4 lados e 3 círculos de 6 lados para cada vértice, Figura 13. Consequentemente, essa rede é representada pelo símbolo de ponto $4^{12}.6^3$.

Figura 13. Representação das arestas e vértices na rede cúbica. Figura adaptada de referência 23 com autorização

4.3. Notação RCSR (*Reticular Chemistry Structure Resource*)

A notação mais empregada na descrição

das redes é o símbolo da RCSR (acrônimo de *Reticular Chemistry Structure Resource*). Nessa notação, cada topologia é descrita por um conjunto de três letras. Essas letras

normalmente derivam de abreviações de tipos de estruturas ou de minerais e de fórmulas químicas simplificadas de compostos. O símbolo deve ser sempre escrito em negrito.²³ Alguns símbolos estão sumarizados na Tabela 1.

Os símbolos podem ser acompanhados de sufixos, como em **bcu-a**, que indicam variações das redes básicas. Existem três principais variações dessas redes:²³

(i) Uma rede ampliada representa uma rede cujos vértices foram substituídos pelas figuras de coordenação e recebe a designação “-a”.

(ii) Redes binárias, contendo mais de um componente, recebem o sufixo “-b” para enfatizar a sua composição.

(iii) Redes polícatenadas, ou redes interpenetradas recebem a designação “-c”.

Tabela 1. Exemplos de símbolos utilizados para descrever a topologia das redes²³

Nomes comuns		Nomes de compostos	
dia	<i>diamond</i>	cds	CdS
pcu	<i>primitive cubic</i>	srs	SrSi ₂
sql	<i>square lattice</i>	pts	PtS
qtz	<i>quartzo</i>	crb	CrB ₄

5. Propriedades fotofísicas das RCs

Uma das propriedades mais estudadas das RCs é a fotofísica. Para entender melhor as propriedades fotofísicas das RCs é necessário compreender primeiramente os processos fotofísicos moleculares.

5.1. Processos fotofísicos moleculares

Quando uma molécula recebe energia na forma de fóton, ocorre a promoção de um elétron de um orbital no estado fundamental para um orbital de mais alta energia, criando um estado eletrônico excitado. A molécula precisa, então, retornar ao seu estado fundamental. As principais formas de como as moléculas podem voltar para o estado fundamental estão sumarizadas no diagrama de Jablonski, Figura 14.³⁶

O processo de **absorção** ocorre quando uma molécula absorve um fóton com comprimento de onda λ_{abs} e o elétron é promovido de um orbital no estado fundamental S_0 (normalmente um orbital

HOMO) para um orbital no estado excitado S_1 ou T_1 (normalmente um orbital LUMO).³⁷ A molécula pode retornar ao estado fundamental de forma não radiativa pelo processo de **conversão interna**, onde a energia é perdida na forma de relaxação vibracional, através de colisões e mudanças conformacionais.³⁷

A relaxação do estado excitado para o estado fundamental com liberação de fóton é chamada de **emissão** ou **fluorescência**. A transição eletrônica que ocorre na fluorescência normalmente é a mesma que ocorre na absorção. No entanto, sempre haverá a perda de energia por conversão interna e a molécula emitirá em menor energia, ou seja, em maior comprimento de onda λ_{em} . A diferença entre o λ_{abs} e λ_{em} é chamado de **deslocamento Stokes**.³⁷

A eficiência da fluorescência pode ser calculada através do **rendimento quântico**, Φ_F , que é a fração de moléculas excitadas que voltam para o estado fundamental com a emissão de fóton. Quando o rendimento quântico de uma molécula diminui, a perda da intensidade é chamada de **extinção** (**quenching**).³⁷

Figura 14. Diagrama de Jablonski simplificado. Figura adaptada de referência 44 com autorização

Outra maneira de retornar ao estado fundamental é através do **cruzamento intersistema**. O cruzamento intersistema consiste da transição não radiativa do estado excitado singleto S_1 para o estado excitado tripleto T_1 . Quando a molécula retorna do estado T_1 para o estado fundamental S_0 , ela pode emitir energia em comprimentos de onda maiores, fenômeno chamado de **fosforescência**. A transição $T_1 \rightarrow S_0$ é uma transição proibida por spin, mas ainda assim pode ser observada por causa do acoplamento spin-órbita.³⁷

Existem diversos fatores que podem influenciar nas propriedades fotoluminescentes de moléculas. Por exemplo, o aumento da conjugação em orbitais π pode diminuir a energia de absorção e emissão (aumentar os comprimentos de onda). A presença de átomos pesados e paramagnéticos pode resultar na extinção da fluorescência por causa do acoplamento spin-órbita. Esse acoplamento favorece o cruzamento intersistema e, quanto maior o número atômico, maior a probabilidade do acoplamento acontecer.³⁷

Os processos descritos para explicar as propriedades fotofísicas de moléculas podem ser aplicados para as RCs. No entanto, o que diferencia os processos moleculares dos processos nas RCs são as origens das transições eletrônicas.

5.2. Origem das propriedades fotoluminescentes nas RCs

Nas redes de coordenação, as transições eletrônicas podem ser provenientes do ligante, do metal, do metal para o ligante ou do ligante para o metal, etc.³⁸ As principais transições estão ilustradas na Figura 15 e são discutidas a seguir.

As transições intraligantes (IL) são aquelas que ocorrem entre os estados fundamental e excitado dos ligantes orgânicos.³⁹ As transições intrametálicas (IM) são aquelas originadas nos orbitais dos metais, como transições d-d e f-f.³⁹

As transições de transferência de carga metal-ligante (TCML) envolvem transições eletrônicas do metal para o ligante. Já as

transições de transferência de carga ligante-metal (TCLM) envolvem transições eletrônicas do ligante para o metal.³⁹

As interações intermoleculares, como as de empilhamento π - π , também podem originar fluorescência nas RCs.³⁹

Figura 15. Principais transições que dão origem à fotoluminescência nas RCs

5.3. Influência do metal sobre as propriedades fotofísicas das RCs

As redes de coordenação baseadas em metais de transição com configuração d^{10} normalmente apresentam fluorescência provenientes de transições do tipo TCML e TCLM.⁴⁰ Além disso, elas tendem a possuir propriedades fotoluminescentes intensificadas porque a coordenação com os metais pode aumentar a rigidez do ligante e reduzir a perda de energia por processos de conversão interna.⁴¹ TCML)

Huang e colaboradores sintetizaram a RC de Cd^{2+} , $[Cd_2(1,4-NDC)_2(dppe)]$ (1,4-ndc = 1,4-naftalenodicarboxílico e dppe = 1,3-di(4-piridil)propano) e estudaram o efeito do metal na propriedade fotoluminescente.⁴² Após complexação, os autores verificaram que a emissão, proveniente das transições $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$ dos ligantes, foi intensificada. A melhora na emissão foi atribuída ao aumento da rigidez da cadeia carbônica dos ligantes devido à coordenação com metal. Isto facilitou a transferência de energia e

diminuiu a separação entre o HOMO e LUMO.

Os lantanídeos são muito empregados na síntese de RCs porque possuem propriedades espectroscópicas interessantes que surgem da configuração $[Xe]4f^n$, levando a diversos estados com níveis de energia distintos, Figura 16.⁴³

Como os orbitais 4f são blindados pelas subcamadas $5s^2$ e $5p^6$, os elétrons f são pouco afetados pelo ambiente químico ao redor do cátion. Dessa forma, os lantanídeos apresentam bandas de emissão e absorção finas características de transições f-f.³⁹ Com exceção do La^{3+} e Lu^{3+} , todos os íons lantanídeos são luminescentes e as linhas de emissão cobrem todo o espectro eletromagnético, indo da região do ultravioleta (Gd^{3+}), visível (Pr^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Tm^{3+}) até a região do infravermelho próximo (Pr^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+}).⁴⁴

As transições f-f, no entanto, são transições proibidas pela regra de seleção de Laporte e, por isso, possuem baixo

coeficiente de absorção, o que prejudica as propriedades fotoluminescentes desses cátions metálicos. Para contornar esse problema, pode-se empregar um ligante capaz de atuar como sensibilizador ou antena.⁴⁴ O efeito antena envolve três etapas: (i) a luz é absorvida por um ligante orgânico, (ii) essa energia é transferida para o cátion e, (iii) o cátion volta para o estado fundamental liberando energia na forma de luz.³⁹

Bai e colaboradores empregaram o ligante 1,1'-butadienobenzeno-3,3',5,5'-tetracarboxilato (bbtc⁴⁻) como antena para sintetizar uma série de RCs de lantanídeos luminescentes.⁴⁵ O ligante livre apresenta emissão em 420 nm quando excitado em 340 nm. Essa emissão é atribuída à transição $\pi \rightarrow$

π^* localizada no anel aromático. Após coordenação, o ligante atua como antena e essa banda desaparece, dando lugar às linhas de emissão características dos lantanídeos. Os autores também modularam as cores das RCs selecionando criteriosamente os cátions. Por exemplo, a rede de Eu^{3+} apresentou emissão no vermelho, enquanto que a de Tb^{3+} , no verde. A rede de Er^{3+} absorve na região do visível e emite na região do infravermelho próximo.⁴⁵

Portanto, os metais podem alterar drasticamente as propriedades fotoluminescentes das redes de coordenação, tanto no sentido de prejudicar, extinguindo-a, como no sentido de melhorá-las, como a modulação das cores.⁴⁴

Figura 16. Principais níveis de energia dos lantanídeos. Figura adaptada de Referência 39 com autorização

5.4. Influência do ligante sobre as propriedades fotofísicas das RCs

A escolha dos ligantes é muito importante porque são estes blocos de construção que fornecem as principais características luminescentes das RCs.⁴⁶ Os ligantes devem ser bons cromóforos e também devem ser capazes de transferir a energia absorvida para o metal pelo efeito antena.¹

Em geral são empregados ligantes orgânicos rígidos contendo grupos conjugados, como ácidos carboxílicos aromáticos, β -dicetonas e derivados de heterociclos.⁴⁷ Zuo e colaboradores selecionaram o ligante rígido 1,1'-etinilenobenzene-3,3',5,5'-tetracarboxilato para estudar as propriedades fotoluminescentes de uma série iso-estrutural de RCs de lantanídeos.⁴⁸ Devido a elevada conjugação, o ligante orgânico possui transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ que levam a uma emissão em 436 nm quando excitado em 320 nm. Após a coordenação com os metais (La – Dy), essa banda foi deslocada para 556 nm. Esse deslocamento foi atribuído a um aumento de rigidez da rede causada pela coordenação dos grupos carboxilatos ao metal. Os autores também observaram o efeito antena nas redes, atribuído à elevada conjugação do ligante orgânico.

Li e colaboradores também utilizaram um ligante aromático pentacarboxilato para estudarem as propriedades fotoluminescentes de uma série de RCs iso-estruturais, $[\text{Ln}_3(\text{bpbc})(\text{Hbpbc})(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}^{3+}$, Pr^{3+} , Sm^{3+} e Eu^{3+}).⁴⁹ Devido à elevada conjugação, o ligante livre apresentou emissão em 474 nm quando excitado em 302 nm, atribuída às transições $\pi \rightarrow \pi^*$. Como o ligante é um bom cromóforo, ao coordenar ao cátion metálico, passou a transferir energia para o metal, pelo efeito antena. Isso foi observado pelo

desaparecimento da banda de emissão em 474 nm e surgimento de bandas finas características das transições dos lantanídeos.

Su e colaboradores sintetizaram cinco RCs de Cd^{2+} e um ligante contendo um grupo antraceno para a detecção de nitro-explosivos.⁵⁰ Os autores escolheram o ligante com grupo antraceno por causa de sua elevada conjugação eletrônica e rigidez estrutural e o Cd^{2+} por ter configuração d^{10} . As RCs apresentaram bandas de emissão provenientes da transição intraligante $\pi \rightarrow \pi^*$. Quando em contato com nitro-explosivos, as RCs apresentaram empilhamento π entre o grupo antraceno do ligante e o anel aromático dos explosivos, formando excímeros que levaram à extinção da fluorescência.

6. Aplicações das RCs com propriedades fotofísicas

As propriedades fotofísicas das redes de coordenação podem ser facilmente moduladas através da escolha racional dos blocos de construção. Além disso, outra característica importante das RCs é a elevada porosidade das estruturas. A combinação das propriedades fotoluminescentes e estruturais pode levar à diversas aplicações tecnológicas. Uma das aplicações mais exploradas das RCs é sua capacidade de sensoriar íons e moléculas.³⁸

Por exemplo, Zheng e colaboradores sintetizaram duas redes de coordenação iso-estruturais de lantanídeo $[\text{Ln}(\text{L})(\text{bpdc})_{1/2}(\text{NO}_3)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ e Tb^{3+} , $\text{L} = \text{di}(4\text{-piridino})\text{tereftalato}$ e $\text{bpdb} = \text{ácido bifenil-4,4'-dicarboxílico}$) como sensores luminescentes para detecção de Fe^{3+} e nitrometano, Figura 17.⁵¹

Figura 17. Extinção da luminescência da RC $[\text{Ln}(\text{L})(\text{bpdca})_{1/2}(\text{NO}_3)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ na presença de diferentes cátions metálicos. Figura adaptada de referência 51 com autorização

Os blocos de construção foram escolhidos com características específicas: rígidos, com sítio de interação livre, e metais com emissões específicas (Eu^{3+} vermelho e Tb^{3+} , azul). Os autores observaram que a adição de pequenas concentrações de Fe^{3+} e nitrometano ($10^{-2} \text{ g mol}^{-1}$) nas redes causou a extinção de cerca de 93% da emissão. O mesmo efeito não foi observado para a adição de outros metais, indicando que as RCs são seletivas. A explicação para a extinção da luminescência das RCs é que a interação do Fe^{3+} com o átomo de nitrogênio do grupo piridino livre perturba os estados singletos e tripleto do ligante, prejudicando o efeito antena. No caso do nitrometano, a extinção é causada porque a molécula absorve no comprimento de onda que excitaria o ligante L, o que resulta na diminuição da probabilidade da transferência de energia do ligante para o metal.

As RCs também podem ser utilizadas como fotocatalisadores. Os fotocatalisadores absorvem luz e passam para o estado excitado, onde ocorre a separação de cargas, seguida pela reação com o substrato.⁵² Normalmente, os fotocatalisadores são complexos formados por um centro metálico (rico em elétrons) coordenado à ligantes orgânicos π aceptores, como por exemplo, $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$, $[\text{Ir}^{\text{III}}(\text{ppy})_3]^+$ e $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{dmp})_2]^+$.⁵³

Ye e colaboradores sintetizaram uma RC, MOF-525-Co, capaz de capturar seletivamente CO_2 e fotocatalisar sua redução sob radiação na região do visível.⁵⁴ Os autores empregaram o ligante π acceptor 4,4',4'',4'''-(porfirino-5,10,15,20-tetraila)tetrabenzoato (tcpp), o agregado Zr_6O_4 como BCS e Co^{2+} como metal auxiliar. O MOF-525-Co apresentou uma taxa de geração de CO e CH_4 (produtos da redução do CO_2) de $200,6 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ e $36,76 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$, respectivamente, o que significa uma elevada taxa de conversão, se comparada aos catalisadores convencionais. Além disso, o MOF-525-Co apresentou elevada estabilidade estrutural, podendo ser reutilizada por três ciclos consecutivos sem perder atividade catalítica.

Uma propriedade que vem sendo estudada recentemente em RCs é o piezocromismo, que é a mudança de cor sob determinada pressão.⁵⁵

Katrusiak e colaboradores sintetizaram a primeira RC piezocrômica, AMU-1 (abreviação de *Adam Mickiewicz University*), a partir do cátion de Co^{3+} e dos ligantes 1,4-benzendicabroxilato (bdc) e 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (dabco), formando uma rede 2D interconectada.⁵⁶ Sob pressão de 0,1 MPa, a RC possui coloração vermelha. Aumentando a pressão para 1,51 MPa, a cor passa a ser amarela, Figura 18.

Figura 18. Mudança de cor da AMU-1 sob diferentes pressões. Figura adaptada de referência 5 com autorização

Os autores atribuíram a mudança de cor à distorção causada no campo cristalino ao redor do Co^{2+} devido ao aumento das interações intermoleculares entre os ligantes bdc, dabco e água na rede. Algumas aplicações decorrentes dessa propriedade é como pressostatos operados por fotodetectores, monitores de pressão, etc.

Por fim, outra aplicação recente que vem sendo investigada nas RCs é na construção de dispositivos emissores de luz branca (WLEDs, acrônimo de *white light-emitting diodes*). Atualmente, as WLEDs são construídas utilizando-se materiais luminescentes diferentes para cada cor (verde, vermelho e azul).⁵⁷

Chen e colaboradores sintetizaram uma RC que emite luz branca quando excitada eletricamente, Figura 19. Eles montaram um dispositivo LED (acrônimo de *light emitting diode*).⁵⁸ A RC foi sintetizada a partir do ligante ácido 1,4,5,8-naftalenotetracarboxílico hidratado (H_4ntc) e do Sr^{2+} como metal. O ligante emite na região do azul quando os anéis aromáticos conjugados se empilham através de interações π . O metal, por sua vez, emite na região do vermelho e verde. Quando combinados, a RC passou a emitir em toda a região do visível, gerando, assim, a luz branca.

7. Conclusões e perspectivas

Neste trabalho, os princípios básicos e a definição das RCs como materiais multifuncionais foram descritos. Baseando-se na química reticular, as RCs podem ser sintetizadas através da automontagem de blocos de construção (ligantes orgânicos e cátions metálicos) criteriosamente selecionados, formando estruturas em 1D, 2D ou 3D. As RCs podem apresentar estruturas entrelaçadas (interpenetração ou policatenação) e suas redes podem ser classificadas de acordo com diversas notações, sendo as mais comuns a notação Shlãfli, RCSC e notação de ponto. A facilidade na seleção dos blocos de construção permite o planejamento de redes com propriedades fotoluminescentes pré-determinadas, pois eles definem os tipos de processos que resultam na fotoluminescência das redes. As principais definições dos processos fotofísicos foram explicados, bem como a origem dos processos de transferência de carga que podem ocorrer nas RCs (IL, IM, TCML, TCLM, etc). Algumas aplicações como sensores ópticos, mecânicos e dispositivos emissores de luz foram destacadas para mostrar o estado-da-arte na química das RCs com propriedades fotoluminescentes. O estudo das RCs com aplicações fotoluminescentes tem atraído bastante atenção da comunidade científica nos últimos anos. Portanto, é necessário investigar as propriedades fotofísicas básicas das RCs, como rendimento quântico, tempo de vida e mecanismos de excitação, para que novas aplicações nesta área possam ser vislumbradas.

Figura 19. (a) RC formada pelo ligante ácido 1,4,5,8-naftalenotetracarboxílico hidratado (H_4ntc) e Sr^{2+} ; (b) microscopia eletrônica de varredura do filme da RC sobre suporte de ZnO, Ag, SiO_2 e p-Si; (c) diagrama de cromaticidade da RC mostrando a emissão branca; (d) espectro de luminescência mostrando emissão em toda região do visível e (e) mecanismo de emissão da RC. Figura adaptada de referência 58 com autorização

Agradecimentos

À CAPES, ao CNPq, à FAPERJ pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

¹ (a) Battem, S. R.; Neville, S. M.; Turner, D. R. *Coordination polymers: design, analysis and application*, 1a. ed, RSC Publishing: Cambridge, 2009; (b) Silva, G. G.; Silva, C. S.; Ribeiro, R. T.; Ronconi, C. M.; Barros, B. S.; Neves, J. L.; Alves Jr., S. Sonoelectrochemical synthesis of metal-organic frameworks. *Synthetic Metals* **2016**, 220, 39; [CrossRef] (c) Silva, J. S. F.; Malo, D. L.; Bataglion, G. A.; Eberlin, M. N.; Ronconi, C. M.; Alves Jr., S.; Sá, G. F. Adsorption in a Fixed-Bed Column and Stability of the Antibiotic Oxytetracycline

Supported on Zn(II)-[2-Methylimidazolate] Frameworks in Aqueous Media. *PlosOne* **2016**, 10, e0128436. [CrossRef] [PubMed]

² Yaghi, O. M. Reticular chemistry: Construction, properties, and precision reactions of frameworks. *Journal of the American Chemical Society* **2016**, 138, 15507. [CrossRef] [PubMed]

³ Lehn, J.-M. Perspectives in chemistry - aspects of adaptive chemistry and materials. *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, 54, 3276. [CrossRef] [PubMed]

⁴ (a) Desiraju, G. R. Crystal engineering and IUCrJ. *International Union of Crystallography Journal* **2016**, 3, 1; [CrossRef] [PubMed] (b) Matos, C. R. M. O.; Miranda, F. S.; Carneiro, J. W. de M.; Pinheiro, C. B.; Ronconi, C. M. The effect of the molecular structures of dicyanomethylene compounds on their supramolecular assembly, photophysical and

- electrochemical properties. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2013**, *15*, 1303. [CrossRef] [PubMed] (c) Matos, C. R. M. O.; Vitorino, L. S.; Oliveira, P. H. R.; Souza, M. C. B. C. V.; Cunha, A. C.; Boechat, F. C. S.; Resende, J. A. L. C.; Carneiro, J. W. M.; Ronconi, C. M. Supramolecular assembly of (Z)-ethyl 2-cyano-3-((4-fluorophenyl)amino)acrylate, crystal structure, Hirshfeld surface analysis and DFT studies. *Journal of Molecular Structure* **2016**, *1120*, 333. [CrossRef]
- ⁵ Batten, S. R.; Champness, N. R.; Chen, X.-M.; Garcia-Martinez, J.; Kitagawa, S.; Öhrström, L.; O’Keeffe, M.; Suh, M. P.; Reedijk, J. Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013). *Pure and Applied Chemistry* **2013**, *85*, 1715. [CrossRef]
- ⁶ Batten, S. R.; Champness, N. R.; Chen, X.-M.; Garcia-Martinez, J.; Kitagawa, S.; Öhrström, L.; O’Keeffe, M.; Suh, M. P.; Reedijk, J. Coordination polymers, metal–organic frameworks and the need for terminology guidelines. *Crystal Engineering Communication* **2012**, *14*, 3001. [CrossRef]
- ⁷ Lu, W.; Wei, Z.; Gu, Z.-Y.; Liu, T.-F.; Park, J.; Tian, ; Zhang, M.; Zhang, Q.; Gentle III, T.; Bosch, M.; Zhou, H.-C. Tuning the structure and function of metal–organic frameworks via linker design. *Chemical Society Reviews* **2014**, *43*, 5561. [CrossRef] [PubMed]
- ⁸ Yaghi, O. M.; O’Keeffe, M.; Ockwig, N. W.; Chae, H. K.; Eddaoudi, M.; Kim, J. Reticular synthesis and the design of new materials. *Nature* **2003**, *423*, 705. [PubMed]
- ⁹ He, H.; Sun, F.; Ma, S.; Zhu, G. Reticular synthesis of a series of HKUST-like MOFs with carbon dioxide capture and separation. *Inorganic Chemistry* **2016**, *55*, 9071. [CrossRef]
- ¹⁰ Chui, S. S.-Y.; Lo, S. M.-F.; Charmant, J. P. H.; Orpen, A. G.; Williams, I. D. A chemically functionalizable nanoporous material $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$. *Science* **1999**, *283*, 1148. [CrossRef]
- ¹¹ Zhang, L.; Feng, X. F.; Meng, P. M.; Cong, L. L.; Luo, F. Thermodynamically stable MOF showing a highly rare four-connected h_xg-d-4-Cccm net with self penetration, polyrotaxane, and polycatenane multi-features. *Crystal Engineering Communication* **2016**, *18*, 1693. [CrossRef]
- ¹² Jiang, H.-L.; Makal, T. A.; Zhou, H.-C. Interpenetration control in metal–organic frameworks for functional applications. *Coordination Chemistry Reviews* **2013**, *257*, 2232. [CrossRef]
- ¹³ Carlucci, L.; Ciani, G.; Proserpio, D. M. Polycatenation, polythreading and polyknotting in coordination network chemistry. *Coordination Chemistry Reviews* **2003**, *246*, 247. [CrossRef]
- ¹⁴ Ferguson, A.; Liu, L.; Tapperwijn, S. J.; Perl, D.; Coudert, F.-X.; Cleuvenbergen, S. V.; Verbiest, S.; Va der Veen, M. A.; Telfer, S. G. Controlled partial interpenetration in metal–organic frameworks. *Nature* **2016**, *8*, 250. [CrossRef] [PubMed]
- ¹⁵ Zhang, S.-Y.; Zhang, Z.; Zaworotko, M. J. Topology, chirality and interpenetration in coordination polymers. *Chemical Communications* **2013**, *49*, 9700. [CrossRef] [PubMed]
- ¹⁶ Zhou, T.-T.; Xuan, Z.-H.; Zhang, D.-S.; Chang, Z.; Zhang, Y.-H.; Bu, X.-H. A unique “cage-in-cage” metal–organic framework based on nested cages from interpenetrated networks. *Crystal Engineering Communications* **2015**, *17*, 5884. [CrossRef]
- ¹⁷ Gao, W.-Y.; Tsai, C.-Y.; Wojtas, L.; Thiounn, T.; Lin, C.-C.; Ma, S. Interpenetrating metal–metalloporphyrin framework for selective CO₂ uptake and chemical transformation of CO₂. *Inorganic Chemistry* **2016**, *55*, 7291. [CrossRef] [PubMed]
- ¹⁸ Ma, S.; Sun, D.; Ambrogio, M.; Fillinger, J. A.; Parkin, S.; Zhou, H.-C. Framework-catenation isomerism in metal–organic frameworks and its impact on hydrogen uptake. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 1858. [CrossRef] [PubMed]
- ¹⁹ Gu, J.; Cui, Y.; Liang, X.; Wu, J.; Lv, D.; Kirillov, A. M. Structurally distinct metal–organic and H bonded networks derived from 5 (6-Carboxypyridin-3-yl)isophthalic acid: coordination and

template effect of 4,4'-bipyridine. *Crystal Growth & Design* **2016**, *16*, 4658. [CrossRef]

²⁰ Lawrance, G. A. *Introduction to coordination chemistry*, 1a ed., vol. 1, Wiley: Wiltshire, 2010.

²¹ Shankar, K.; Kirillov, A. M.; Baruah, J. B. Bottom up synthesis for homo- and heterometallic 2,3-pyridinedicarboxylate coordination compounds. *Polyhedron* **2015**, *102*, 521. [CrossRef]

²² Mei, L.; Wu, Q.-Y.; An, S.-W.; Gao, Z.-Q.; Chai, Z.-F.; Shi, W.-Q. Silver ion-mediated heterometallic three-fold interpenetrating uranyl-organic framework. *Inorganic Chemistry* **2015**, *54*, 10934. [CrossRef] [PubMed]

²³ Kaskel, S. *The chemistry of metal-organic frameworks*, 1a ed., vol. 1, Wiley: Weinheim, 2016.

²⁴ Eddaoudi, M.; Moler, D. B.; Li, H.; Chen, B.; Reineke, T. M.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Modular chemistry: secondary building units as a basis for the design of highly porous and robust metal-organic carboxylate frameworks. *Accounts of Chemical Research* **2001**, *34*, 319. [CrossRef] [PubMed]

²⁵ Li, H.; Eddaoudi, M.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. *Nature* **1999**, *402*, 276. [CrossRef]

²⁶ Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Systematic design of pore size and functionality in isorecticular MOFs and their application in methane storage. *Science* **2002**, *295*, 469. [CrossRef] [PubMed]

²⁷ Amirjalayer, S.; Schmid, R. Influence of pore dimension on the host-guest interaction in metal-organic frameworks. *The Journal of Physical Chemistry C* **2016**, *120*, 27319. [CrossRef]

²⁸ Meek, S. T.; Perry IV, J. J.; Teich-McGoldrick S. L.; Greathouse, J. A.; Allendorf, M. D. Complete series of monohalogenated isorecticular metal-organic frameworks:

synthesis and the importance of activation method. *Crystal Growth & Design* **2011**, *11*, 4309. [CrossRef]

²⁹ Yang, L.-M.; Fang, G.-Y.; Ma, J.; Pushpa, R.; Ganz, E. Halogenated MOF-5 variants show new configuration, tunable band gaps and enhanced optical response in the visible and near infrared. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2016**, *18*, 32319. [CrossRef] [PubMed]

³⁰ Rosi, N. L.; Kim, J.; Eddaoudi, M.; Chen, B.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Rod packings and metal-organic frameworks constructed from rod-shaped secondary building units. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 1504. [CrossRef] [PubMed]

³¹ Dong, Y.-B.; Jiang, Y.-Y.; Li J.; Ma, J.-P. Liu, F.-L.; Tang, B.; Huang, R.-Q.; Batten, S. R. Temperature-dependent synthesis of metal-organic frameworks based on a flexible tetradentate ligand with bidirectional coordination donors. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 4520. [CrossRef] [PubMed]

³² Pal, S.; Pal, T. K.; Bharadwaj, P. K. Solvothermal synthesis of coordination polymers at different temperatures and their luminescence studies. *Crystal Engineering Communication* **2016**, *18*, 1825. [CrossRef]

³³ Wang, H.-H.; Yang, H.-Y.; Shu, C.-H.; Chen, Z.-Y.; Hou, L.; Wang, Y.-Y. Five new Cd(II) complexes induced by reaction conditions and coordination modes of 5 (1H Tetrazol-5-yl)isophthalic acid ligand: Structures and luminescence. *Crystal Growth & Design* **2016**, *16*, 5394. [CrossRef]

³⁴ O'Keeffe, M.; Peskov, M. A.; Ramsden, S. J.; Yaghi, O. M. The reticular chemistry structure resource (RCSR) database of, and symbols for, crystal nets. *Accounts of Chemical Research* **2008**, *41*, 1782. [CrossRef] [PubMed]

³⁵ Wells, A. F. The Geometrical Basis of Crystal Chemistry - Part 1. *Acta Crystallographica* **1954**, *7*, 535. [CrossRef]

³⁶ Anslyn, E. V.; Dougherty, D. A. *Modern physical organic chemistry*, 5a ed, University Science Books: California, 2006.

- ³⁷ Valeur, B.; *Molecular fluorescence: Principles and applications*, 1 ed., vol. 1, Wiley: Weinheim, 2001.
- ³⁸ Hu, Z.; Deibert, B. J.; Li, J. Luminescent metal–organic frameworks for chemical sensing and explosive detection. *Chemical Society Reviews* **2014**, *43*, 5815. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ³⁹ Cui, Y.; Yue, Y.; Qian, G.; Chen, B. Luminescent functional metal–organic frameworks. *Chemical Reviews* **2012**, *112*, 1126. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁴⁰ Allendorf, M. D.; Bauer, C. A.; Bhakta, R. K.; Houk, R. J. Luminescent metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews* **2009**, *38*, 1330. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁴¹ Chen, X.; Zhang, X.; Gao, L.; Ma, H. New examples of d¹⁰ metal–organic frameworks based on 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic acid: Synthesis, crystal structure and luminescence. *Journal of Molecular Structure* **201**, *1085*, 45. [[CrossRef](#)]
- ⁴² Wu, Z.; Huang, X. A comparative study on the luminescence of the Cd²⁺ and Mn²⁺ coordination polymers based on the same mixed ligands. *Chinese Journal of Chemistry* **2016**, *34*, 703. [[CrossRef](#)]
- ⁴³ Rocha, J.; Carlos, L. D.; Paz, F. A. A.; Ananias D. Luminescent multifunctional lanthanides-based metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews* **2011**, *40*, 92. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁴⁴ Heine, J.; Müller-Buschbaum K. Engineering metal-based luminescence in coordination polymers and metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews* **2013**, *42*, 9232. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁴⁵ Rong, J.; Zhang, W.; Bai, J. Synthesis and structure of color tunable and whitelight emitting lanthanide metal–organic framework materials constructed from conjugated 1,10-butadiynebenzene-3,3',5,5'-tetracarboxylate ligand. *RSC Advances* **2016**, *6*, 103714. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁶ Paz, F. A. A.; Klinowski, J.; Vilela, S. M. F.; Tomé, J. P. C.; Cavaleiro, J. A. S.; Rocha, J. Ligand design for functional metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews* **2012**, *41*, 1088. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁴⁷ Liu, T.-F.; Zhang, W.; Sun, W.-H.; Cao, R. Conjugated ligands modulated sandwich structures and luminescence properties of lanthanide metal–organic frameworks. *Inorganic Chemistry* **2011**, *50*, 5242. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁴⁸ Zhai, L.; Zhang, W.-W.; Ren, X.-M.; Zuo, J.-L. Luminescent lanthanide MOFs based on conjugated 1,1'-ethynebenzene-3,3',5,5'-tetracarboxylate ligand: syntheses, structures and photoluminescent properties. *Dalton Transactions* **2015**, *44*, 5746. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁴⁹ Zhou, W.; Yapan, Y.; Zhou, Z.; Quin, Z.; Ye, X.; Tian, F.; Li, D. Construction of a series of lanthanide metal–organic frameworks (Ln-MOFs) based on a new symmetrical penta-aromatic carboxylate strut: Structure, luminescent and magnetic properties. *Inorganica Chimica Acta* **2016**, *453*, 757. [[CrossRef](#)]
- ⁵⁰ Li, X.; Yang, L.; Zhao, L.; Wang, X.-L.; Shao, K.-Z.; Su, Z.-M. Luminescent metal–organic frameworks with anthracene chromophores: small-molecule sensing and highly selective sensing for nitro explosives. *Crystal Growth & Design* **2016**, *16*, 4374. [[CrossRef](#)]
- ⁵¹ Yan, W.; Zhang, C.; Chen, S.-G.; Han, L.; Zheng, H.-G. Two lanthanide metal–organic frameworks as remarkably selective and sensitive bifunctional luminescence sensor for metal ions and small organic molecules. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2016**, *9*, 1629. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁵² Zeng, L.; Guo, X.; He, C.; Duan, C. Metal–organic frameworks: versatile materials for heterogeneous photocatalysis. *ACS Catalysis* **2016**, *6*, 7935. [[CrossRef](#)]
- ⁵³ Zhang, Y.; Petersen, J. L.; Milsmann, C. A luminescent zirconium(IV) complex as a molecular photosensitizer for visible light photoredox catalysis. *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138*, 13115. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

- ⁵⁴ Zhang, H.; Wei, J.; Dong, J.; Liu, G.; Shi, L.; An, P.; Zhao, G.; Kong, J.; Wang, X.; Meng, X.; Zhang, J.; Ye, J. Efficient visible-light-driven carbon dioxide reduction by a single-atom implanted metal–organic framework. *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55*, 14310. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁵⁵ Dong, Y.; Xu, B.; Zhang, J.; Tan, X.; Wang, L.; Chen, J.; Lv, H.; Wen, S.; Li, B.; Ye, L.; Zou, B.; Tian, W. Piezochromic luminescence based on the molecular aggregation of 9,10-bis((E)-2-(pyrid-2-yl)vinyl)anthracene. *Angewandte Chemie International Edition*. **2012**, *51*, 10782. [[CrossRef](#)]
- ⁵⁶ Andrzejewski, M.; Katrusiak, A. Piezochromic porous metal–organic framework. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2017**, *8*, 279. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁵⁷ Xia, Z.; Liu, Q. Progress in discovery and structural design of color conversion phosphor for LEDs. *Progress in Materials Science* **2016**, *84*, 59. [[CrossRef](#)]
- Haider, G.; Usman, M.; Chen, T.-P.; Perumal, P.; Lu, K.-L.; Chen, Y.-F. Electrically driven white light emission from intrinsic metal–organic framework. *ACS Nano* **2016**, *10*, 8366. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]