



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

RODOLFO FERNANDES PEREIRA CLEMENTINO

**Utilização de tiazolo[5,4-d]tiazol-2,5-dicarboxilato na preparação
de redes híbridas de coordenação com lantanídeos**

RECIFE

2013

RODOLFO FERNANDES PEREIRA CLEMENTINO

Utilização de tiazolo[5,4-*d*]tiazol-2,5-dicarboxilato na preparação de
redes de coordenação com lantanídeos

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Pernambuco no Curso de Mestrado em Química como requisito para obtenção do título de mestre.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Henrique Lago Falcão

Coorientadora: Prof. Dra. Janaína Versiani dos Anjos

RECIFE

2013

Catálogo na fonte
Bibliotecária Joana D'Arc Leão Salvador CRB 4-572

C626u Clementino, Rodolfo Fernandes Pereira.
Utilização de tiazolo[5,4-d] tiazol-2,5-dicarboxilato na preparação de redes de coordenação com lantanídeos / Rodolfo Fernandes Pereira Clementino. – 2013.
85 f.: fig., tab.

Orientador: Eduardo Henrique Lago Falcão.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Química Fundamental, Recife, 2013.
Inclui referências.

1. Química inorgânica. 2. Íons lantanídeos. 3. Cristalização em gel. 4. Espectroscopia. I. Falcão, Eduardo Henrique Lago (Orientador). II. Título.

546 CDD (22. ed.) UFPE-FQ 2017-11

RODOLFO FERNANDES PEREIRA CLEMENTINO

Utilização de tiazolo[5,4-d]tiazol-2,5-dicarboxilato na preparação de redes híbridas de coordenação com lantanídeos

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação no Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

Aprovado em: 30/08/2013.

BANCA EXAMINADORA

Prof^o. Eduardo Henrique Lago Falcão (Orientadora)
Universidade Federal de Pernambuco
Departamento de Química Fundamental

Prof^o. Wagner de Mendonça Faustino
Universidade Federal da Paraíba
Departamento de Química

Prof^a. Yadira Itzel Vega Cantú
Universidade Federal de Pernambuco
Departamento de Química Fundamental

AGRADECIMENTOS

- Ao Professor Eduardo Falcão, orientador.
- À Professora Janaína dos Anjos, coorientadora.
- Ao Professor Severino Alves Júnior.
- À Professora Cláudia Gatto do IQ-UNB pelo treinamento na técnica de DRX de monocristal.
- Aos colegas de laboratório
- Aos funcionários da Central Analítica do DQF.
- A Gian do CETENE pelas medidas de DRX de pó.
- A Edwin do CETENE pelas medidas de MEV.
- A Leonis e Rodrigo, do DQF pelas medidas de luminescência.
- Ao grupo de pesquisa do Professor Eduardo
- A Arthur pelas discussões e ideias.
- Ao CNPq pela Bolsa.
- À FACEPE pelo financiamento das pesquisas.
- Ao INAMI pelo financiamento em congressos, escolas e auxílios.
- À Arabelly Ascoli de Lima pela revisão do texto.

RESUMO

Uma rede de coordenação (RC) consiste em uma malha contendo moléculas orgânicas coordenadas a íons metálicos, em que sua disposição espacial se repete periodicamente para gerar estruturas cristalinas uni-, bi- ou tridimensionais. Diferentes moléculas orgânicas, íons metálicos ou mesmo condições de síntese para uma dada combinação metal-ligante podem levar a compostos com as mais diversas estruturas. Isto explica a versatilidade e interesse apresentados pelas RCs. A sinergia entre os fragmentos orgânicos e inorgânicos podem gerar propriedades como catálise, adsorção e luminescência. No presente trabalho, o ligante 2,5-tiazolo[5,4-*d*]tiazoldicarboxilato (Thz^{2-}) foi escolhido para se obter RCs e compostos híbridos (CHibs) com íons lantanídeos (Ln^{3+}) e Cu^{2+} . CHibs contendo La^{3+} , Ce^{3+} , Eu^{3+} e Lu^{3+} foram obtidos sob condições hidrotermais com aquecimento por micro-ondas. A cristalinidade e as dimensões de cela unitária foram verificadas por difração de raios-X de pó (DRX-P). A espectroscopia no infravermelho mostrou o deslocamento das bandas da carboxila das amostras com relação ao ligante livre, evidenciando a coordenação dos íons Ln^{3+} . Uma RC 1-D de Cu^{2+} foi obtida por esta rota e observou-se através do DRX-P que se trata de uma estrutura previamente conhecida. Uma RC com Ce^{3+} e outra com Eu^{3+} foram obtidas por meio da cristalização em gel e suas estruturas cristalinas inéditas foram resolvidas por DRX de monocristal. Ambas as redes são 2-D e isoestruturais. Um estudo espectroscópico foi realizado para a RC e para o CHib, ambos contendo Eu^{3+} , sendo observadas as transições de emissão características ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0-4}$ do íon Eu^{3+} . A teoria de Judd-Ofelt foi aplicada para se determinar os parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 das transições 4f-4f, e o valor da eficiência quântica da RC de Eu^{3+} foi o dobro do valor da calculada para o CHib de Eu^{3+} .

Palavras-Chave: Redes de coordenação. Íons lantanídeos. Cristalização em gel. Espectroscopia.

ABSTRACT

A coordination framework (RC) consists of a network containing organic molecules coordinated to metal ions, in which its spatial arrangement replicates itself to generate one-, two- or three-dimensional crystalline structures. Different organic molecules, metal ions or synthesis conditions for a fixed metal-ligand combination may generally lead to compounds with remarkable structural diversity. This explains the versatility and the interest presented by RCs. The synergy between the organic and inorganic fragments can generate properties such as catalysis, adsorption and luminescence. In this work, the ligand 2,5-thiazolo[5,4-*d*]thiazoledicarboxylate (Thz^{2-}) was chosen to synthesize RCs and hybrid compounds (CHibs) with lanthanide ions (Ln^{3+}) and Cu^{2+} . CHibs with La^{3+} , Ce^{3+} , Eu^{3+} , and Lu^{3+} were obtained in aqueous medium under microwave-assisted hydrothermal conditions. The crystallinity and the unit cell dimensions were verified by powder X-ray diffraction (PXRD). The infrared spectra showed that the carbonyl bands of the samples shifted, compared to the free ligand, pointing to the coordination of the Ln^{3+} ions. A 1-D RC was obtained through this route and its PXRD showed that it is a previously known structure. One RC with Ce^{3+} and another with Eu^{3+} were obtained in a gel matrix, and their unpublished crystalline structures were solved by single-crystal XRD. Both frameworks are isostructural and 2-D. A spectroscopic study was performed on the RC and CHib synthesized with Eu^{3+} . The typical Eu^{3+} transitions ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0-4}$ were observed. The Judd-Ofelt theory was applied to determine the intensity parameters Ω_2 and Ω_4 of the 4f-4f transitions. The calculated quantum efficiency for the RC of Eu^{3+} is twice as high as the value for the CHib of Eu^{3+} .

Keywords: Coordination frameworks. Lanthanide ions. Crystallization in gel. Spectroscopy

LISTA DE ABREVIATURAS

BDC → Benzeno dicaborxilato

CHib → Composto híbrido

DRX-P → difração de raios-X de pó

EDS → Espectroscopia de raios-X por dispersão em energia

H₂Thz → Ácido 2,5-tiazolo[5,4-*d*]tiazoldicarboxílico

H₃BTC → Ácido 1,3,5 benotricarboxilato

IV → infravermelho

MEV → microscopia eletrônica de varredura

MOF → Metal-Organic Framework

MW → micro-ondas

RC → Rede de coordenação

RMN → Ressonância Magnética Nuclear

Thz²⁻ → 2,5-tiazolo[5,4-*d*]tiazoldicarboxilato

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Os sete sistemas cristalinos	14
Figura 2: Formação de cristais em função da força diretora	16
Figura 3: Aparatos utilizados para cristalização em géis	18
Figura 4: Aparato utilizado para cristalização de zeólitas	18
Figura 5: Estruturas inorgânicas propostas por Jørgensen e Werner	19
Figura 6: RC porosa 3-D obtida com o ligante BDC e Zinco	20
Figura 7: Estrutura cristalográfica da rede Zn(HBTC)-(NC ₅ H ₅). C ₂ H ₅ OH obtida em gel	22
Figura 8: Estrutura molecular do anel tiazol	23
Figura 9: Estrutura contendo anel tiazol, com propriedades antifúngica	23
Figura 10: Estrutura contendo dois anéis tiazol, com propriedades anticâncer e bactericida	24
Figura 11: Estrutura contendo dois anéis tiazol, com propriedade óptica	24
Figura 12. Estrutura do ácido tiazolo[5,4-d]tiazol-2,5-dicarboxílico (H ₂ Thz)	24
Figura 13: Alguns modos de coordenação possíveis para o ligante Thz ²⁻ . Representação para metade da molécula	25
Figura 14: Conectividade das RCs formadas pelo ligante Thz ²⁻ e metais Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ e Ba ²⁺ nos quadrantes 2,1,3 e 4 respectivamente da tabela periódica	26
Figura 15: Diagrama transferência de energia do ligante para o íon Eu ³	29
Figura 16: Reações envolvidas na preparação do H ₂ Thz	34
Figura 17: Sistema utilizado para cristalização em gelatina	37
Figura 18: Espectro de infravermelho da molécula H ₂ Thz (em pastilha de KBr) e as atribuições das bandas referentes às vibrações indicadas	41
Figura 19 Espectro de RMN- ¹³ C (100 MHz, DMSO-d ₆) do ligante H ₂ Thz	42
Figura 20: Difratoograma comparativo entre a amostra Cu-Thz(MW) e o padrão simulado	44
Figura 21: Centro metálico da rede 1-D de Cu ²⁺ e Thz ²⁻	45
Figura 22: Imagem de MEV para a amostra Cu-Thz(MW)-2	47
Figura 23: Comparação do DRX-Pda amostra Cu-Thz(MW)-2 com o Padrão simulado de DRX-P simulado para o Cu-Thz(MW)-1	48
Figura 24: Imagem de MEV da amostra La-Thz(MW)	49
Figura 25: EDS da amostra La-Thz(MW)	50
Figura 26: Imagem de MEV da amostra Ce-Thz(MW)	51
Figura 27: EDS obtido para amostra Ce-Thz(MW)	51
Figura 28: EDS obtido para amostra Ce-Thz(MW)	52

Figura 29: EDS obtido para amostra Eu-Thz(MW)	53
Figura 30: Comparação dos infravermelhos dos compostos indicados	54
Figura 31: Comparativo dos espectros de IV do Ligante e do Ce-Thz(MW)	55
Figura 32: Ampliação do espectro de iv em uma região de 1800 cm^{-1} a 400 cm^{-1}	56
Figura 33: Espectro de Infravermelho da amostra Lu-Thz(MW)	57
Figura 34: Espectro de infravermelho do sal Na_2Thz	58
Figura 35: Difratoograma de raios-x para os compostos de lantanídeos obtidos em forno de micro-ondas	60
Figura 36: Cristais de Ce-Thz obtidos em gelatina	61
Figura 37: Comparação Espectro de IV da amostra Ce-Thz(MW) puro e da amostra Ce-Thz(gel)	62
Figura 38: Comparação entre os espectros de IV apresenta bandas similares para as amostras Lu-Thz(gel) e Lu-Thz(mw)	64
Figura 39: Ampliação entre os números de onda entre 1800 e 400 nm^{-1} do espectro de IV da Figura 37	65
Figura 40: Poliedros de coordenação para os dois sítios de Ce1 (poliedro verde) e Ce2 poliedro azul. E as projeções 2-D dos vértices	66
Figura 41: Estrutura cristalográfica do centro metálico Ce1	67
Figura 42: Estrutura cristalográfica do segundo centro metálico	68
Figura 43: Representação da estrutura 2-D Formada pelo Ce^{3+} e o Thz^{2-}	69
Figura 44: Interação π - π stacking entre os anéis de tiazol marcados de verde claro	70
Figura 45: Representação da faixa de distância (3,3-3,8 Å) entre os anéis tiazol da rede para ocorrer o efeito π - π Stacking	70
Figura 46: Comparação do DRX-P do Eu-Thz(MW) experimental com o DRX-P do Ce-Thz(MW) simulado	73
Figura 47: Espectro de excitação da amostra Eu-Thz(gel) monitorado com máximo em 395 nm	74
Figura 48 Espectro de Excitação da amostra Eu-Thz(MW) monitorado em com máximo em 337 nm	75
Figura 49: Espectro de emissão para a amostra Eu-Thz(Gel) excitado em 395 nm	76
Figura 50: Espectro de emissão da amostra Eu-Thz(MW) excitado em 337nm	76
Figura 51: Tempo de vida da amostra Eu-Thz(Gel)	77
Figura 52: Curva de decaimento do estado excitado, $^5\text{D}_0'$ do íon Eu^{3+} da amostra Eu-Thz(MW)	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Quantidades dos sais de lantanídeos utilizados no experimento e informações do compósito obtido	36
Tabela 2: Amostras dos compostos híbridos de lantanídeos	37
Tabela 3: Composição química do ligante H ₂ Thz, experimental e calculado	42
Tabela 4: Comprimento das ligações e ângulos entre ligações em torno do centro metálico do cobre	45
Tabela 5: Dados cristalográficos da rede de Cu ²⁺ Thz ²⁻	46
Tabela 6: Pontos de fusão medidos para os compostos híbridos	53
Tabela 7: Análise elementar para os compostos híbridos obtidos em micro-ondas	54
Tabela 8: Estiramentos simétricos e assimétricos do infravermelho e suas variações das amostras obtidas em micro-ondas	59
Tabela 9: Valores dos estiramentos da carboxila obtidos no espectro de infravermelho das amostras obtidas em micro-ondas e em gel	63
Tabela 10: Distâncias das ligações Ce1-O e Ce1-N	67
Tabela 11: Distâncias entre as ligações Ce2-O e Ce2-N	69
Tabela 12: Distâncias entre os átomos destacados na cor verde clara na Figura 44	71
Tabela 13: Dados cristalográficos e de refinamento para o composto Ce-Thz(gel)	72
Tabela 14: Análise elementar dos cristais de lantanídeos obtidos em gelatina	74
Tabela 15: Valores para tempo de vida, taxas radiativas e não-radiativas e eficiências quântica	78
Tabela 16: Parâmetros de intensidade experimentais	79

SUMÁRIO

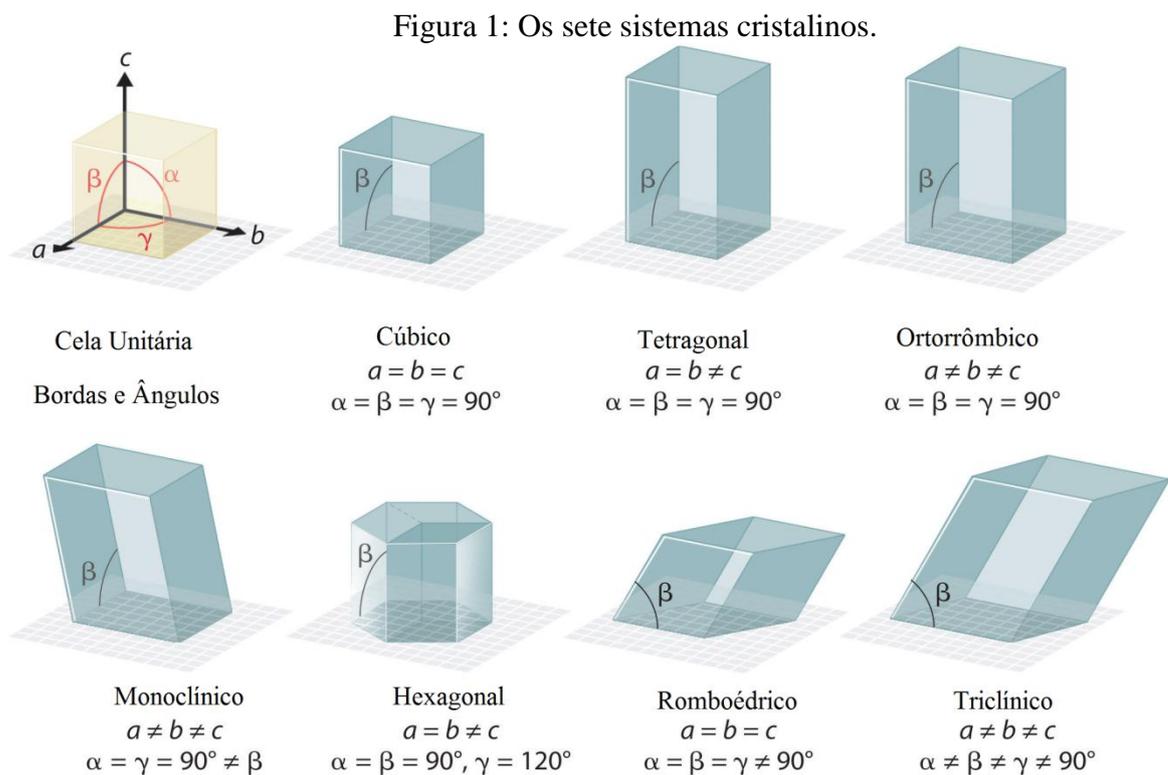
1 INTRODUÇÃO	14
1.1 ESTRUTURAS CRISTALINAS	14
1.1.2 Cristalização em géis	16
1.2 ORIGENS DA QUÍMICA DE COORDENAÇÃO	18
1.3 REDES DE COORDENAÇÃO	19
1.3.1 Redes de coordenação porosas	20
1.3.2 Obtenção de redes de coordenação em gelatinas	21
1.3.3 Ácido tiazolo[5,4-<i>d</i>]tiazol-2,5-dicarboxílico	22
1.3.3.1 Anéis de tiazol	22
1.3.4 Estrutura do Ácido tiazolo[5,4-<i>d</i>]tiazol-2,5-dicarboxílico	24
1.3.5 Redes de coordenação com o ligantes Thz	26
1.4 LANTANÍDEOS	27
1.4.1 Espectroscopia de Lantanídeos	27
1.4.2 Parâmetros de intensidade das transições dos níveis 4f-4f	29
1.4.3 Taxas de decaimento energético	31
1.4.4 Cálculos de parâmetros de intensidade	32
1.5 OBJETIVOS	33
2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	34
2.1 SÍNTESE DO Ácido 2,5 tiazolo[5,4- <i>d</i>]tiazoldicarboxílico (H ₂ Thz)	34
2.2 PREPARAÇÃO DE MATERIAIS HÍBRIDOS VIA HIDROTERMAL E REDES DE COBRE ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS	35
2.2.1 Síntese de compostos de Thz²⁻ e lantanídeos assistida por micro-ondas	35
2.2.2 Síntese de redes contendo Thz²⁻ e Cobre	36
2.2.2.1 Amostra Cu-Thz(MW)-1	36
2.2.2.2 Amostra Cu-Thz(MW)-2	36
2.3 SÍNTESE DE REDES DE COORDENAÇÃO EM GELATINA	36
2.3.1 Síntese em gel envolvendo H₂Thz e lantanídeos	37
2.4 CARACTERIZAÇÃO DO LIGANTE H ₂ Thz, DAS REDES DE COORDENAÇÃO E COMPOSTOS HÍBRIDOS	38
2.4.1 Espectroscopia de infravermelho	38
2.4.2 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ¹³C	38
2.4.3 Difração de raios-X de pó	38

2.4.4 Difração de raios-X de monocristal	38
2.4.5 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios-x por dispersão em energia (EDS)	39
2.4.6 Análise Elementar	39
2.4.7 Espectroscopia de emissão, excitação, tempo de vida e rendimento quântico	39
2.4.8 Pontos de Fusão	39
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
3.1 SÍNTESE DO LIGANTE H₂Thz	40
3.1.1 Espectro de infravermelho do ligante H₂Thz	40
3.1.2 Espectro de ressonância magnética nuclear do carbono -13	41
3.1.3 Análise elementar do ligante H₂Thz	42
3.1.4 Solubilidade do ligante H₂Thz	42
3.2 REDES DE Thz e Cobre OBTIDAS EM MICRO-ONDAS	43
3.2.1 Amostra Cu-Thz(MW)-1	43
3.2.2 Amostra Cu-Thz(MW)-2	46
3.3 SÍNTESE DE COMPOSTOS HÍBRIDOS ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS	48
3.3.1 Composto híbrido de Thz²⁺ e Lantânio	48
3.3.2 Composto Híbrido de Thz²⁺ e Cério	50
3.3.3 Composto Híbrido de Thz²⁺ e Európio	52
3.3.4 Pontos de decomposição	53
3.3.5 Análise elementar dos compostos híbridos	53
3.3.6 Espectro de Infravermelho dos compostos híbridos	54
3.3.7 Difração de Raios-X de Pó	59
3.4 OBTENÇÃO DE REDES DE COORDENAÇÃO EM GEL	60
3.4.1 Rede de Thz²⁺ e Cério	61
3.4.2 Espectro de infravermelho da Rede de Coordenação de Lantanídeos	62
3.4.3 Estrutura cristalográfica da Rede Híbrida de Coordenação de Cério	65
3.4.4 Redes de Thz²⁺ e Európio	72
3.4.5 Análise elementar dos cristais obtidos em gelatina	73
3.5 ESPECTROSCOPIA DE LUMINESCÊNCIA	74
3.5.1 Espectro de excitação	74
3.5.2 Espectro de emissão e tempo de vida	75
4 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS	80
REFERÊNCIAS	82

1 INTRODUÇÃO

1.1 ESTRUTURAS CRISTALINAS

Cristais são estruturas que apresentam um arranjo simétrico desde níveis atômicos até macroscópicos devido ao seu alto grau de ordenamento estrutural. A cela unitária, menor parte do cristal, composta por átomos, íons ou moléculas; se replica para formar toda a rede cristalina. Os parâmetros de rede a , b , c (eixos cristalográficos) e os ângulos α , β , γ definem a cela unitária (Figura 1). A variação destes parâmetros dá origem aos sete sistemas cristalinos representados na Figura 1. Adicionalmente, o cristalógrafo francês Bravais propôs a subdivisão de alguns sistemas cristalinos, demonstrando que existem quatorze possibilidades para a formação periódica dos cristais, conhecidas hoje como redes de Bravais (CULLITY; STOCK, 2001).



Fonte: CULLITY; STOCK, 2001.

A aproximação geométrica de íons, átomos ou moléculas para esferas é umas das formas de modelagem clássica. O empacotamento destas esferas e a subsequente formação de cristais baseiam-se nas teorias termodinâmicas de Gibbs (VEKILOV, 2010). Para isto, três princípios são adotados (BORCHARDT-OTT, 1993):

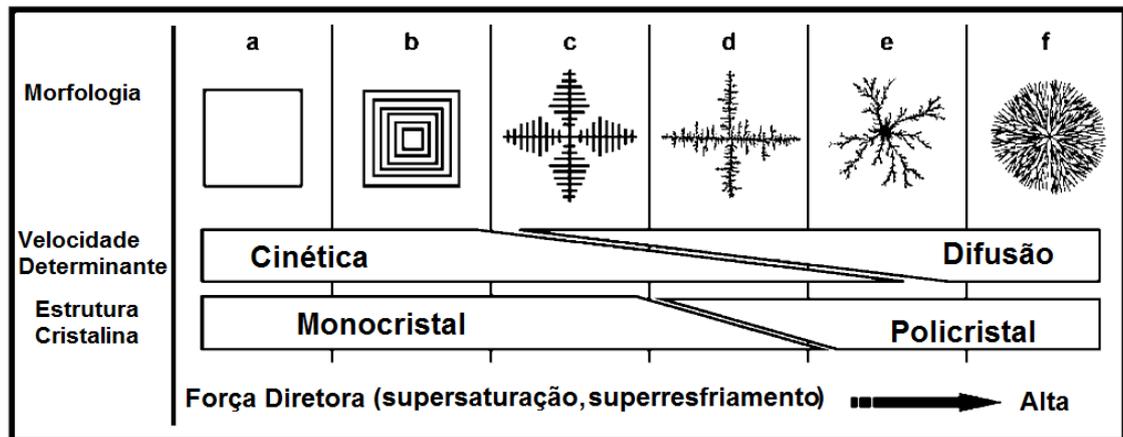
- 1) Princípio do Empacotamento Denso: Os átomos se distribuem da forma mais eficiente possível na malha da estrutura cristalina.
- 2) Princípio da Simetria: Os átomos se organizam na estrutura cristalina de modo a atingir a mais alta simetria possível
- 3) Princípio da Interação: Os átomos buscam o mais alto número de coordenação de modo a interagir com o vizinho mais próximo.

A formação dos cristais se dá através da nucleação das espécies dissolvidas em uma solução saturada. Considera-se que ocorrem duas etapas. Na primeira há a formação de agregados das espécies que se organizam em núcleos; as novas superfícies desenvolvidas nestes núcleos os isolam do seio da solução. Esta etapa apresenta uma energia livre positiva nas superfícies dos núcleos, gerando uma instabilidade que os colapsaria. Na segunda etapa do processo há uma energia livre negativa dos agregados no interior do núcleo proporcional ao volume. Entretanto, quando o núcleo atinge um tamanho crítico, a energia livre negativa interna se torna maior que a energia livre positiva de superfície. Dessa forma o sistema torna-se estável dando continuidade ao processo de cristalização. (WEISSBUCH; LAHAV; LEISEROWITZ, 2003), (YI; RUTLEDGE, 2012). Esta energia livre é fator importante na definição da morfologia do cristal. Um diagrama de fases em função da concentração, pressão e temperatura pode indicar se as espécies em solução permanecem dissolvidas ou cristalizam. Além do aspecto termodinâmico, a cinética do sistema é um fator importante devido à influência desta na estrutura interna, no tamanho e no hábito do cristal. (ANWAR; ZAHN, 2011). Uma rápida aglutinação dos agregados precipita pequenos cristais ou policristais fazendo o processo de cristalização cessar. Por outro lado, uma lenta aglutinação dos agregados e uma energia livre favorável permitem a formação de cristais com tamanhos maiores (VEKILOV, 2010).

O esquema a seguir (Figura 2) mostra de forma qualitativa como as diferentes correlações entre parâmetros como concentração, cinética e calor podem gerar diversas estruturas. Próximo à condição de equilíbrio, na região *a*, há a formação de monocristais poliédricos com facetas bem definidas. Na região *b* a estrutura cristalina exibe o efeito Berg, em que há o crescimento total nas bordas do cristal e uma ausência de material na face (HUMPHREYS-OWEN, 1949). Na região *c* o cristal começa a perder a forma poliédrica,

porém mantém uma simetria definida. Da região *d* até a *f* a simetria desaparece gradativamente até gerar uma estrutura policristalina.

Figura 2: Formação de cristais em função da força diretora.



Fonte: OAKI; IMAI, 2003.

1.1.2 Cristalização em géis

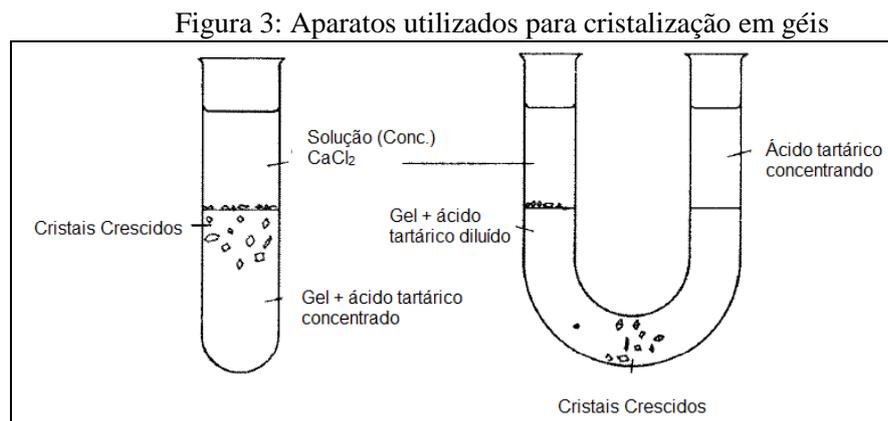
A ideia geral da cristalização em géis é a diminuição da difusão das espécies químicas presentes para favorecer uma nucleação ordenada e garantir uma alta cristalinidade do material. No meio gelatinoso, os agregados formados tendem a difundir lentamente, permitindo uma nucleação favorável à formação de monocristais. Os efeitos das laterais e do fundo do recipiente, que influenciam o processo de cristalização, também são atenuados, diminuindo a possibilidade da precipitação de estruturas amorfas e/ou policristalinas. (LETHBRIDGE et al., 2005). Com esta técnica espera-se a formação de cristais de alta qualidade, suficiente para determinação estrutural através de técnicas de raios-X de monocristal.

O protocolo de utilizar gel em experimentos de cristalização é utilizado há mais de cem anos. Existem relatos na literatura mostrando o uso desta técnica para obtenção de cristais de sais, óxidos, proteínas, moléculas orgânicas, compostos de coordenação, zeólitas, usando diversos aparatos e tipos de géis. (OAKI; IMAI, 2003), (LETHBRIDGE et al., 2005), (OEHLER, 1976), (CHAYEN; SARIDAKIS, 2002).

A formação dos anéis de Liesegang é um fenômeno que ocorre em cristalizações em gel. O nome faz referência ao químico e fotógrafo alemão, primeiro a estudar sistematicamente este fenômeno, na segunda metade do século 19. Tais anéis despertaram o

interesse de vários cientistas, como J. J. Thomson e Lord Rayleigh (GRUNER GROUP, 2013).

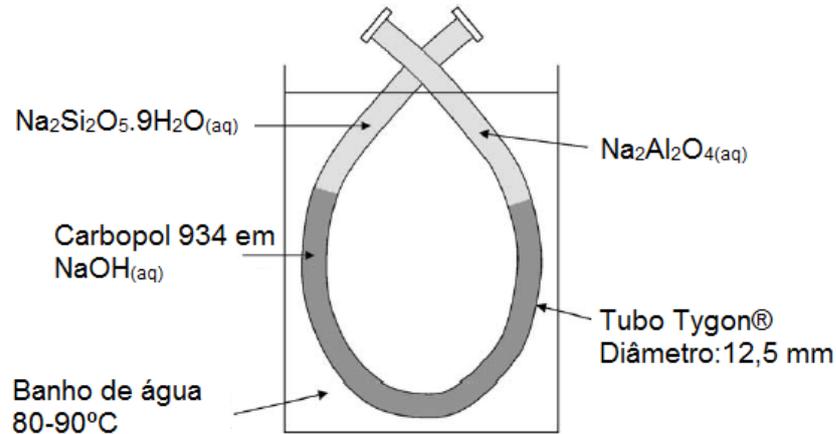
Décadas mais tarde, em 1964, Henisch e colaboradores publicaram um artigo utilizando duas técnicas de cristalização (Figura 3) em sílica gel, mostrando a obtenção de cristais de diversos compostos com destaque para os tartaratos de cobre e de cálcio. Os cristais apresentaram até 11 mm de largura e ótima qualidade. Porém, o silício pertencente ao gel participa da cristalização deixando o cristal impuro. Portanto, quanto mais concentrando for o gel mais impuro será o cristal. Para a fabricação do gel foi determinada uma faixa ideal de densidade entre 1,035 e 1,040 g.cm⁻³. Com isto, mantêm-se o mínimo possível de silício na rede cristalina. Os autores ainda relatam outros agentes influentes no processo de cristalização, como a presença de ferro nas paredes da vidraria, poeira, concentração de reagentes e influência da radiação ultravioleta (HENISCH; DENNIS, 1965).



Fonte:(HENISCH; DENNIS, 1965)

As técnicas de cristalização em gel para sínteses de zeólitas foram reportadas na literatura pela primeira vez em 1967 por Ciric. No artigo, o autor cita a utilização de um aparato com a mesma ideia do tubo em U usado por Henisch e colaboradores. Este sistema consiste em um tubo Tygon® retorcido em forma de U. Um gel formado por Carbopol 934 é o meio viscoso disposto entre uma solução aquosa de dissilicato de sódio enaidratado e uma solução aquosa de aluminato de sódio. Após duas semanas foi observada a formação de uma mistura de silicatos: Zeólita 4A em forma de cubo com dimensões até 60 μm , Barrer tipo P em forma de esferas de 100 μm , Faujasita em forma de octaedros de 40 μm , e Gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) como subproduto da reação. (CIRIC, 1967)

Figura 4: Aparato utilizado para cristalização de zeólitas.

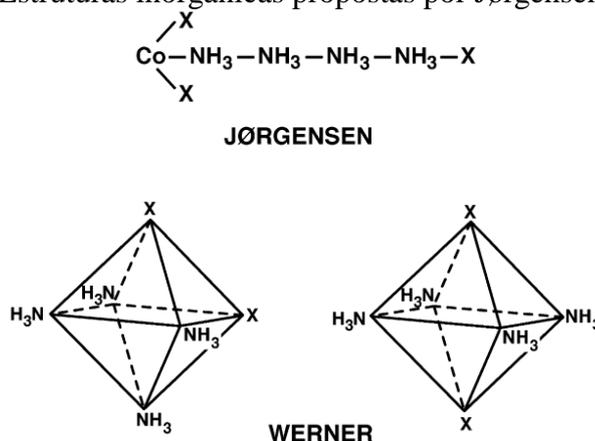


Fonte: HENISCH; DENNIS, 1965.

1.2 ORIGENS DA QUÍMICA DE COORDENAÇÃO

A ideia de Christian Wilhelm Blomstrand de que a amônia poderia formar cadeias ($-\text{NH}_3-$), analogamente aos fragmentos CH_2 dos hidrocarbonetos, inspirou o químico Sophus Mads Jørgensen na segunda metade do século 19 a propor estruturas moleculares para compostos inorgânicos (Figura 5). Esse modelo foi desafiado pela primeira vez em 1893, quando o químico Alfred Werner publicou um artigo propondo estruturas diferentes (Figura 5), que não envolviam nem o nitrogênio pentavalente e nem a valência fixa postulada por Kekulé. O conceito de número de coordenação foi proposto e este é definido como o número de moléculas em volta do metal. O cobalto apresenta número de coordenação igual a seis e uma geometria octaédrica. Werner percebeu que este arranjo espacial geraria estereoisômeros e com seu modelo deduziu precisamente a estrutura de vários compostos de cobalto. Para seus estudos e deduções Werner utilizou como ferramentas a cor, o cheiro, o gosto, ponto de fusão, solubilidade, além de técnicas um pouco mais sofisticadas da época, como a polarimetria e a condutividade. As conclusões de Werner sobre química de coordenação lhe renderam o prêmio Nobel de 1913. (CONSTABLE; HOUSECROFT, 2013)

Figura 5: Estruturas inorgânicas propostas por Jørgensen e Werner.



Fonte: Autor.

1.3 REDES DE COORDENAÇÃO

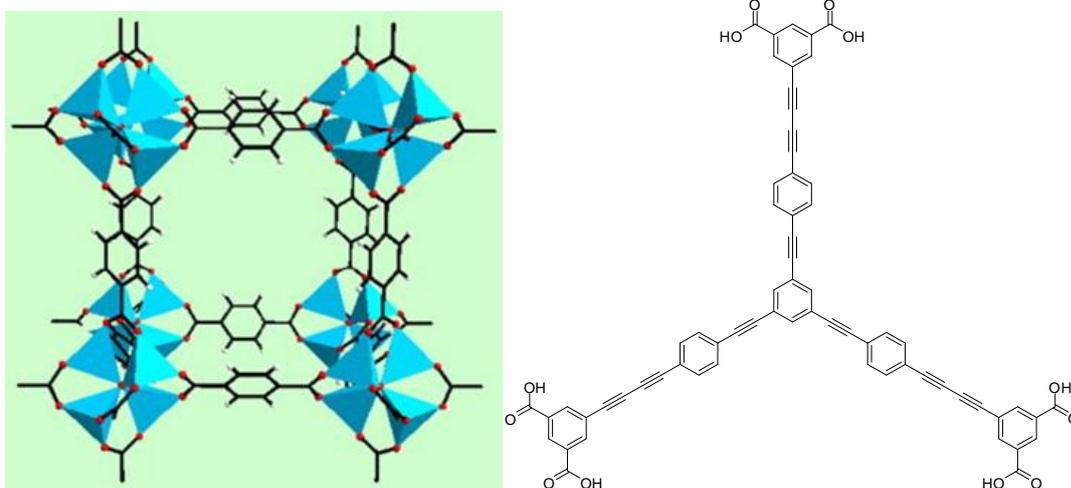
Redes de coordenação (RCs) são estruturas cristalinas auto-organizadas formadas por uma sequência infinita entre metais e ligantes orgânicos, que se ligam da mesma maneira que um complexo de coordenação. O metal age como ácido de Lewis recebendo um par de elétrons do ligante e este por sua vez age como uma base de Lewis doando elétrons. A diferença entre um complexo de coordenação e uma RC é que a o primeiro não apresenta extensão dimensional, enquanto que a segunda pode ser expandida em até três dimensões. Devido à grande variedade de possíveis estruturas, este tipo de material tem atraído bastante atenção nas últimas décadas. Uma grande quantidade de moléculas orgânicas contendo as mais diversas funções, mistas ou não, podem ser empregadas como ligantes, como por exemplo, os ácidos carboxílicos, aminas, imidazol, fosfatos, sulfonatos etc. (QI et al., 2008), (KIRILLOV, 2011), (CHEETHAM; RAO; FELLER, 2006). Além da variedade de funções orgânicas no mesmo ligante, os modos de coordenação disponíveis entre metais e cada função será importante na formação das RCs. O tipo de metal empregado na síntese é outra variável que pode influenciar na forma como os ligantes se conectam a estes, devido às propriedades apresentadas como número de oxidação, tamanho, polarizabilidade e número de coordenação. Outra forma de variar a estrutura da rede é utilizando-se mais de um ligante na síntese das RCs. O uso de mais de um tipo de um metal para se construir a rede gera centros heterometálicos, acrescentando outras possibilidades estruturais. (HONG; BAK; CHUN, 2013). Além das propriedades intrínsecas das moléculas e dos metais, vários outros parâmetros são importantes na síntese e poderão influenciar na estrutura e nas propriedades citadas anteriormente. A temperatura, pH, concentração e solvente são alguns parâmetros

experimentais importantes que podem ser ajustados para possibilitar a formação e a variação estrutural das RCs. O controle destas diversas variáveis tem possibilitado o desenho de variadas estruturas, proporcionando uma engenharia molecular de acordo com uma estrutura e propriedades desejadas. Além do surgimento anual de centenas de estruturas, o ajuste das propriedades através desta engenharia é o fator que possibilita e torna a síntese de RCs uma área importante da química como um todo. A literatura mostra vários trabalhos exibindo propriedades das redes de coordenação como armazenamento e separação de gases, catálise, espectroscopia, entrega de fármacos, magnetismo e outros. (PETIT; BANDOSZ, 2012), (QI et al., 2008), (ZHOU et al., 2013).

1.3.1 Redes de coordenação porosas

Os ânions carboxilatos e seus derivados são a classe de moléculas mais usada como ligantes nas sínteses das RCs. Como exemplo, podem-se citar as bem conhecidas redes formadas pelo ânion benzenodicarboxilato (BDC), sendo a principal a MOF-5. (ROSI, 2003) (Figura 6). Esta estrutura consiste em uma parte inorgânica formada por um arranjo geométrico dos sítios metálicos $[OZn_4]^{6+}$ que acomoda em uma geometria octaédrica o ligante 1,4-*para*-benzenodicarboxilato mantendo-os afastados um dos outros, favorecendo a formação de uma rede de alta porosidade, com área superficial de 2500 a 3000 $m^2.g^{-1}$. Nos anos posteriores novas redes foram obtidas com maiores áreas superficiais.

Figura 6: RC porosa 3-D obtida com o ligante BDC e Zinco (direita). Ligante LH₆-1, apresenta espaçadores entre os sítios coordenantes propiciando a formação de RCs com grandes áreas superficiais ($\sim 7000 m^2.g^{-1}$).



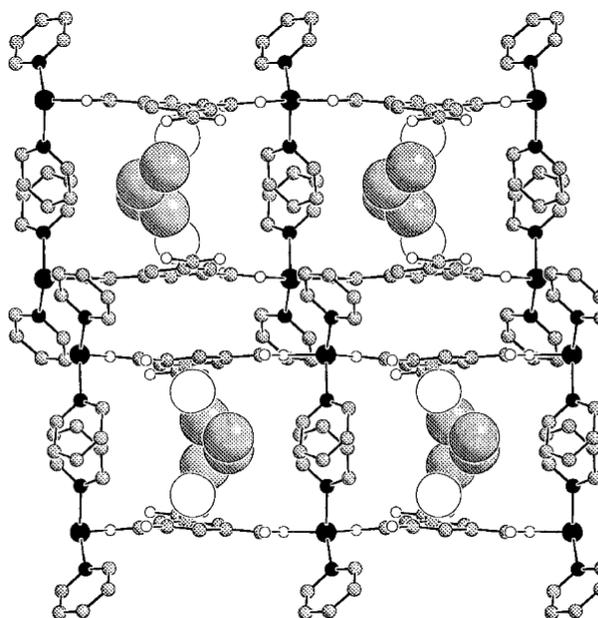
Fonte: FARHA et al., 2012.

Um artigo recente publicado por Farha e colaboradores reporta a obtenção de duas novas redes batizadas de NU-109E e NU-110E com áreas superficiais de 7010 e 7140 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ respectivamente. Para a obtenção dessas redes foram usadas moléculas orgânicas hexacarboxiladas denominadas LH₆-1 (Figura 6) e LH₆-2, e cobre II como metal. Farha e colaboradores também demonstraram neste trabalho uma previsão computacional do valor máximo da área superficial de MOFs que hipoteticamente poderiam ser sintetizadas pela replicação de grupos fenila e acetileno das moléculas orgânicas usadas como ligante. O valor encontrado foi de 14600 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ (FARHA et al., 2012), promissor para aplicação de armazenamento de gases e catálise. Estes trabalhos mostram como a química experimental aliada às técnicas matemáticas e computacionais podem ser importantes na previsão de estruturas com determinadas propriedades, sustentando a importância da engenharia de cristais para ciências e a tecnologia.

1.3.2 Obtenção de redes de coordenação em gelatinas

Na literatura encontram-se alguns trabalhos sobre obtenção de cristais de redes de coordenação através da difusão em gel. Yaghi e colaboradores reportam a obtenção de uma RC contendo zinco e o ligante ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico (H₃BTC). Em um tubo de ensaio, contendo uma mistura de gel de polietilenoglicol e íons de Zn²⁺, H₃BTC e piridina dissolvidos em etanol foram colocados sobre o gel. O resultado foi a formação de monocristais na interface solução/gel após quatro dias. A qualidade destes foi suficiente para a obtenção da estrutura através da técnica de raios-X de monocristal. A fórmula da estrutura obtida (Figura 7) foi Zn(HBTC)-(NC₅H₅). C₂H₅OH. Este trabalho mostra que RCs podem ser obtidas por métodos pouco explorados de cristalização em gel para este fim (O. M. YAGHI, CHARLES E. DAVIS, GUANGMING LI, 1997).

Figura 7: Estrutura cristalográfica da rede Zn(HBTC)-(NC₅H₅). C₂H₅OH obtida em gel.



Fonte:(O. M. YAGHI, et al CHARLES E. DAVIS , GUANGMING LI, 1997).

1.3.3 Ácido tiazolo[5,4-*d*]tiazol-2,5-dicarboxílico

1.3.3.1 Anéis de tiazol

O heterociclo aromático tiazol consiste de um anel de cinco membros contendo um átomo de nitrogênio e outro de enxofre (Figura 8). Esta molécula apresenta diversas propriedades, principalmente de cunho biológico. Bharti e colaboradores sintetizaram e testaram uma série de moléculas orgânicas que contêm anéis de tiazol. Foram encontradas nestas moléculas altas atividades antifúngicas e antibacteriais, que foram atribuídas ao núcleo tiazólico (Figura 9). (BHARTI et al., 2010) Além das propriedades citadas anteriormente, encontram-se na literatura uma gama de aplicações biológicas do tiazol como anti-hipertensivo, anti-inflamatório, anti-HIV, antiesquizofrênico, antialérgico, analgésico, diurético, antitumoral, anticonvulsivante, antioxidante. (KASHYAP et al., 2012). Além dos compostos orgânicos, compostos de coordenação contendo o anel tiazólico como fragmento de um ligante também apresentaram propriedades biológicas. Hussein e colaboradores estudaram compostos de coordenação com propriedades bactericidas e anticâncer. Estes compostos são formados por um ácido carboxílico que contém anéis de tiazol na estrutura coordenados separadamente a íons lantanídeos európio e térbio (Figura 10). As propriedades antitumorais de ambos complexos foram comparadas à atividade da cisplatina; ambos foram

inferiores, porém favoráveis. As atividades antibacteriais foram testadas para inibir a *E. coli* e a *Salmonella*. Nos dois casos, os complexos de térbio e de európio foram mais eficientes do que o ligante puro. Além das propriedades biológicas, o anel tiazol também exibe propriedades fotofísicas (HUSSEIN et al., 2012). Em outro caso (GIRAUD et al., 2007), realizaram uma série de estudos de óptica não linear e fluorescência de algumas moléculas contendo anéis tiazólicos. Estas mostraram diferentes propriedades quando submetidas à radiação ultravioleta, em que as moléculas mudam a conformação alterando as ligações conjugadas da molécula (Figura 11), observada visualmente com a mudança de cor da solução. Estas moléculas também foram usadas como ligantes orgânicos para a síntese de compostos de coordenação com metais de transição, para observar as influências dos mesmos nas propriedades do sistema, pois a introdução do metal insere novas variáveis, como o estado de oxidação e a natureza direcional das ligações de coordenação, transferência de carga etc. Estas variáveis podem ser usadas para ajustar as propriedades ópticas não lineares (GIRAUD et al., 2007).

Figura 8: Estrutura molecular do anel tiazol

Fonte: Autor.

Figura 9: Estrutura contendo anel tiazol, com propriedade antifúngica

Fonte: BHARTI et al., 2010.

Figura 10: Estrutura contendo dois anéis tiazol, com propriedades anticâncer e bactericida.

Fonte: HUSSEIN et al., 2012.

Figura 11: Estrutura contendo dois anéis tiazol, com propriedade óptica.

Fonte:GIRAUD et al., 2007.

1.3.4 Estrutura do Ácido tiazolo[5,4-*d*]tiazol-2,5-dicarboxílico

O ácido tiazolo[5,4-*d*]tiazol-2,5-dicarboxílico (H_2Thz) (Figura 12) foi usado no preparo das redes de coordenação. Este pode ser desprotonado com uma base gerando o carboxilato, perda dos dois prótons disponibiliza os oxigênios do carboxilato para serem coordenados a centros metálicos. O uso desta molécula como ligante orgânico permite a união da gama de propriedades do anel tiazol às propriedades dos metais, possibilitando a síntese de uma estrutura rica em funcionalidades.

Figura 12. Estrutura do ácido tiazolo[5,4-*d*]tiazol-2,5-dicarboxílico (H_2Thz)

Fonte:Autor.

O ligante Thz^{2-} possui os pares isolados dos átomos de nitrogênio, de enxofres e dos oxigênios ressonantes após a desprotonação do ácido. Estes elétrons disponíveis são os sítios

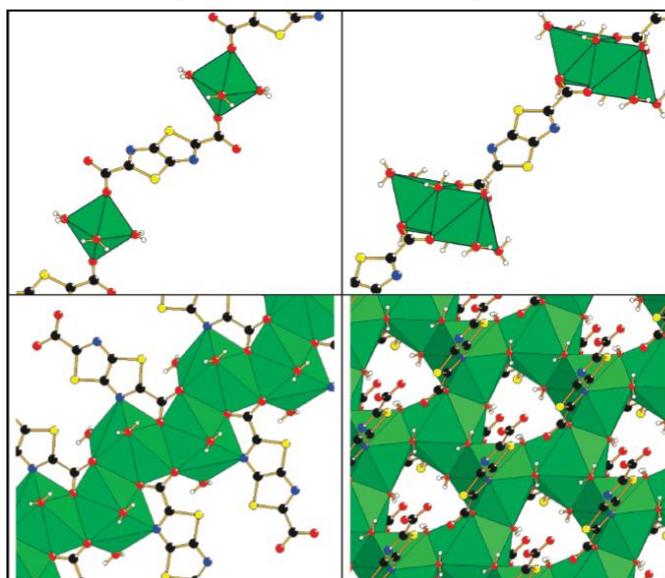
de coordenação que podem se ligar a um metal, se as condições de reação forem favoráveis. Existem vários modos de coordenação possíveis para o ligante Thz^{2-} , alguns dos quais são mostrados na Figura 13. O modo de coordenação 1, o quelado, é uma situação na qual o nitrogênio do anel tiazol e o oxigênio mais próximo estão ligados ao metal, formando um anel de cinco membros. Esta forma de coordenação é muito favorável devido ao efeito quelato (HUHEEY, 1978). O modo de coordenação 2 tem baixa probabilidade de ocorrência, pois a formação de um anel de três membros é menos favorável do que a de cinco membros. O modo de coordenação 3 configura-se como ponte bidentada syn-syn, onde cada oxigênio da mesma carbonila está ligado individualmente a um metal. Para o modo 4 tem-se o modo monodentado, no qual apenas um dos oxigênios está ligado a um metal. Para o modo 5, tem-se uma mistura da coordenação quelada e monodentada.

Figura 13: Alguns modos de coordenação possíveis para o ligante Thz^{2-} . Representação para metade da molécula.

1.3.5 Redes de coordenação com o ligante Thz^{2-}

Poucos artigos são encontrados na literatura reportando a síntese de RCs utilizando o ligante Thz^{2-} e não há notícias de aplicação destas redes em âmbito algum. A obtenção destas RCs é de interesse de pesquisa do nosso grupo. Em 2008 foi realizado o primeiro trabalho reportando a síntese e caracterização de RCs utilizando o Thz^{2-} e os metais do grupo II da tabela periódica (metais alcalinos-terrosos), exceto berílio devido à sua toxicidade que pode causar problemas respiratórios conhecidos por beriliose (RARE DISEASES, 2013). Neste trabalho, os cristais foram obtidos por rota hidrotermal em um reator de teflon envolvido por um cilindro de aço hermeticamente fechado. Para a obtenção da estrutura de bário utilizou-se uma técnica de cristalização aberta. As estruturas cristalinas resolvidas mostraram uma tendência de conectividade entre os metais do grupo II da tabela periódica e o ligante. Quanto maior o raio do metal mais conexões ele faz com o ligante, como pode ser visto na Figura 14, onde da esquerda para direita tem-se o cálcio, magnésio, estrôncio e bário. É possível observar através dos poliedros de coordenação, o aumento da conectividade, $\text{MgO}_6 < \text{CaO}_7 < \text{SrO}_7 < \text{BaO}_9$ (FALCÃO et al., 2008).

Figura 14: Conectividade das RCs formadas pelo ligante Thz^{2-} e metais Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+} nos quadrantes 2,1,3 e 4 respectivamente.



Fonte: FALCÃO et al., 2008.

1.4 LANTANÍDEOS

A característica principal dos lantanídeos é o preenchimento gradual da subcamada 4f, à medida que se percorre da esquerda para direita no quarto período da tabela periódica a partir do elemento lantânio. Os elétrons da camada 4f são blindados pelos elétrons presentes nos orbitais 5s e 5p pertencente às camadas mais internas. Estes elementos apresentam o estado de oxidação +3 como o mais estável. Todavia, é possível encontrar outros estados de oxidação: espécies como Eu^{2+} e Yb^{2+} são estáveis, pois as subcamadas f estão semipreenchida e preenchida, respectivamente. Números de oxidação mais altos são raros, embora o íon Ce^{4+} , forte agente oxidante, seja encontrado em solução aquosa. Sua estabilização se deve à configuração eletrônica de camada fechada após a perda de quatro elétrons (COTTON; WILKINSON, 1972). A contração lantanídica é um importante fenômeno presente nestes metais. Observando-os na tabela periódica da esquerda para direita nota-se uma leve e gradativa diminuição dos raios atômicos para valores além do esperado, dos elementos cério (183 pm) até o lutécio (173 pm), com exceção do európio (204 pm). Portanto há uma diferença de 10 pm entre o primeiro e o último átomo da série. Além disso, para os íons trivalentes dos lantanídeos observa-se uma diferença maior: do íon Ce^{3+} (103 pm) ao Lu^{3+} (85 pm) há uma diferença de 18 pm. O íon Eu^{3+} (95 pm) neste caso é intermediário neste intervalo. Este consiste na diminuição do raio iônico dos elementos para valores menores que o esperado. (COTTON; WILKINSON, 1972), (ATKINS et al., 2010).

Cada elétron da subcamada 4f pode assumir configurações associadas aos sete números quânticos magnéticos (m_l) para esta subcamada, e também as orientações o número quântico de spin (m_s), estas possibilidades geram os chamados microestados. A projeção da soma dos números quânticos magnéticos (M_L) e da soma dos números quânticos de spin (M_S) compõem as projeções da soma do número quântico de spin magnético (S) e a soma do número quântico momento angular orbital (L), chamadas termos espectroscópicos. Estes são simbolizados por $^{2S+1}L_J$, onde o momento angular orbital total (L) pode assumir valores (0,1,2,3,4...) representado pelas letras (S,P,D,F,G...). O valor J representa o acoplamento spin-orbita L+S (LETHBRIDGE, 2013).

1.4.1 Espectroscopia de Lantanídeos

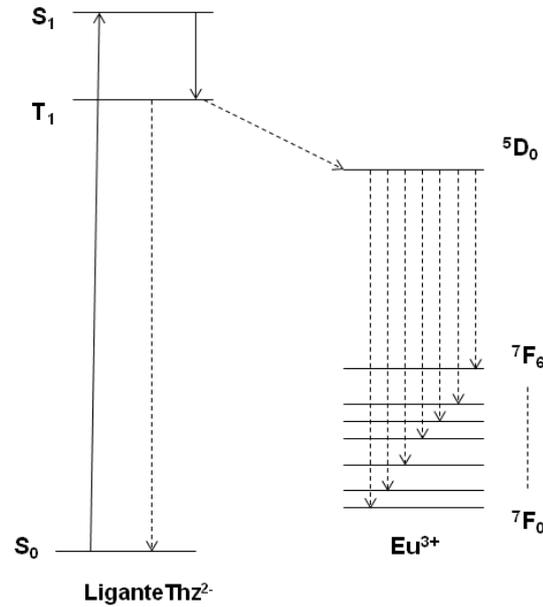
Os lantanídeos apresentam emissão de fótons na faixa entre o ultravioleta e o infravermelho próximo, com exceção dos íons La^{3+} e Lu^{3+} . Entretanto, o espectro de

luminescência apresenta uma intensidade fraca devido à baixa absorvidade molar do metal (BINNEMANS, 2009). As transições entre os níveis 4f presentes nos íons lantanídeos são responsáveis pelos espectros característicos de absorção e emissão. Estas transições são proibidas por dipolo elétrico devido à regra de Laporte. Entretanto, a presença dos ligantes perturba os elétrons do íon lantanídeo, quebrando a simetria esférica, e induzindo as transições de dipolo elétrico. Além do mecanismo de indução dipolar, outros mecanismos podem atuar nas regências destas transições, como acoplamento dipolo magnético dinâmico, quadrupolo elétrico, vibrônico. Porém, apenas os mecanismos de dipolo elétrico induzido, dipolo magnético e acoplamento dinâmico são observados nas intensidades dos espectros. Para o íon Eu^{3+} observa-se as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0,1,2,3,4}$. A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ é regida pelo mecanismo de dipolo magnético segundo a demonstração de Deutschbein, ao passo que as demais transições f-f não podem ser explicadas por este mecanismo (DE SÁ et al., 2000). As transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ são proibidas, todavia aparecem no espectro em baixa intensidade devido à mistura dos J's. A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, geralmente a mais intensa do espectro, ocorre devido ao dipolo elétrico induzido e ao acoplamento dinâmico (WERTS; JUKES; VERHOEVEN, 2002).

Um composto de coordenação contendo íons lantanídeos e um grupo cromóforo de alta absorvidade apresentam, em geral, espectros de luminescência mais intensos, devido a um fenômeno chamado efeito antena (BINNEMANS, 2009). Inicialmente, os estados singletos do ligante são excitados para o estado tripleto do mesmo; em seguida o segundo estado transfere energia não-radiativa para o íon lantanídeo ou há uma relaxação para o estado fundamental. Por último, fótons são emitidos pelo metal através de processos radiativos (BINNEMANS, 2009). As transferências e os níveis energéticos estão representados na Figura 15 para o caso específico de íon Eu^{3+} , de forma qualitativa.

A presença de moléculas contendo ligações O-H, N-H e/ou C-H, em especial a água, influenciam na eficiência da emissão do íon lantanídeo. Os modos vibracionais destas ligações e do lantanídeo se acoplam promovendo a supressão da intensidade da luminescência e diminuição tempo de vida (BEEBY et al., 1999). Portanto, para um processo eficiente de luminescência em uma RC, a ausência de solventes na primeira esfera de coordenação é fundamental. Por outro lado, promover a construção de uma estrutura sem a presença de solventes coordenantes, em geral não é tarefa simples. Os íons lantanídeos possuem grandes raios metálicos e acomodam com facilidade solventes que, em geral, são moléculas pequenas. O empacotamento das espécies para formar o cristal também pode acomodar moléculas de solvente.

Figura 15: Diagrama transferência de energia do ligante para o íon Eu^{3+} .



Fonte: Autor.

1.4.2 Parâmetros de intensidade das transições dos níveis 4f-4f

O mecanismo de dipolo elétrico forçado foi estudado e publicado em 1962, de forma independente por Judd e Ofelt. Ambos aplicaram o formalismo matemático dos operadores tensoriais e matrizes reduzidas dando origem à teoria de Judd-Ofelt (PEACOCK, 1975). Em 1965, o modelo foi posto à prova por uma bateria de experimentos, em que foram utilizados sais fundidos e soluções, dos mais variados solventes, contendo lantanídeos (PEACOCK, 1975). Estes testes mostraram que a teoria fornece valores favoráveis para as intensidades das transições em variados ambientes químicos. Em 1964, Judd e Jørgensen propuseram outro mecanismo chamado de pseudoquadrupolar. Eles mostraram que a não homogeneidade da constante dielétrica, implica em uma distribuição desigual do dipolo eletromagnético induzido em torno do íon lantanídeo (JØRGENSEN; JUDD, 1964). Para algumas transições, o mecanismo pseudoquadrupolar pode contribuir de forma mais efetiva do que o mecanismo de dipolo elétrico forçado (DE SÁ et al., 2000).

A força do dipolo elétrico forçado (S_{ed}) é dada pela seguinte equação:

$$S_{d.e.} = \frac{1}{(2J+1)} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda}^{d.e.} \langle (4f^N)\Psi J' \| U^{\lambda} \| (4f^N)\Psi J \rangle^2. \quad (1)$$

Equação 1

O parâmetro de intensidade (Ω_λ), que depende do íon lantanídeo e do ambiente químico, pode ser determinado por:

$$\Omega_\lambda = (2\lambda + 1) \sum_{t,p} \frac{|B_{\lambda tp}|^2}{(2t + 1)}$$

Equação 2

o valor de $B_{\lambda tp}^{d.e.}$, parcela do dipolo elétrico, é calculado através da expressão:

$$B_{\lambda tp}^{d.e.} = \Xi(t, \lambda) \gamma_p^t;$$

Equação 3

em que:

$$\Xi(t, \lambda) = 2 \sum_{n,l} \left\{ \begin{matrix} f & 1 & 1 \\ t & f & \lambda \end{matrix} \right\} \langle f \| C^1 \| l \rangle \langle l \| C^t \| f \rangle \langle 4f | r | nl \rangle \langle nl | r^t | 4f \rangle \frac{1}{\Delta E(nl)}$$

Equação 4

$$B_{\lambda tp}^{a.d.} = - \left[\frac{(\lambda + 1)(2\lambda + 3)}{(2\lambda + 1)} \right]^{\frac{1}{2}} \langle 4f | r^\lambda | 4f \rangle (1 - \sigma_\lambda) \langle f \| C^{(t)} \| f \rangle \Gamma_p^t \sigma_{t,\lambda+1}$$

Equação 5

em que:

$$\Gamma_p^t = \left(\frac{4\pi}{2t + 1} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_j \frac{\alpha_j}{R_j^{t+1}} Y_p^{t*}(\Omega_j)$$

Equação 6

o parâmetro de intensidade total das transições f-f depende do valor de $B_{\lambda tp}$, que é dado pela soma das parcelas:

$$B_{\lambda tp} = B_{\lambda tp}^{d.e.} + (-B_{\lambda tp}^{a.d.})$$

Equação 7

A parcela positiva representa a contribuição de dipolo elétrico forçado e a parcela negativa, a contribuição do acoplamento dinâmico.

1.4.3 Taxas de decaimento energético

O valor da taxa radiativa (A_{rad}) pode ser calculado pela soma das taxas A_{0j} referentes a cada transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$. Para isto, a transição dipolar puramente magnética, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ foi utilizada como referência devido à sua independência do campo ligante agindo sobre o íon európio (DE SÁ et al., 2000). Portanto, para calcular a taxa A_{0j} tem-se:

$$A_{0j} = A_{01} \left(\frac{I_{0j}}{I_{01}} \right) \left(\frac{\nu_{01}}{\nu_{0j}} \right)$$

Equação 8

em que I_{0j} e I_{01} são as integrais da curva das intensidades das transições e os valores ν_{0j} e ν_{01} é o baricentro da energia de transição.

A taxa da transição de dipolo magnético (A_{01}) pode ser calculador por:

$$A_{01} = 0,31 \cdot 10^{11} n^3 (\nu_{01})^3$$

Equação 9

em que o valor de $n=1,5$, é o índice de refração do meio e ν_{01} a energia do baricentro da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$. O valor calculado para $A_{01} = 50 \text{ s}^{-1}$.

Para o cálculo da taxa radiativa, faz-se a soma das taxas:

$$A_{rad} = \sum_j A_{0j}$$

Equação 10

O tempo de vida (τ) é o tempo no qual a população de elétrons do nível 5D_0 , decai para os níveis 7F_J de menor energia, emitindo energia. Este pode ser obtido fazendo-se o ajuste da curva exponencial do tempo de vida obtido experimentalmente. O valor inverso do tempo de vida é composto pela soma das taxas de transferência energética radiativa (A_{rad}) e (A_{nrad}) não-radiativa:

$$\frac{1}{\tau} = A_{rad} + A_{nrad}$$

Equação 11

Portanto, conhecidos os valores do tempo de vida e da taxa radiativa e substituindo-os na equação 11, pode-se calcular o valor da taxa não radiativa.

1.4.4 Cálculos de parâmetros de intensidade

Aplicando a teoria de Judd-Ofelt podem-se calcular os parâmetros de intensidade fenomenológicos com os dados obtidos experimentalmente. Estes parâmetros fornecem informações do comportamento das cargas, em torno do íon lantanídeo em estado sólido ou em solução (LUO; LIAO; CHEN, 2010).

$$\Omega_\lambda = \frac{3 \hbar c^3 A_{0J}}{4e^2 \omega^3 \chi \langle 7F_J || U^{(\lambda)} || 5D_0 \rangle^2}$$

Equação 12

em que:

- \hbar é a constante de Planck dividida por 2π ;

- χ é a correção do campo local de Lorentz, dado por $\chi = \frac{n(n^2+1)^2}{9}$, $n=1,5$ (índice de refração do meio);

- c é a velocidade da luz;

- A_{0J} é o coeficiente da emissão espontânea entre $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$;

- ω é a frequência de transição;

- e é a carga do elétron;

$-\langle 7F_1 || U^{(2)} || 5D_0 \rangle^2$ é o quadrado da matriz reduzida dos elementos para as transições que valem 0,0032 para ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e 0,0023 para ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$

Segundo o modelo de Judd-Ofelt, os parâmetros fenomenológicos de intensidade (Ω_2 , Ω_4 , Ω_6) experimental, referentes às transições de dipolo ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{2,4,6}$ estão relacionados às interações do campo ligante com os níveis eletrônicos, que podem ser obtidos diretamente do espectro de absorção ou emissão. Entretanto, a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$ não pode ser detectada experimentalmente e conseqüentemente o parâmetro Ω_6 não pode ser calculado. O significado físico destes parâmetros ainda é controverso, mas vários artigos sugerem correlações empíricas. O parâmetro de intensidade Ω_2 está relacionado com o grau de covalência da primeira esfera de coordenação do íon lantanídeo. Quanto maior for o seu valor maior será a covalência entre íon lantanídeo e o ligante (HONG, 2010). Este parâmetro também contribui para o aumento da intensidade do acoplamento dinâmico. Uma forte ligação entre o lantanídeo e o ligante pode ser induzida pela polarização do campo ligante e um aumento da transição de dipolo para o campo ligante assimétrico. O aumento desta polarização faz com que os valor Ω_2 e a simetria do ligante, uma diminuição (CARLOS, LUIS D., DE MELLO DONEGÁ, C., ALBURQUERQUE, R. Q., ALVES JR, S, MENEZES, J. F. S., MALTA, 2006). Quanto ao parâmetro de intensidade Ω_4 , a informação mais valiosa é sobre o distribuição da carga eletrônica em torno do íon lantanídeo. Uma correlação válida seria o aumento de Ω_4 com o aumento do número de elétrons do íon lantanídeo.

1.5 OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo principal a preparação de RCs utilizando o ácido 2,5 tiazolo[5,4-d]tiazoldicarboxílico (H_2Thz) como ligante. Os lantanídeos La, Ce, Eu, Gd e Lu foram os metais mais usados para obtenção de novas estruturas através da síntese hidrotermal assistida por micro-ondas e da cristalização em gelatina. O estudo das propriedades das redes obtidas como a espectroscopia de luminescência ficou como objetivo secundário.

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 SÍNTESE DO Ácido 2,5 tiazolo[5,4-*d*]tiazoldicarboxílico (H₂Thz)

A metodologia de síntese deste composto orgânico foi a mesma utilizada segundo um método encontrado na literatura (JOHNSON; ROTENBERG; KETCHAM, 1970).

Figura 16: Reações envolvidas na preparação do H₂Thz.

Fonte: Autor.

O precursor 2,5-bis(2-furil)tiazolotiazol foi sintetizado pela reação de 2 g (0,0167 mol) de ditiooxamida (Aldrich), 6 g (0,064 mol) de fenol (Vetec) e 20 g (0,2mol) de furfuraldeído (Fluka) bidestilado momentos antes do início da reação. Os reagentes foram colocados em um balão de 100 mL acoplado a um condensador. O sistema foi aquecido em um banho de óleo e mantido em refluxo por 2 h a uma temperatura de 200°C. Após o resfriamento do sistema observou-se a formação de cristais verde-escuros, que foram coletados por filtração a vácuo e lavados várias vezes com éter e etanol. O produto foi aquecido em 100 mL de clorofórmio (FMaia) até a dissolução completa do produto. A fase líquida foi concentrada e resfriada a temperatura ambiente. Após alguns minutos houve a formação de cristais esverdeados. Após a secagem à vácuo apresentou uma massa de 1,429 g. 31,2% de rendimento. Ponto de decomposição 232 °C.

A 20 mL (0,248 mol) de piridina (Vetec) foi adicionado 0,63 g (2,3 mmol) do precursor 2,5-bis(2-furil)tiazolotiazol. Esta mistura foi aquecida a 100°C e agitada em um banho de óleo até a dissolução quase completa do sólido. O sistema foi resfriado até 70°C, e 5 mL de água foram adicionados, observando-se a formação de um precipitado verde-claro. A

mistura foi resfriada até a temperatura ambiente, em seguida 4 mL de água foram adicionados e depois 3,8 g (0,025 mmol) de permanganato de potássio (Dinâmica) foi lentamente adicionado sob forte agitação do meio reacional. Após a adição do permanganato de potássio, a temperatura do sistema foi baixada para 40°C e a reação foi mantida por 12 h com rápida agitação. Um precipitado roxo foi observado depois das 12 h, o qual consiste em dióxido de magnésio e o sal de potássio do ácido (K_2Thz). A mistura resultante foi filtrada a vácuo e lavada com 150 mL de água. O sólido foi colocado em 100 mL de água em ebulição e filtrado para extração de mais produto. Este procedimento foi repetido mais duas vezes. Em seguida, a fase líquida foi colocada em um erlenmeyer e acidificado com HCl (Dinâmica) a 37,5%. Após a acidificação, o erlenmeyer foi levado e mantido no congelador. Após por 15 minutos, o sólido bege formado foi coletado por filtração a vácuo e lavado com água para remover o excesso de HCl. A massa obtida foi de 300 mg e o rendimento obtido foi de 49%. Ponto de fusão 209°C.

2.2 PREPARAÇÃO DE MATERIAIS HÍBRIDOS VIA HIDROTERMAL E REDES DE COBRE ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS

Todos os compostos híbridos foram preparados em um reator de micro-ondas fabricado pela empresa CEM, modelo Discover SP. As reações foram realizadas em um frasco de vidro de 35 mL. Os sais utilizados para este trabalho foram $Cu(OOCCH_3)_2 \cdot H_2O$ (Vetec), $La(OOCCH_3)_3 \cdot 1,5 H_2O$ (343,04 $g \cdot mol^{-1}$, Sigma-Aldrich), $Ce(OOCCH_3)_3 \cdot (1-3) \cdot H_2O$ (344,27 $g \cdot mol^{-1}$, Sigma-Aldrich), $Gd(OOCCH_3)_3 \cdot 6H_2O$ (442,47 $g \cdot mol^{-1}$, Sigma-Aldrich), $Lu(OOCCH_3)_3 \cdot 6H_2O$ (424,16 $g \cdot mol^{-1}$, Alfa Aesar) e $Eu(Cl)_3 \cdot 6 H_2O$ (366,41 $g \cdot mol^{-1}$) preparado a partir do Eu_2O_3 (Sigma-Aldrich).

2.2.1 Síntese de compostos de Thz^{2-} e lantanídeos assistida por micro-ondas

Todas as sínteses envolvendo o ligante H_2Thz e lantanídeos foram feitas sob mesmas condições e estequiometria.

Em um béquer de 10 mL contendo 2,5 mL de água e 1,5 mL de piridina (Vetec) foram dissolvidos 12,5 mg (0,047 mmol) de H_2Thz e 0,066 mmol do lantanídeo. As massas usadas de cada sal estão indicadas na Tabela 1. A solução resultante foi colocada no reator de vidro e levado ao aparelho de micro-ondas sob uma temperatura de 100°C e potência de 60 W durante

uma hora. Em todos os casos observou-se a formação de um pó que foi recuperado por filtração a vácuo e lavado com isopropanol (Synth).

Tabela 1: Quantidades dos sais de lantanídeos utilizados no experimento e informações do compósito obtido.

Amostra	Massa do sal (mg)	Massa de H_2Thz (mg)	Aspecto	Massa Obtida (mg)
La-Thz(MW)	22,6	12,5	Pó	18
Ce-Thz(MW)	22,7	12,5	Pó	21
Eu-Thz(MW)	24,2	12,5	Pó	19
Lu-Thz(MW)	28,0	12,5	Pó	19

2.2.2 Síntese de redes contendo Thz^{2-} e cobre

2.2.2.1 Amostra Cu-Thz(MW)-1

Para a síntese da rede desta amostra 0,045 mmol (12mg) de $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$, 0,047 mmol (12,5 mg) de H_2Thz e 0,1 mmol de bipyridina foram dissolvidos separadamente em uma mistura de 8 mL de água e 1 mL de piridina. Em seguida, as soluções foram misturadas e colocadas no reator de vidro. Por fim, o reator foi inserido no aparelho de micro-ondas sob uma temperatura de 100° C e 60 W de potência, durante 15 minutos.

2.2.2.2 Amostra Cu-Thz(MW)-2

Para a síntese da rede desta amostra 0,1 mmol (18,2 mg) de $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ e 0,1 mmol (26,6 mg) de H_2Thz foram dissolvidos separadamente em uma mistura de 2,5 mL de água e 1,5 mL de piridina. Em seguida, as soluções foram misturadas e colocada no reator de vidro. Por fim o reator foi inserido no aparelho de micro-ondas sob uma temperatura de 100° C e 60 W de potência durante 45 minutos.

2.3 SÍNTESE DE REDES DE COORDENAÇÃO EM GELATINA

Para estas sínteses utilizou-se uma gelatina culinária incolor da marca Dr. Oetker, a mesma foi produzida de forma diferente das instruções do fabricante.

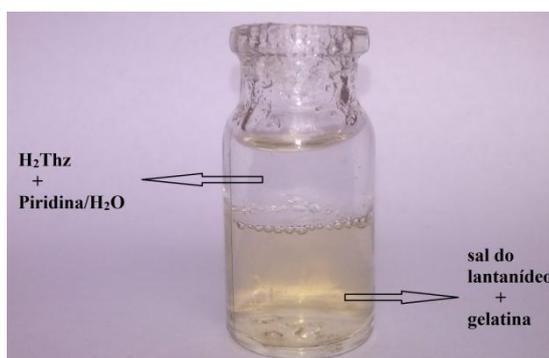
2.3.1 Síntese em gel envolvendo H₂Thz e lantanídeos

As gelatinas foram preparadas dissolvendo-se 0,05 mmol do acetato do lantanídeo (exceto para o Ce³⁺, em que 0,1 mmol foi utilizado) ou cloreto no caso do Eu³⁺ em 5 mL de água em um sonicador. A esta solução adicionou-se 0,24 g de pó de gelatina. Os materiais foram colocados em um frasco de penicilina e aquecidos sob agitação a 90°C até a dissolução completa da gelatina. Em seguida o sistema foi colocado na geladeira durante 30 minutos. O ligante H₂Thz foi dissolvido em uma solução de 2,5 mL água e 1,5 mL piridina, em seguida esta solução foi colocada sobre a gelatina e o frasco de penicilina foi tampado com algodão. O sistema foi mantido em uma capela para cristalizar (Figura 17). A tabela 2 lista informações complementares das amostras.

Tabela 2: Amostras dos compostos híbridos de lantanídeos

Amostra	Massa do sal(mg)	Massa do H ₂ Thz(mg)	Aspecto	Massa obtida (mg)
La-Thz(Gel)	34,3	13,3	Cristalino	24,2
Ce-Thz(Gel)	18,3	13,3	Cristalino	20,9
Eu-Thz(Gel)	22,1	13,3	Cristalino	7
Lu-Thz(Gel)	21,2	13,3	Cristalino	---

Figura 17: Sistema utilizado para cristalização em gelatina



Fonte: Autor.

2.4 CARACTERIZAÇÕES DO LIGANTE H₂THZ, DAS REDES DE COORDENAÇÃO E COMPOSTOS HÍBRIDOS

2.4.1 Espectroscopia vibracional no infravermelho

Os espectros no infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro Bruker IF66 com transformada de Fourier, numa faixa de número de onda entre 4000 cm⁻¹ a 400 cm⁻¹. As amostras foram misturadas a um pó de KBr, em seguida pastilhas desta mistura foram preparadas em uma prensa.

2.4.2 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ¹³C

As análises de RMN ¹³C foram realizadas no espectrômetro VARIAN modelo Unity Plus de 300 MHz e o solvente utilizado foi o DMSO-d₆.

2.4.3 Difração de raios-X de pó

As análises de DRX de pó foram realizadas a temperatura ambiente em um difratômetro Bruker modelo D8 Advance, com radiação K α do cobre (1,541 Å). Foram utilizados os seguintes parâmetros: 2 θ entre 5° e 90°, incrementos de 0,02° e aquisição de 1s por incremento. As amostras foram maceradas e colocadas em porta-amostras plásticos padrão do aparelho.

2.4.4 Difração de raios-X de monocristal

Os dados da difração de raios-X foram obtidos em um difratômetro de monocristal Bruker CCD SMART APEX II com radiação K α Mo (0,7107 Å). O programa SADABS foi usado para ajustar os dados e realizar a correção de múltiplas varreduras. As estruturas foram resolvidas pelo método direto usando SHELXS-97 e subsequente análise do mapa de diferença de Fourier forneceu as posições atômicas (exceto pelo hidrogênio). O refinamento dos dados foi realizado utilizando-se o SHELXL-97.

2.4.5 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDS)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas em microscópio Morgagni, Quanta 200 com fonte de efeito de campo (FEG). Os parâmetros utilizados foram: alto vácuo (6.10^{-4} Pa), tensão de aceleração entre 20 kV e 30 kV. Com magnificação entre 100x e 40.000 vezes e distância de trabalho de 10 mm. Acessórios: espectrômetro de dispersão de energia (EDS). A amostra foi colocada em cima de uma fita de carbono colada em um cilindro de alumínio e em seguida metalizada com ouro

2.4.6 Análise Elementar

As análises elementares de nitrogênio, enxofre, carbono e hidrogênio foram obtidas no equipamento especificado como EA1110 Carlo Erba, o gás hélio foi utilizado como arraste.

2.4.7 Espectroscopia de emissão, excitação, tempo de vida e rendimento quântico

As amostras em forma de pó foram colocadas no fluorímetro em uma cubeta de quartzo. Os espectros foram obtidos em um espectrômetro Fluorolog Jobin Yvon modelo FL1039/40 com dupla excitação e grade de 1200 linhas, e em um espectrofotômetro de emissão única TRIAX 320 com grade de 1200 linhas acoplado a uma fotomultiplicadora Hamamatsu R928P. Todos os espectros de emissão foram corrigidos para a resposta espectral dos monocromadores e o detector, usando espelhos típicos de correção fornecidos pelo fabricante. A fonte de excitação foi uma lâmpada de xenônio de 450 W. Todos os espectros de emissão e excitação foram adquiridos no estado sólido, com mesmo alinhamento e fendas de excitação e emissão. As amostras em forma de pó foram colocadas no fluorímetro em uma cubeta de vidro.

2.4.8 Pontos de Fusão

Os compostos e cristais obtidos foram pulverizados e colocados em um capilar de vidro. Os pontos de fusão dos compostos de coordenação e das RCs foram medidos em um equipamento Electrothermal modelo Mel-Temp.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

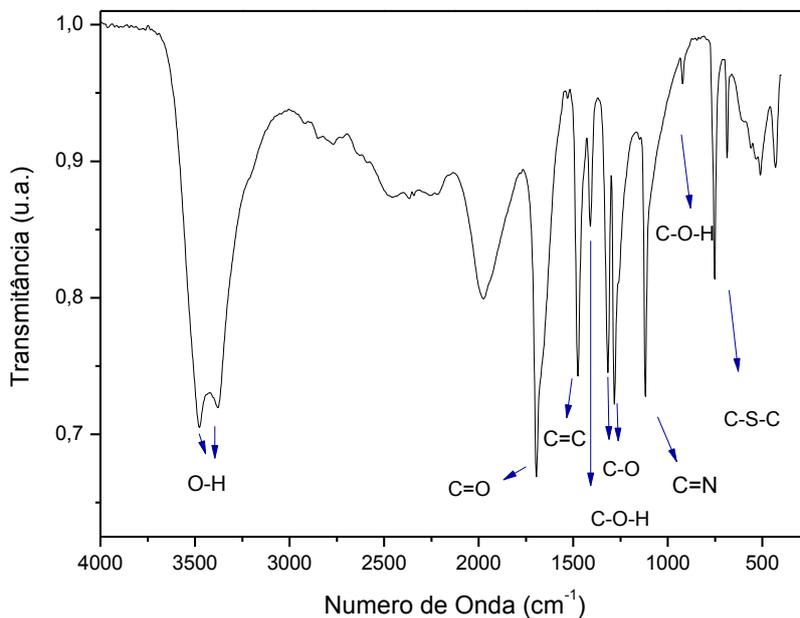
3.1 SÍNTESE DO LIGANTE H₂Thz

O ligante foi sintetizado com êxito de acordo com um procedimento conhecido na literatura e citado na sessão de procedimentos experimentais. Na primeira etapa desta síntese orgânica há a formação do precursor 2,5-bis(2-furil)tiazolotiazol que foi utilizado para preparar o ligante. Finalizada a reação, o precursor obtido apresentou pequenos cristais e uma coloração esverdeada. A massa do produto foi de 1,40 g com rendimento de 30%. Na segunda etapa, o precursor foi oxidado para se obter, por fim, o ligante H₂Thz que exibiu uma característica visual não cristalina e uma coloração amarelada. A massa obtida foi de 0,54 g e o rendimento foi de 56%. O rendimento global da reação foi de 17%, este valor mostra a necessidade de uma otimização, a fim de melhor aproveitamento do uso dos reagentes. A obtenção do ligante foi confirmada por espectroscopia de infravermelho, análise elementar e RMN-¹³C. Ponto de fusão 209°C.

3.1.1 Espectro de infravermelho do ligante H₂Thz

Os estiramentos de forte intensidade em 3378 cm⁻¹ e 3478 cm⁻¹ correspondem aos estiramentos O-H...O das ligações de hidrogênio intermoleculares, seja entre as moléculas dos ácidos ou das moléculas de água presentes na estrutura. Estas águas presentes na estrutura obtida, condizem com a análise de raios-X realizadas por (APREA et al., 2010), em que duas águas de coordenação encontram-se na estrutura. A larga banda de intensidade média entre 3300 e 2500 cm⁻¹ corresponde aos dímeros provenientes do ácido carboxílico. Da carboxila observa-se uma banda de forte intensidade em 1695 cm⁻¹. Em 1475 cm⁻¹ observa-se uma banda de média intensidade correspondente ao estiramento C=C. A banda em 1405 cm⁻¹ corresponde ao estiramento C-O-H. As bandas de média intensidade em 1317 cm⁻¹ e 1232 cm⁻¹ correspondem ao estiramento C-O. A banda fraca em 921 cm⁻¹ corresponde à deformação C-O-H fora do plano. Por fim, observa-se a banda de fraca intensidade do estiramento C-S-C em 752 cm⁻¹.

Figura 18: Espectro no infravermelho da molécula H₂Thz (em pastilha de KBr) e as atribuições das bandas referentes às vibrações indicadas.

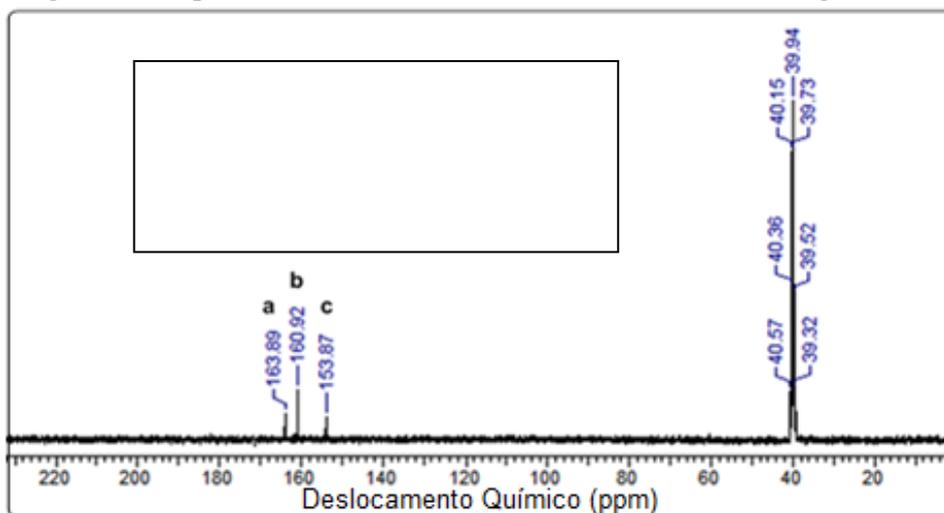


Fonte: Autor.

3.1.2 Espectro de ressonância magnética nuclear do carbono-13

O sinal correspondente ao deslocamento $\delta_a=163,89$ ppm corresponde ao carbono (a) vizinho à carboxila. Esta provoca uma anisotropia no campo magnético desblindando o carbono, fazendo com que o sinal se desloque para frequências mais altas. Os carbonos (b) e (c) pertencem ao anel e apresentam deslocamentos de $\delta_b=160,92$ ppm e $\delta_c=153,87$ ppm respectivamente. O carbono (b) sofre um deslocamento maior, para altas frequências, do que o carbono (c). Isto se deve ao fato do carbono (b) estar em uma região assimétrica da molécula, sofrendo influência do anel tiazólico e também da carboxila. O carbono (c) não sofre deslocamento devido à sua localização em uma região simétrica da molécula.

Figura 19: Espectro de RMN-¹³C (100 MHz, DMSO-d₆) do ligante H₂Thz.



Fonte: Autor.

3.1.3 Análise elementar do ligante H₂Thz

Os dados da análise elementar foram auxiliados por uma informação extraída dos dados cristalográficos publicados por (APREA et al., 2010), que mostram a presença de duas moléculas de água de cristalização na estrutura de empacotamento do H₂Thz. Estas duas moléculas de água foram inseridas nos cálculos dos percentuais da composição química do H₂Thz. O percentual do elemento oxigênio presente na amostra não pôde ser detectado devido às limitações do aparelho.

Tabela 3: Composição química do ligante H₂Thz, experimental e calculado.

	Nitrogênio (%)	Carbono (%)	Hidrogênio (%)	Enxofre (%)
Experimental	10,42	28,71	2,54	24,36
Calculado	10,52	27,07	2,27	24,09

Fonte: Autor.

3.1.4 Solubilidade do ligante H₂Thz

A solubilidade do ligante H₂Thz⁻ foi testada em uma proporção de aproximadamente 10 mg (37 mmol) do ligante dissolvidos em 5 mL de solvente. A constatação da dissolução total do sólido foi apenas visual. Os solventes DMF, DMSO, THF. Dissolveram totalmente o ligante. O metanol e etanol dissolveram parcialmente, porém com aquecimento o ligante dissolveu totalmente. Em água destilada com pH=5,5 o ligante não dissolveu. Com ajuste do

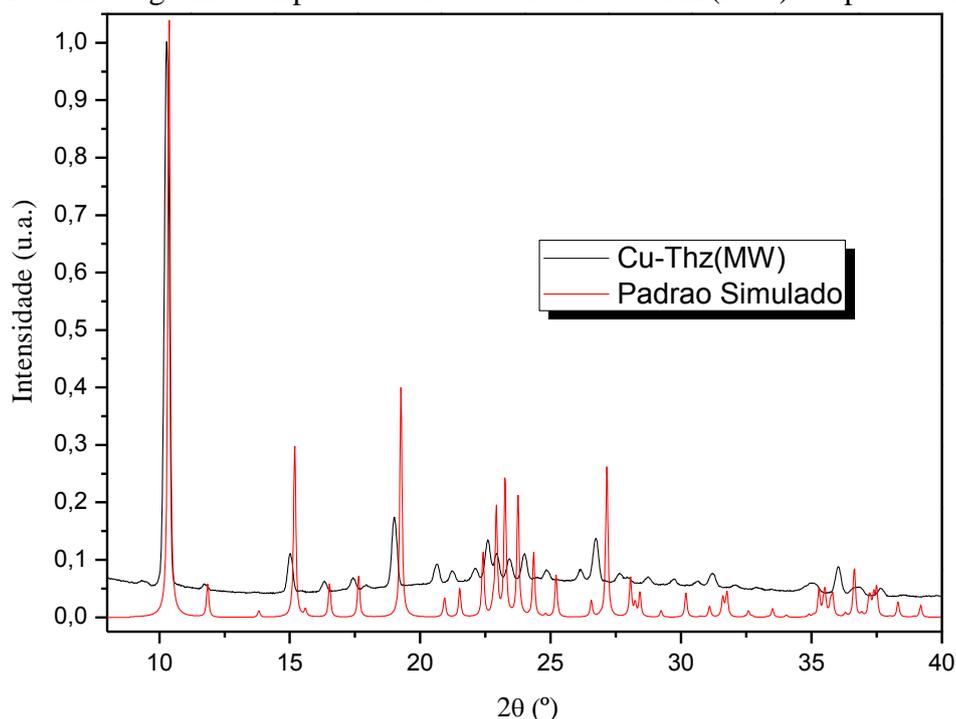
pH para 8 e com pH=8 , utilizando-se uma solução de 1M de NaOH, o ligante dissolveu totalmente.

3.2 REDES DE Thz e Cobre OBTIDAS EM MICRO-ONDAS

3.2.1 Amostra Cu-Thz(MW)-1

O material obtido apresentou-se na forma de um pó azulado e brilhante. No microscópio óptico foi possível observar cristais com facetas não definidas. O difratograma de raios-X de pó para esta amostra exibe um pico intenso em baixo ângulo ($\sim 10^\circ$). Isto indica a presença de uma cela unitária grande, característica em RCs. Redes de cobre contendo Thz^{2-} foram obtidas por Falcão e colaboradores^[50] (FALCÃO et al., 2008), através de um procedimento hidrotermal. Os cristais obtidos neste trabalho apresentaram alta qualidade com facetas bem definidas que permitiram uma comparação estrutural através da técnica de raios-X de monocristal. O padrão de difração foi simulado no programa Diamond 3.0a para ser comparado com a amostra, Cu-Thz(MW) obtida por micro-ondas. Na Figura 19 o padrão de difração de raios-X simulado a partir do CIF^[50] (FALCÃO et al., 2008) e experimental" da amostra Cu-Thz(MW) são comparados. Os picos de difração de ambas as amostras coincidem, isto implica que as estruturas são idênticas.

Figura 20: Difratograma comparativo entre a amostra Cu-Thz(MW) e o padrão simulado.



Fonte: Autor.

A estrutura obtida (Figura 20) apresenta uma malha unidimensional e cristaliza no grupo espacial $C 1 2/c 1$. Em torno do centro metálico observam-se duas moléculas de piridina, base utilizada para desprotonar o H_2Thz , coordenadas na posição axial através da ligação $Cu1-N1$ de comprimento $2,018 \text{ \AA}$. Ainda na primeira esfera de coordenação, observam-se duas moléculas de Thz^{2-} . Estas estão coordenadas ao cobre por um oxigênio da carboxila e pelo nitrogênio do anel tiazol. Esta configuração forma de um anel estável de cinco membros, devido ao efeito quelato. As ligações de coordenação entre o ligante e o metal são $Cu1-N2$ e $Cu1-O1$, ambas na posição equatorial e com comprimento de ligação $2,439 \text{ \AA}$ e $1,975 \text{ \AA}$ respectivamente. A ligação $Cu1-O1$ apresenta um tamanho menor do que as ligações $Cu1-N1$ e $Cu1-N2$ devido à maior eletronegatividade do átomo de oxigênio em relação ao de nitrogênio. O centro metálico faz seis ligações, ou seja, o número de coordenação para o cobre nesta RC é seis e a geometria octaédrica levemente distorcida. O ângulo entre as ligações $N1-Cu1-O1$ apresentou dois valores $88,4^\circ$ e $91,6^\circ$ enquanto que o ângulo $N1-Cu1-N2$ apresentou também dois valores $88,7^\circ$ e $91,3^\circ$. Os ângulos $N1-Cu1-N1$, $N2-Cu1-N2$ e $O1-Cu1-O1$ apresentaram o mesmo valor de 180° , que o valor requerido para um octaedro perfeito, porém os valores dos ângulos entre as ligações $N1-Cu1-O1$ e $N1-Cu1-N2$ são diferentes de 90° graus contribuindo para torção da geometria do centro metálico. As ligações $Cu1-N1$ e $C1-N2$ apresentam uma diferença de aproximadamente $0,4 \text{ \AA}$ uma das razões pode

ser devido ao efeito Jahn-Teller, que provoca o encurtamento das ligações para diminuir a energia dos orbitais. Outra razão plausível seria a influência da eletronegatividade dos oxigênios da carboxila e o enxofre do anel tiazol sobre o par de elétrons livres no nitrogênio, diminuindo a interação deste com o centro metálico, aumentando assim a distância de ligação.

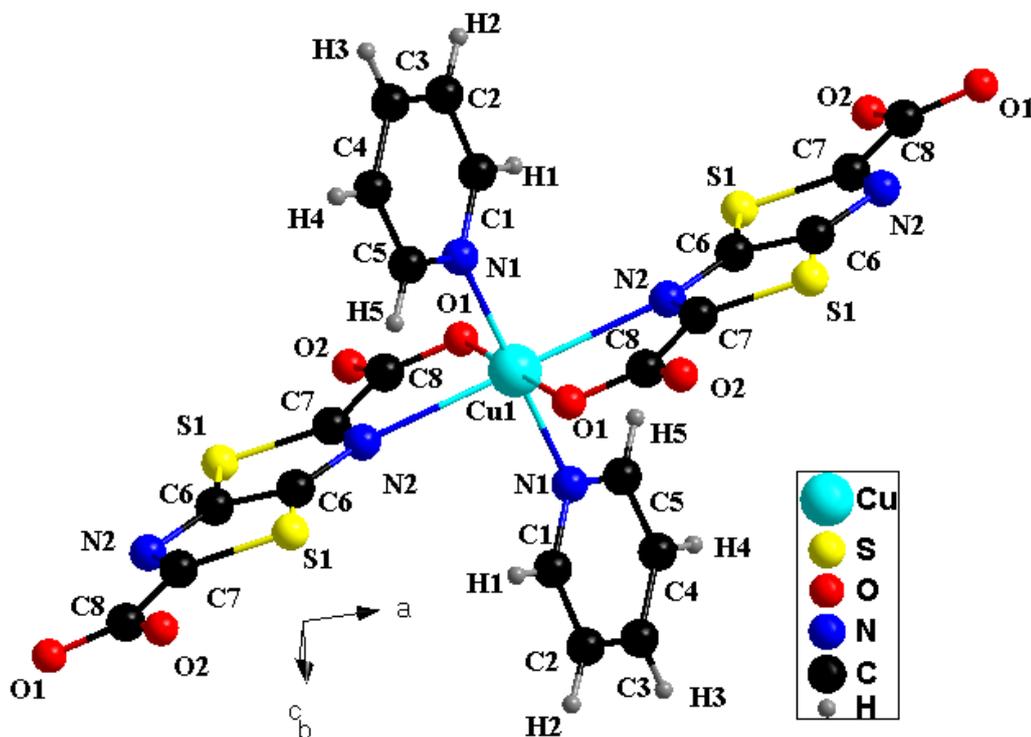
Tabela 4: comprimento das ligações e ângulos entre ligações em torno do centro metálico do cobre

Tipo de Ligação	Distância (Å)	Ligações	Ângulo (°)
Cu1-N1	2,018	N1-Cu1-N1	180
Cu1-N2	2,439	N2-Cu1-N2	180
Cu1-O1	1,975	O1-Cu1-O1	180
		N1-Cu1-N2	88,4 e 91,6
		N1-Cu1-O1	88,7 e 91,3

Fonte: Autor.

A reprodução da RC de Thz^{2-} contendo Cu^{2+} apresenta uma estrutura diferente da reportada por Aprea e colaboradores (APREA et al., 2010), em que não apresenta piridina ligada ao centro metálico e mostra diferentes distâncias de ligação para as ligações do ligante Cu-O1 (1,87 Å) e Cu-N1 (1,91 Å) e exibem águas de coordenação na rede.

Figura 21: Centro metálico da rede 1-D de Cu^{2+} e Thz^{2-} .



Fonte: Autor.

Tabela 5: Dados cristalográficos da rede de Cu^{2+} Thz²⁻

Fórmula	$\text{C}_{16} \text{H}_{10} \text{Cu} \text{N}_4 \text{O}_4 \text{S}_2$
Massa Molar ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	449,94
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	C 2/c
a (Å)	15,5476(13)
b(Å)	6,4249(6)
c(Å)	6,4249(6)
α (°)	90°
β (°)	103,69(0)°
γ (°)	90
V(Å ³)	1721,62(88)
Z	4
ρ ($\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	1,7358
μ (mm^{-1})	2.913
Comprimento de Onda (Å)	0.71073 Å
Temperatura(K)	298(2)
Reflexões coletadas/independentes [Rint]	44673/ 0.0434
Concordância sobre (F^2)	1.024
Índice R para os dados [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0408, wR2 = 0.1030
Índice R para todos os dados	R1 = 0.0684, wR2 = 0.1182

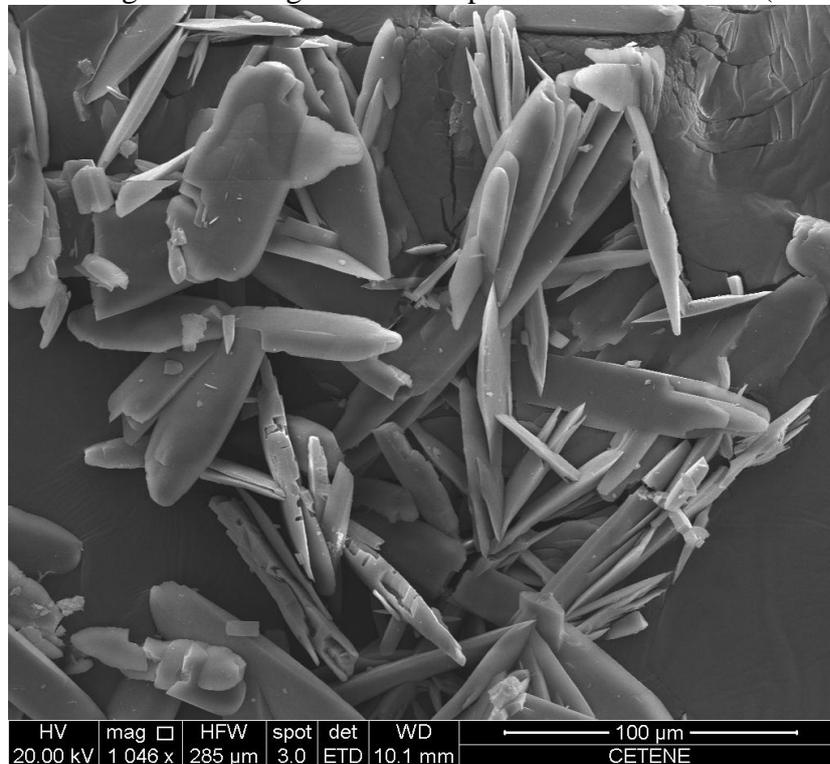
Fonte: Autor.

3.2.2 Amostra Cu-Thz(MW)-2

Nesta síntese, a 4,4'-bipiridina foi colocada no meio reacional em condições experimentais semelhantes à utilizada na obtenção da rede de Cu^{2+} (Cu-Thz(MW)-1). A ideia era substituir a piridina da rede 1-D obtida, pelo coligante bipiridina para promover-se a extensão dimensional da rede através do outro anel piridínico, que possui outro nitrogênio com um par de elétrons disponível para se coordenar a outro íon Cu^{2+} . A reação resultou em um pó de coloração esverdeada. A imagem de MEV (Figura 22) mostra um conjunto de cristais em forma aproximada de bastões com tamanhos próximos a 80 μm . Outro conjunto de

crístais com tamanho aproximado de até 50 μm exibe formas em sua maioria de agulhas deformadas ou com defeitos.

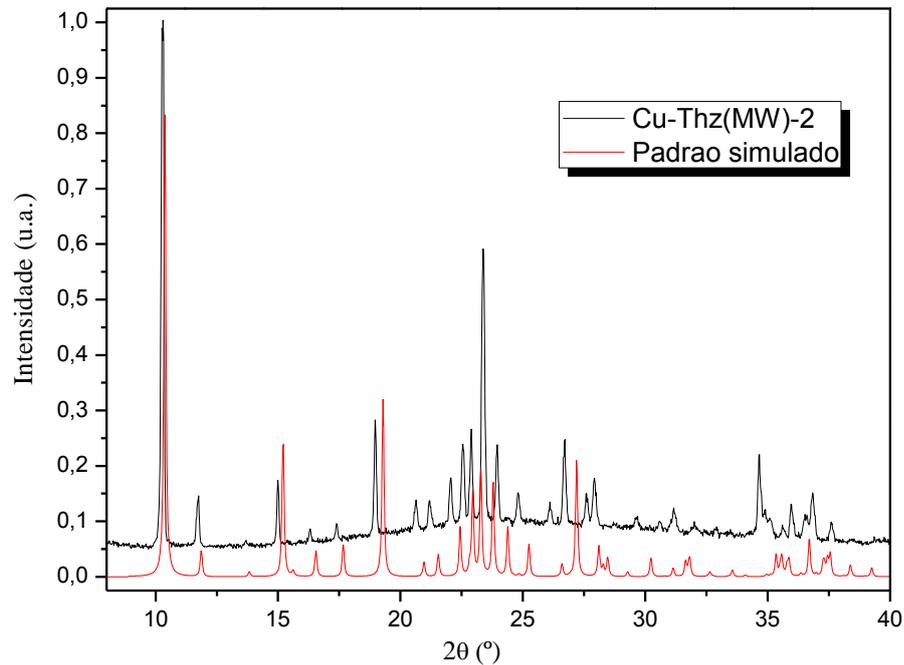
Figura 22: Imagem de MEV para a amostra Cu-Thz(MW)-2



Fonte: Autor.

A difração de raios-X de pó foi feita para esta amostra e comparada ao padrão simulado da rede Cu-Thz (MW)-1. Na comparação destes difratogramas (Figura 23) observa-se que os picos de difração apresentam o mesmo padrão. Isto mostra que a estrutura obtida Cu-Thz(MW)-2 trata da mesma rede Cu-Thz(MW). No meio reacional o íon Cu^{2+} poderia, teoricamente, se coordenar aos nitrogênios da piridina e da biperidina. Porém apenas a primeira espécie se coordenou ao centro metálico.

Figura 23: Comparação do DRX-P da amostra Cu-Thz(MW)-2 com o padrão simulado de DRX-P simulado para o Cu-Thz(MW)-1.



Fonte: Autor.

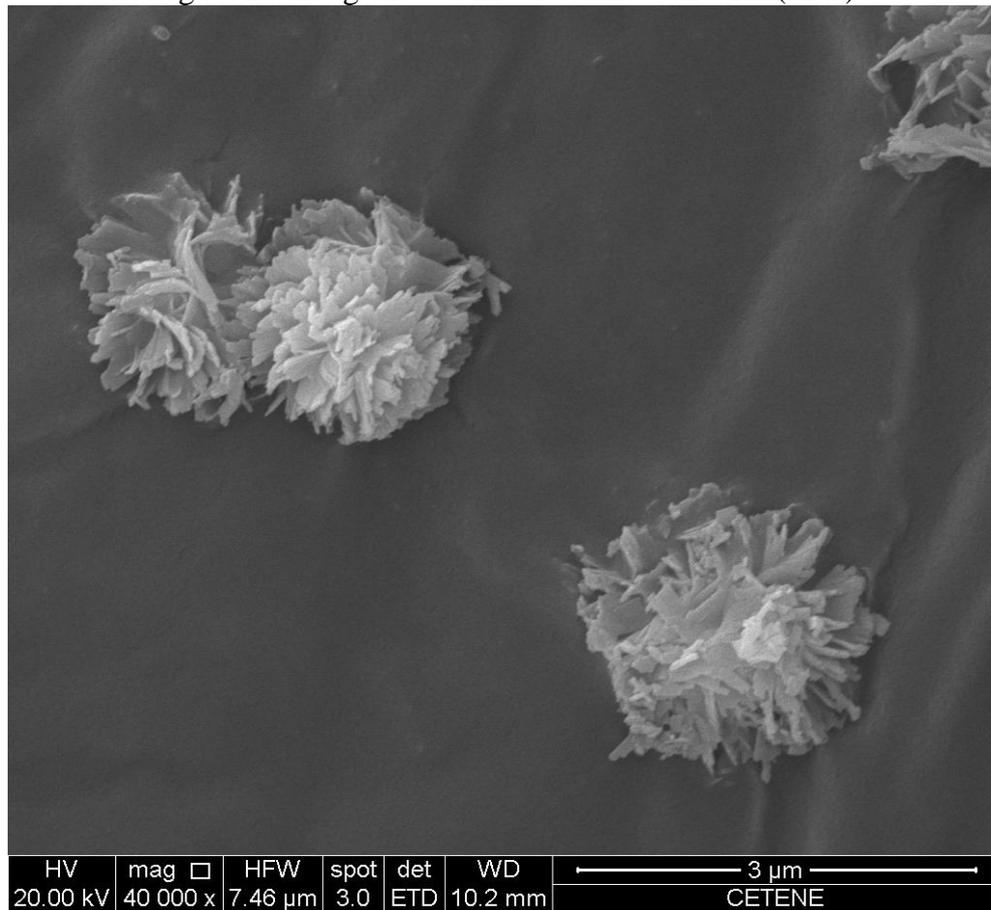
3.3 SÍNTESE DE COMPOSTOS HÍBRIDOS ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS

A cristalinidade nos compostos híbridos obtidos em micro-ondas não foi observada nem a olho nu e nem no microscópio com ampliação de 4000x.

3.3.1 Composto híbrido de Thz²⁻ e Lantânio

O composto híbrido de lantânio apresentou um aspecto de pó de cor bege. Através da técnica de MEV (Figura 24) observam-se placas irregulares com bordas defeituosas menores do que 3µm.

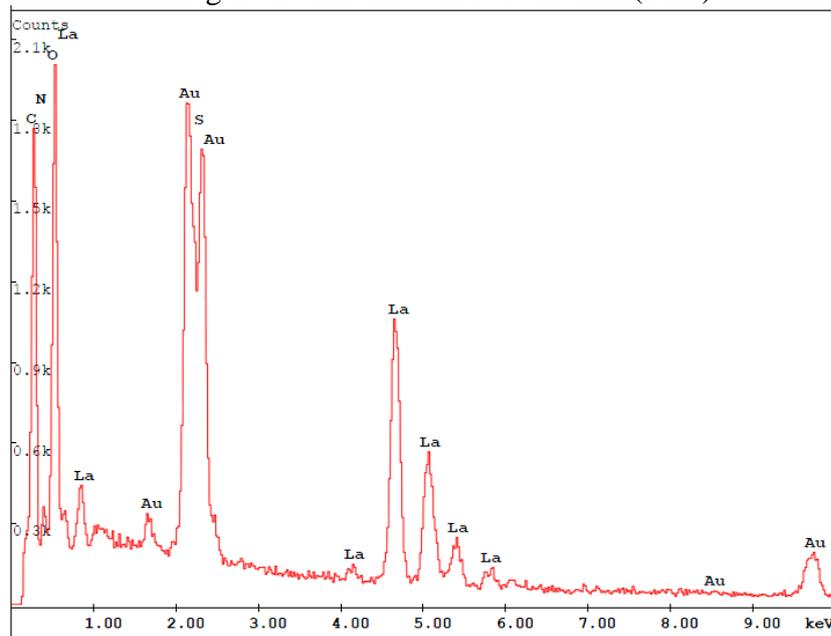
Figura 24: Imagem de MEV da amostra La-Thz(MW)



Fonte: Autor.

O EDS feito para a amostra La-Thz(MW) (Figura 25) apresenta o lantânio utilizado na síntese. Os elementos C, N, O, S provêm da molécula orgânica que foi empregada com ligante.

Figura 25: EDS da amostra La-Thz(MW).

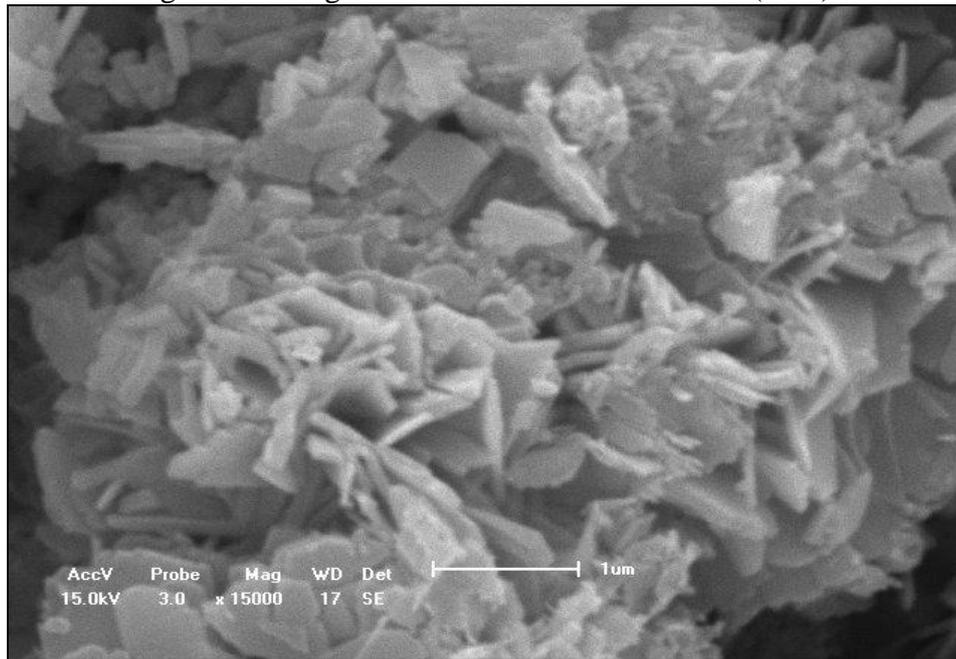


Fonte: Autor.

3.3.2 Composto Híbrido de Thz^2 e Cério

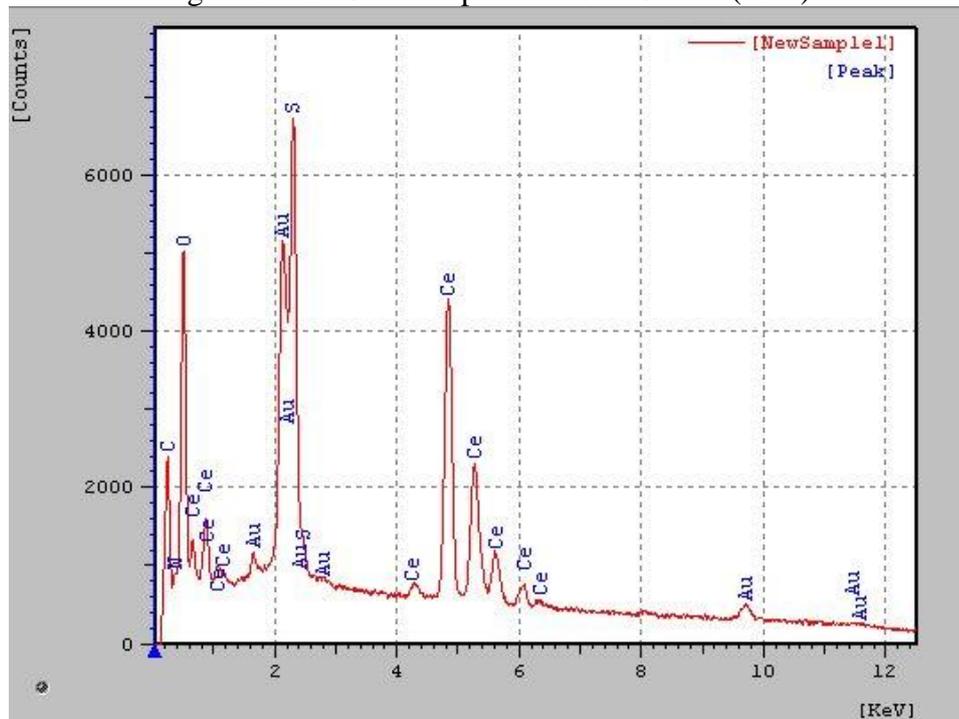
O composto híbrido de Thz^2 contendo cério apresentou um aspecto de pó e uma coloração alaranjada. A imagem de MEV apresentou uma distribuição de cristais não homogênea na forma de placas, alguns com bordas regulares. Grânulos de menor tamanho em relação às placas estão presentes na amostra.

Figura 26: Imagem de MEV da amostra Ce-Thz(MW).



Fonte: Autor.

Figura 27: EDS obtido para amostra Ce-Thz(MW).



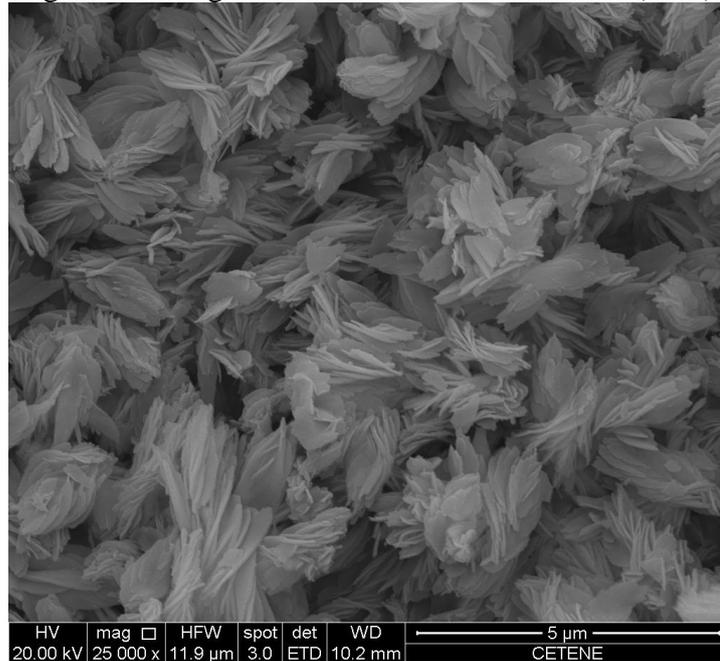
Fonte: Autor.

O EDS foi feito para amostra Ce-Thz(MW), e os sinais referentes ao Ce e aos elementos C,O,S e N do ligante foram observados.

3.3.3 Composto Híbrido de Thz^{2-} e Európio

O composto Eu-Thz(MW) apresentou-se como um pó de coloração bege. No microscópio óptico não foi observada qualquer forma cristalina. A imagem de MEV (Figura 27) mostra a presença de cristais sem hábitos definidos e agregados em forma lamelas.

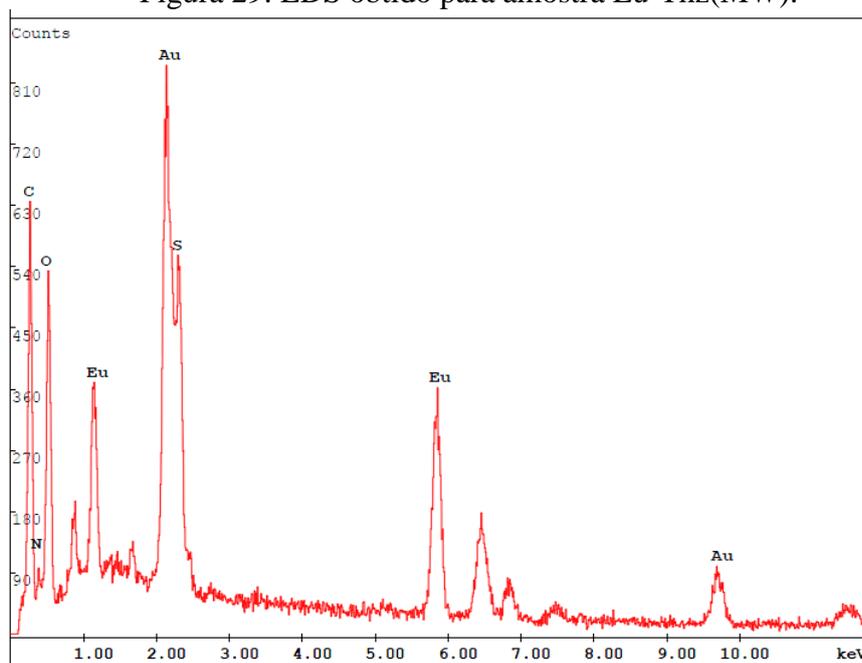
Figura 28: Imagem de MEV da amostra Ce-Thz(MW).



Fonte: Autor.

No espectro de EDS (Figura 28), feito para o composto Eu-Thz(MW), é possível constatar a presença do Európio bem como dos elementos característicos do ligante: C, O, N e S.

Figura 29: EDS obtido para amostra Eu-Thz(MW).



Fonte: Autor.

3.3.4 Pontos de decomposição

Todas as amostras submetidas a altas temperaturas (Tabela 6) apresentaram decomposição, característica observadas qualitativamente com a mudança da coloração das amostras para marrom escuro.

Tabela 6: Pontos de fusão medidos para os compostos híbridos

Amostra	La-Thz(MW)	Ce-Thz(MW)	Eu-Thz(MW)	Lu-Thz(MW)
Ponto de Decomposição (°C)	224	221	226	231

Fonte: Autor

3.3.5 Análise elementar dos compostos híbridos

As análises elementares (Tabela 7) obtidas para os compostos híbridos não apresentaram resultados satisfatórios. Um dos motivos pode ser os íons acetatos presente nos sais de lantanídeos usados. Ester teriam se coordenado a alguns sítios metálicos e influenciou nos resultados esperados para os valores experimentais. O valores teóricos foram calculados baseados na fórmula molecular $[\text{Ce}_2(\text{Thz})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ do monocristal da RC de Ce^{3+} obtida em gelatina que será discutida na próxima sessão.

Tabela 7: Análise elementar para os compostos híbridos obtidos em micro-ondas.

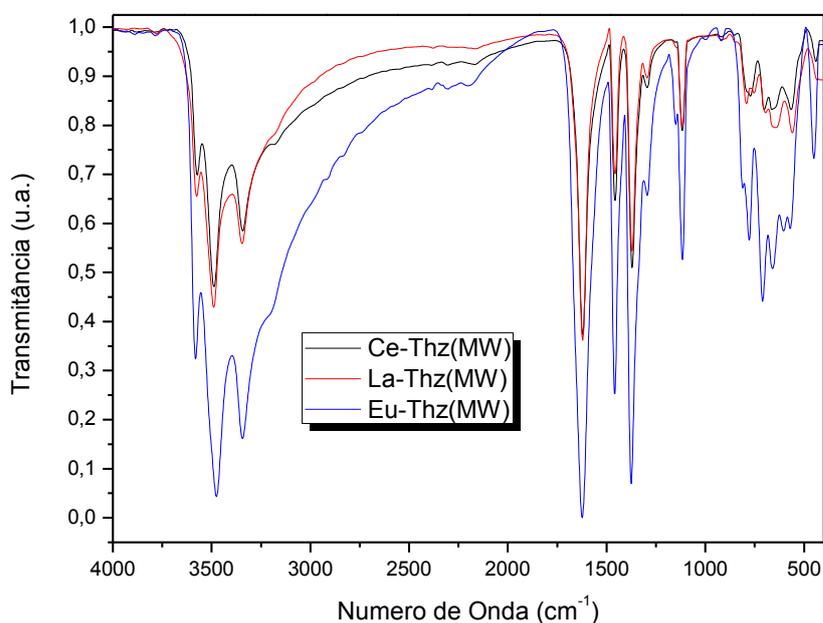
Amostra	N _{exp.} (%)	N _{teor.} (%)	C _{exp.} (%)	C _{teor.} (%)	H _{exp.} (%)	H _{teor.} (%)	S _{exp.} (%)	S _{teor.} (%)
La-Thz(MW)	4,95	7,13	12,91	18,34	3,04	2,05	15,60	16,32
Ce-Thz(MW)	4,73	7,12	12,53	18,31	3,34	2,05	14,88	16,29
Eu-Thz(MW)	6,42	6,98	16,49	17,99	2,71	2,01	14,63	15,97

Fonte: Autor.

3.3.6 Espectro no Infravermelho dos compostos híbridos

Os espectros no infravermelho (Figura 30) para as amostras La-Thz(MW), Ce-Thz(MW) e Eu-Thz(MW) apresentam número de onda e padrão muito semelhantes. O infravermelho da amostra de Ce³⁺ foi escolhido para ser comparado com o infravermelho do ligante puro.

Figura 30: Comparação dos infravermelhos dos compostos indicados.

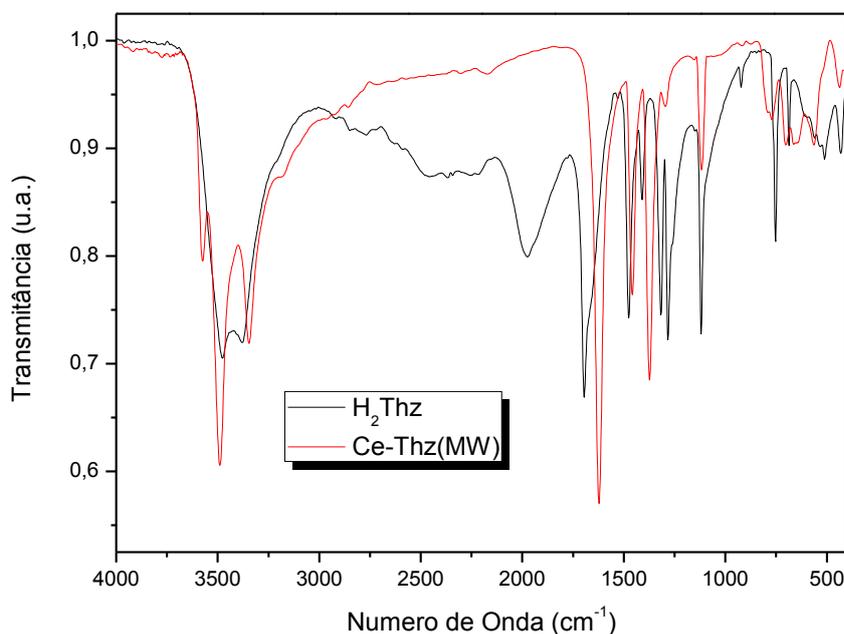


Fonte: Autor.

A comparação entre o espectro da amostra Ce-Thz(MW) e o espectro do ligante puro (Figura 31) mostra que a identidade do ligante é mantida após a reação. As bandas observadas no ligante puro como C-O-H(1405 cm⁻¹), ligações de hidrogênio HO---H (3378 cm⁻¹ e 3478 cm⁻¹) e formação de dímeros (3300 e 2500 cm⁻¹) teoricamente desapareceria devido à perda

de hidrogênio promovida pela desprotonação do ácido. Porém, a presença destas bandas na região do espectro do composto sugere a existência de água na estrutura e interações de hidrogênio. Outra observação feita é o deslocamento para frequência da banda da carbonila do composto, 1621 cm^{-1} em relação à banda da carbonila do ligante 1695 cm^{-1} . Este deslocamento para frequências mais baixas é um indício de que o lantanídeo está coordenado ao ligante.

Figura 31: Comparação dos espectros de IV do ligante e do Ce-Thz(MW).



Fonte: Autor.

A formação da ligação de coordenação entre o carboxilato e o íon lantanídeo não é observada no espectro, pois as oscilações são discretas devido à massa dos metais serem uma ordem de grandeza maior dos que os átomos de oxigênio e carbono. Com isto, as ligações da carboxila vibram menos e a constante de mola (k) das ligações COO diminuem. Segundo a equação 13 a diminuição da constante k desloca a banda da carboxila para números de onda menores em relação à banda da carbonila do ligante do puro.

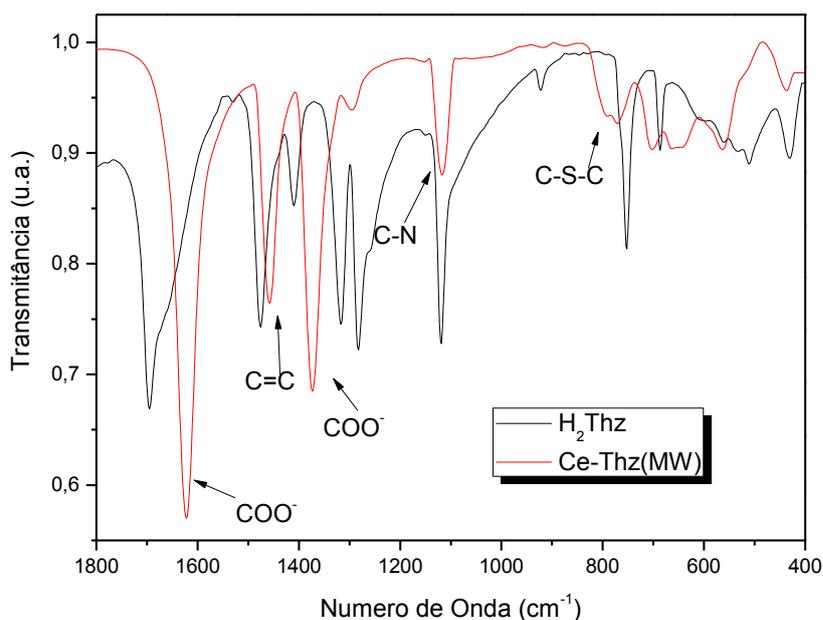
$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Equação 13

A semelhança entre os espectros dos compostos não implica necessariamente em compostos químicos isoestruturais. A razão para isso são as variedades de como o ligante pode se coordenar ao metal. Essa semelhança sugere uma investigação estrutural através de medidas de raios-X de pó, que serão discutidas na sessão 3.3.7 a fim de averiguar se há a existência de isoestruturas entre os compostos.

Analisando as bandas do espectro ampliado do Cu-Thz (MW) entre 1550 cm^{-1} a 400 cm^{-1} (Figura 32) nota-se o deslocamento das demais bandas do compósito em relação ao ligante. No espectro do compósito observa-se o desaparecimento da banda do estiramento C-O-H em 1405 cm^{-1} . Esta é mais uma evidência da coordenação devido à desprotonação do ácido. As bandas referentes ao estiramento C-O em 1317 cm^{-1} e 1218 cm^{-1} no ligante puro sofrem um deslocamento para mais altas frequências de 1373 cm^{-1} e 1295 cm^{-1} no composto híbrido devido à coordenação do oxigênio da carboxila ao lantanídeo. A banda da ligação C-N em 1118 cm^{-1} não sofreu deslocamento. Isto indica que o nitrogênio está ligado ao lantanídeo através do modo quelado formando um anel de cinco membros. O nitrogênio também é componente do anel tiazol. Portanto, o nitrogênio está preso a dois anéis rígidos, este fato parece ser determinante na inalteração da banda C-N. A banda da ligação C=C sofre um deslocamento de 1475 cm^{-1} para uma frequência mais baixa de 1456 cm^{-1} . A banda da ligação C-S-C sofre um deslocamento para frequência mais alta de 752 cm^{-1} para 771 cm^{-1} .

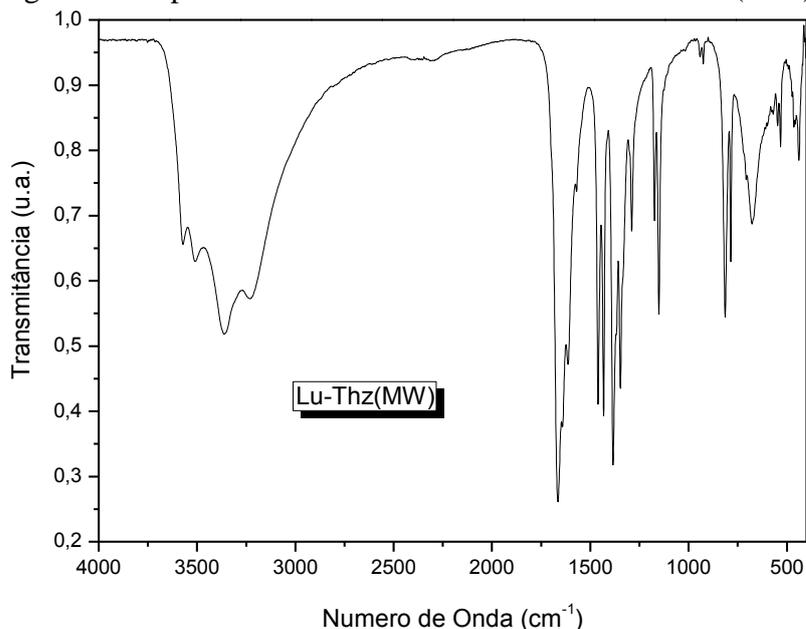
Figura 32: Ampliação do espectro da Figura 31 em uma região de 1800 cm^{-1} a 400 cm^{-1} .



Fonte: Autor

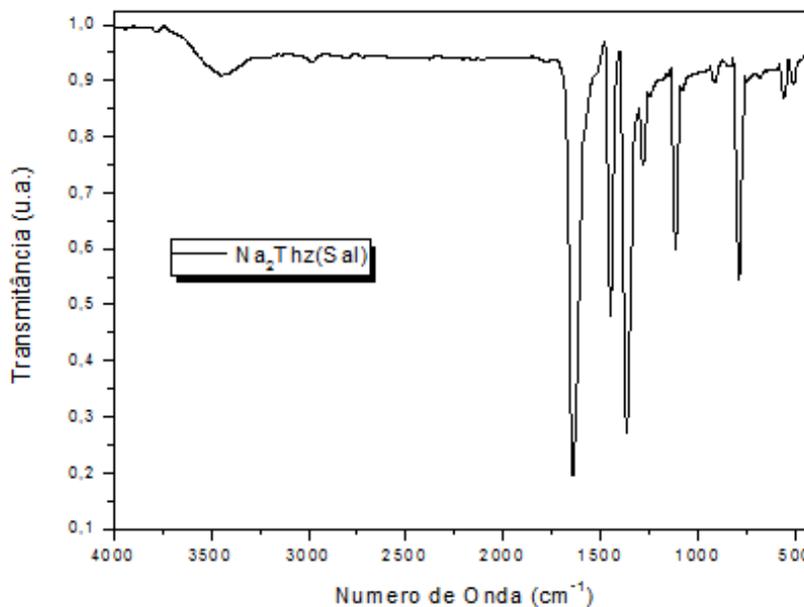
Para a amostra Lu-Thz(MW) ,o infravermelho (Figura 33) apresentou um padrão semelhante em relação aos espectros das amostras La-Thz(MW), Ce-Thz(MW) e Eu-Thz(MW). Entretanto há um desdobramento das bandas em todo espectro que pode ser devido a acoplamentos entre carboxilatos vizinhos, efeitos de estado sólido ou à presença de dois modos de coordenação na rede. (FALCÃO et al., 2008)

Figura 33: Espectro de infravermelho da amostra Lu-Thz(MW).



Fonte: Autor.

A coordenação de metais a ligantes orgânicos, especificamente as que contêm carboxilato na estrutura, pode ser observada pelos deslocamentos das bandas simétricas e assimétricas das carboxilas. Com isto, Deacon e Philips (DEACON, 1980) propuseram após uma análise minuciosa, parâmetros que correlacionam o espectro de infravermelho e estruturas cristalográficas de compostos de coordenação. Para isto, calcula-se a diferença dos números de onda (Δ) dos estiramentos simétricos e assimétricos da carboxila. Em seguida compara-se com o valor de Δ calculado para o sal de sódio com o mesmo ligante (Figura 33). A Tabela 8 mostra os estiramentos simétricos e assimétricos da carboxila do ligante Thz²⁻, valores de Δ para as amostras obtidas em micro-ondas contendo íons lantanídeos e do sal de sódio.

Figura 34: Espectro de infravermelho do sal Na_2Thz .

Fonte: Autor.

As amostras Ln-Thz (MW) (Ln=La, Ce, Eu) apresentaram os valores de Δ : 250 cm^{-1} , 250 cm^{-1} e 249 cm^{-1} respectivamente. A amostra Lu-Thz(MW) foi uma exceção, e apresentou dois valores para Δ , 280 cm^{-1} e 265 cm^{-1} , devido à presença de duas bandas de estiramento simétrico no espectro de infravermelho. O sal do ligante, Na_2Thz apresentou um $\Delta=277$. Para as amostras de La, Ce e Eu os Δ s possuem um valor significativamente menor do que o Δ calculado para o sal Na_2Thz . Esta relação sugere que o modo quelado está presente nestas amostras. Para o composto de Lu, o valor de $\Delta=265\text{ cm}^{-1}$ é menor do que o $\Delta=277\text{ cm}^{-1}$ do sal Na_2Thz , esta comparação sugere um modo de coordenação quelado. O outro valor encontrado $\Delta=280\text{ cm}^{-1}$, e está próximo do $\Delta=277\text{ cm}^{-1}$ do sal Na_2Thz e é maior do que o Δ para valores do modo quelado. Estas relações indicam um modo de coordenação do tipo ponte. Portanto, duas possibilidades simultâneas para a amostra Lu-Thz(MW), que podem estar relacionadas à contração lantanídica. O raio iônico do Lu^{3+} tem menos espaço para acomodar o ligante no modo quelado. Com isto, o modo ponte é favorecido, pois se coordena só pelo oxigênio demandando menos espaço do metal.

Tabela 8: Estiramentos simétricos e assimétricos do infravermelho e suas variações das amostras obtidas em micro-ondas.

Amostra	Estiramento COO assimétrico (cm⁻¹)	Estiramento COO simétrico (cm⁻¹)	Delta Δ (cm⁻¹)	Modo(s) de Coordenação
Na ₂ Thz	1644	1367	277	-----
La-Thz(MW)	1621	1371	250	quelado
Ce-Thz(MW)	1621	1371	250	quelado
Eu-Thz(MW)	1623	1374	249	quelado
Lu-Thz(MW)	1664 e 1612	1384 e 1347	280 e 265	quelado e ponte

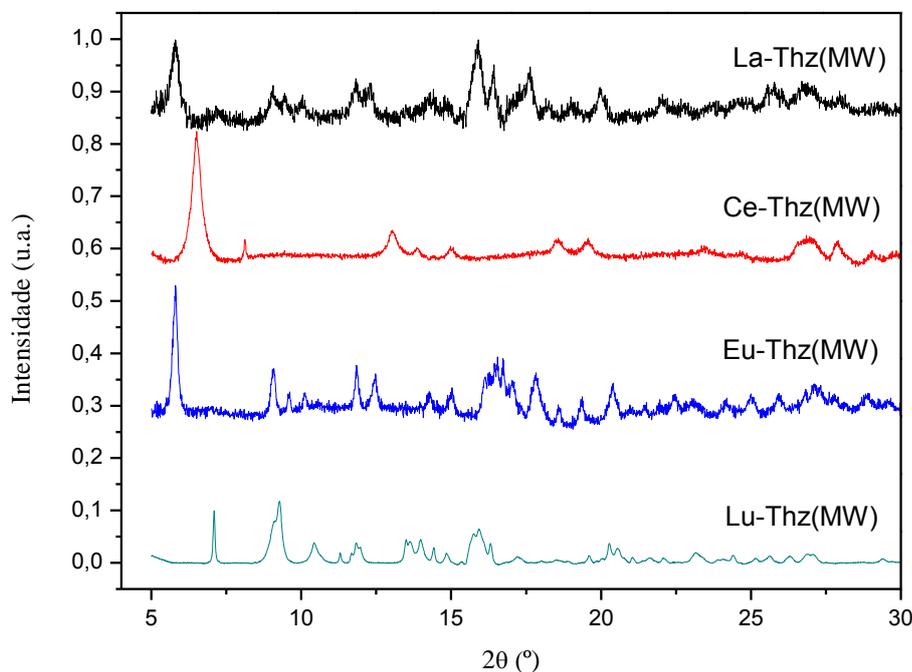
Fonte: Autor.

3.3.7 Difração de Raios-X de Pó

Os difratogramas de raios-X de pó (Figura 35) mostram os quatro compostos híbridos de Thz²⁻ contendo os lantanídeos La, Ce, Eu e Lu. Estes apresentam picos de difração caracterizando as amostras como policristalinas. Também é possível observar a presença de picos intensos em baixo ângulo entre 5° e 7°. Isto evidencia a presença de celas unitárias grandes, característica em redes de coordenação.

A comparação dos padrões de difração das amostras La-Thz(MW) e Eu-Thz(MW) mostra uma grande semelhança. Isto indica uma isoestruturalidade como sugeriu a análise do espectro de infravermelho. Os picos do difratograma da amostra Ce-Thz(MW) parece apresentar um mesmo padrão das amostras La-Thz(MW) e Eu-Thz(MW), porém com os ângulos bastante deslocados. O difratograma da amostra Eu-Thz(MW) não se correlaciona com os demais. Uma explicação pode ser efeitos de contração lantanídica. Como sugerido na discussão do espectro de infravermelho, dois modos de coordenação podem estar presentes no o composto de Lu³⁺. Para os demais compostos apenas um modo de coordenação foi sugerido no espectro.

Figura 35: Difratogramas de raios-X para os compostos de lantanídeos obtidos em forno de micro-ondas.



Fonte: Autor.

3.4 OBTENÇÃO DE REDES DE COORDENAÇÃO EM GEL

As reações de metais lantanídeos na presença do ligante Thz^{2-} em micro-ondas não geraram monocristais. Uma alternativa encontrada para obtenção de monocristais foi através da cristalização em gelatina. Diversas condições foram testadas no intuito de se obter cristais com qualidade. Desta forma, determinação estrutural através da técnica de raios-X de monocristal se torna viável. O uso da gelatina possibilitou a obtenção de cristais no caso do cério, európio e o gadolínio. Para o lutécio só foi possível obter pequenas esferas de coloração bege. Outros testes envolvendo metais de transição como zinco falharam na tentativa de obtenção de monocristais em gelatina. As quantidades de material obtidas para os cristais de gadolínio e lutécio não foram suficientes para obtenção de difratogramas de raios-X de pó para as amostras.

3.4.1 Rede de Thz^{2-} e Cério

Os monocristais de RCs de Thz^{2-} contendo cério (Ce-Thz(Gel)) foram obtidos em uma matriz de gelatina após seis dias de cristalização e apresentaram uma coloração amarelada. Esta amostra apresentou qualidade adequada para resolução estrutural através da técnica de raios-X de monocristal.

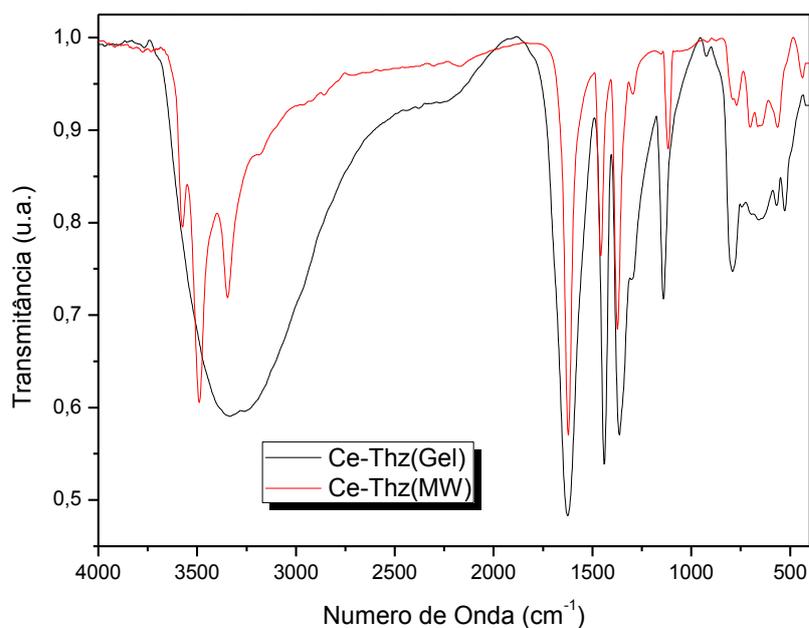
Figura 36: Cristais de Ce-Thz obtidos em gelatina.



Fonte: Autor.

3.4.2 Espectro de infravermelho das redes de coordenação de lantanídeos

Figura 37: Comparação Espectro de IV da amostra Ce-Thz(MW) puro e da amostra Ce-Thz(Gel).



Fonte: Autor.

Os espectros de infravermelho das amostras obtidas em gel e por micro-ondas foram comparados (Figura 37). Os valores de número de onda entre 1750 cm^{-1} e 450 cm^{-1} para ambos os espectros exibiram um padrão semelhante. Uma diferença notável foi observada entre 3750 cm^{-1} e 2000 cm^{-1} . Para a amostra Ce-Thz(MW) observaram-se três bandas em 3575 cm^{-1} , 3494 cm^{-1} , 3347 cm^{-1} que podem ser referentes aos estiramentos O-H da água. Na mesma faixa para o espectro da amostra Ce-Thz(Gel) observou-se uma banda larga em 3334 cm^{-1} , estiramento O-H da água. As bandas observadas para a amostra obtida no forno de micro-ondas podem estar sobrepostas ou não existirem. A intensidade dessa banda pode ser atribuída às moléculas de água coordenadas ao cério e também as águas de cristalização presentes na amostra.

A mesma análise proposta por Deacon (DEACON, 1980) foi feita para as amostras obtidas em gelatina. Os valores para os estiramentos da carboxila estão indicados na tabela 7. As amostras foram nomeadas como Ln-Thz(Gel) (Ln=Ce,Gd,Lu). Estas apresentaram valores de Δ : 260 cm^{-1} ; 261 cm^{-1} e 279 cm^{-1} ; 281 e 269 cm^{-1} respectivamente. Os valores de Δ do

Na₂Thz foram comparados com os Δ s das amostras Ln-Thz(Gel). Para a amostra Ce-Thz(Gel) o valor de Δ é significativamente menor que o Δ do Na₂Thz. Isto sugere que o modo de coordenação do Thz²⁻ na amostra contendo cério é do tipo quelado. Para as amostras contendo lutécio e gadolínio obtidas em gelatina, Gd-Thz(Gel) e Lu-Thz(Gel), dois valores para Δ foram calculados devido ao desdobramento das bandas simétricas e assimétricas da carboxila. Este desdobramento pode ocorrer devido à presença de mais de dois modos de coordenação, equilíbrio dímero polímero. Para a amostra Gd-Thz (Gel) os valores de Δ encontrados foram 279 cm⁻¹ e 261 cm⁻¹ e para a amostra Lu-Thz (Gel) os valores para Δ são 281 cm⁻¹ e 269 cm⁻¹, o segundo valor, em ambas amostras, é menor do que o Δ do sal Na₂Thz, sugerindo um modo de coordenação quelado do ligante. Os outros valores respectivos 279 cm⁻¹ e 281 cm⁻¹ é maior que o valor do Δ para o modo quelado, ao passo que apresenta um valor próximo ao Δ do Na₂Thz, sugerindo a coordenação do ligante no metal como ponte. Assim como a amostra obtida em micro-ondas (Lu-Thz(MW)), as amostras contendo lutécio ou gadolínio obtida em gelatina também apresentaram a possibilidade de dois modos de coordenação do Thz²⁻.

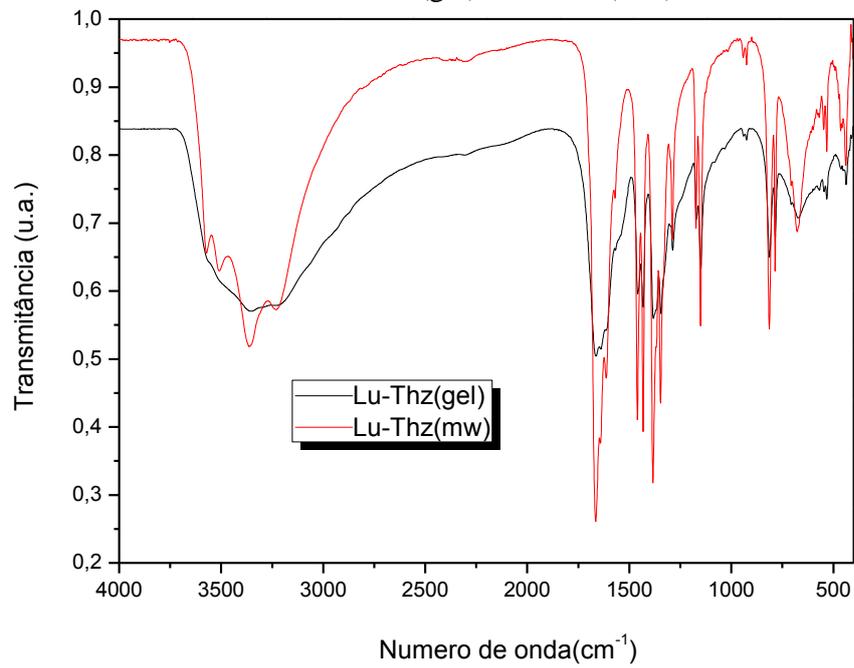
Tabela 9: Valores dos estiramentos da carboxila obtidos no espectro de infravermelho das amostras obtidas em micro-ondas e em gel.

Amostra	Estiramento COO assimétrico (cm⁻¹)	Estiramento COO simétrico (cm⁻¹)	Delta Δ (cm⁻¹)	Modo(s) de coordenação
Na ₂ Thz	1644	1367	277	-----
Ce-Thz (Gel)	1625	1365	260	quelado
Gd-Thz(Gel)	1637	1376 e 1358	261 e 279	quelado e ponte
Lu-Thz (Gel)	1663 e 1614	1382 e 1345	269 e 281	quelado e ponte

Fonte: Autor.

Os mesmos desdobramentos das bandas do espectro de infravermelho da amostra Lu-Thz(MW) foram observados na amostra Lu-Thz(Gel). Os valores de número de onda entre 3750 cm⁻¹ e 3000 cm⁻¹ observa-se uma banda uniforme na amostra obtida em gel, característica observada também no espectro da amostra Ce-Thz(Gel).

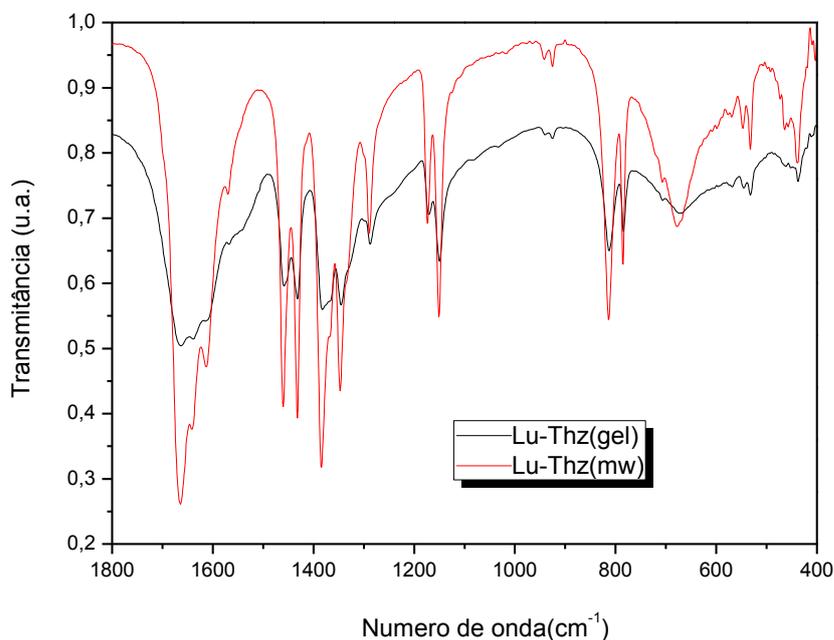
Figura 38: Comparação entre os espectros de IV apresenta bandas similares para as amostras Lu-Thz(gel) e Lu-Thz(mw).



Fonte: Autor.

A Figura 38 mostra a ampliação do espectro entre 1800 cm⁻¹ e 450 cm⁻¹ as intensidades da amostra de Lu³⁺ obtida em gel. Esta se mostrou menor do que as amostras obtidas em micro-ondas.

Figura 39: ampliação entre os números de onda entre 1800 e 400 cm^{-1} do espectro de IV da Figura 38.

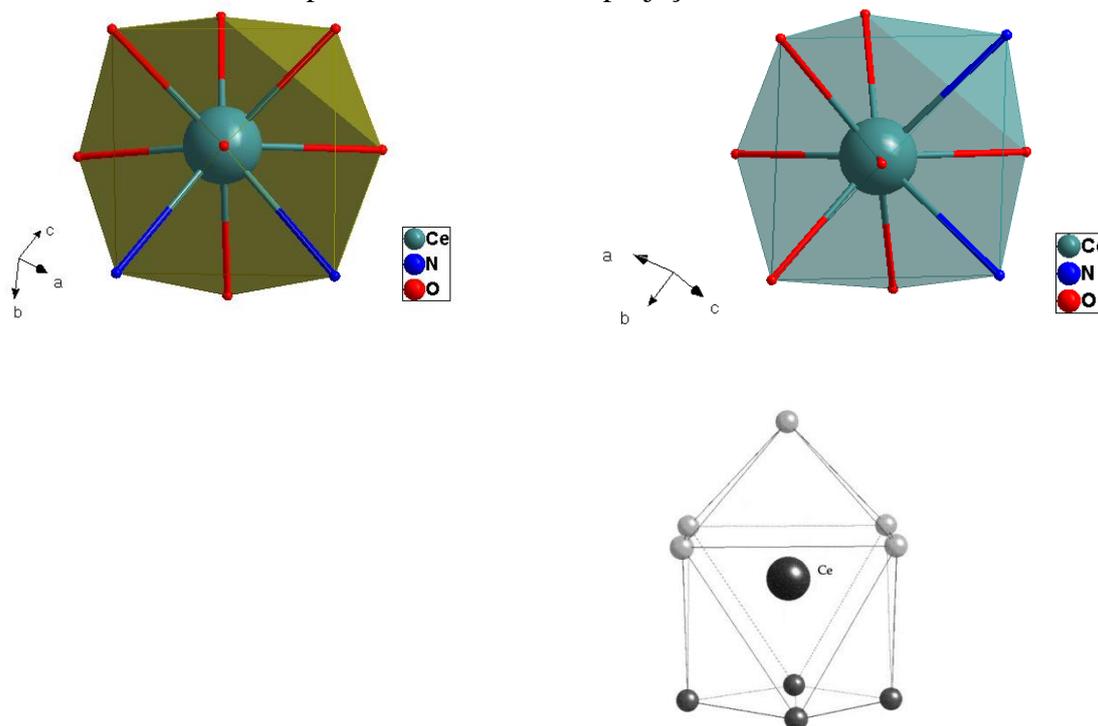


Fonte: Autor.

3.4.3 Estrutura cristalográfica da Rede Híbrida de Coordenação de Cério

A estrutura cristalográfica foi determinada através da técnica de raios-X de monocristal. Para isto, um monocristal com a forma e o tamanho adequados foi escolhido com auxílio de um microscópio óptico e uma agulha. A estrutura resolvida apresentou uma rede formada pelo Ce^{3+} , pelo Thz^{2-} e moléculas de água. A piridina usada para desprotonar o ácido H_2Thz , para gerar o carboxilato correspondente (Thz^{2-}), não coordenou com o metal e nem participa da estrutura de empacotamento do cristal. O composto $\text{Ce-Thz}(\text{Gel})$ é um polímero de coordenação bidimensional e cristalizou no grupo espacial $P-1(2)$. Cério apresentou dois centros metálicos distintos, ambos com número coordenação igual a nove e o poliedro CeO_7N_2 , em uma geometria molecular antiprisma quadrado monoencapsado (Figura 40).

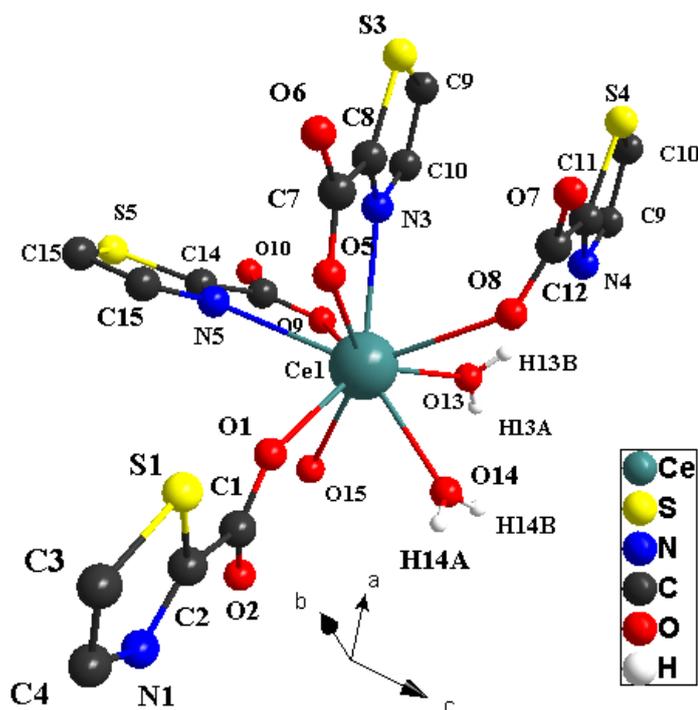
Figura 40: Acima: poliedros de coordenação para os dois sítios de Cé1 (poliedro verde) e Ce2 poliedro azul. Abaixo: projeções 2-D dos vértices.



Fonte: Autor.

O primeiro sítio de coordenação (Figura 41) apresenta quatro moléculas do ligante Thz^{2-} se coordenando ao cério. Duas destas moléculas estão ligadas ao metal através do par de elétrons livre do nitrogênio e do oxigênio, formando um anel heterocíclico de cinco membros. Esta forma de coordenação formando anéis de cinco membros é estável quimicamente devido ao efeito quelato. Os comprimentos de ligação Ce-O e Ce-N foram de 2,484 para Ce1-O5 e de 2,684 Å para Ce1-N3 para um ligante quelato e 2,518 Å para Ce1-O9 Å e 2,710 Å para Ce1-N5 para o outro ligante quelato. O mesmo centro metálico apresentou duas moléculas de Thz^{2-} , na estrutura cristalográfica, se coordenando ao metal apenas pelo par eletrônico de um dos oxigênios do grupo carboxilato. Estas ligações apresentaram comprimentos de ligação Ce-O de 2,442 Å para Ce1-O1, 2,653 Å para Ce1-O8. A presença de três moléculas de água através do par isolado do oxigênio completa o número coordenação 9 deste centro metálico, e os comprimentos de ligação Ce-O são de 2,481; 2,505 e 2,525 Å para Ce1-O13, Ce1-O14 Å e Ce1-O15 respectivamente (tabela 10).

Figura 41: estrutura cristalográfica do centro metálico Ce1.



Fonte: Autor.

Tabela 10: Distâncias das ligações Ce1-O e Ce1-N da Rede de Ce^{3+} e Thz^{2-}

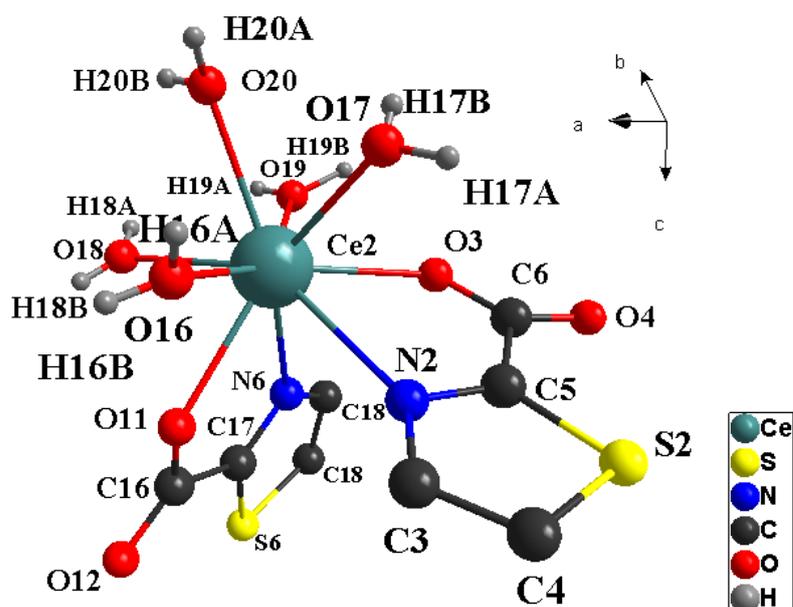
Tipo de Ligação	Distância (Å)
Ce1-O1	2,442
Ce1-O5	2,483
Ce1-O8	2,653
Ce1-O9	2,518
Ce1-O13	2,481
Ce1-O14	2,505
Ce1-O15	2,525
Ce1-N3	2,684
Ce1-N5	2,710

Fonte: Autor.

O segundo centro metálico (Figura 42) observado na estrutura cristalográfica apresentou dois ligantes Thz^{2-} . Ambos ligados ao cério, através dos pares eletrônicos do nitrogênio e do oxigênio. Os comprimentos para as ligações Ce-O e Ce-N de 2,479 para Ce2-O3 e de 2,693 Å para Ce2-N2 para um ligante quelato e 2,503 Å para Ce2-O11 Å e 2,723 Å

para Ce2-N6 para o outro ligante quelato. Completando a esfera de coordenação do cério, cinco moléculas de água estão coordenadas ao metal através dos pares eletrônicos do oxigênio, os comprimentos de ligação Ce-O encontrados são 2,496; 2,557; 2,481; 2,498; 2,560 Å para Ce2-O16, Ce2-O17 Å e Ce2-O18 Ce2-O19, Ce2-O20 respectivamente. Os comprimentos de ligação entre os dois sítios e os átomos de nitrogênio e oxigênio estão dentro da faixa encontrada na literatura.

Figura 42: Estrutura cristalográfica do centro metálico Ce2.



Fonte: Autor.

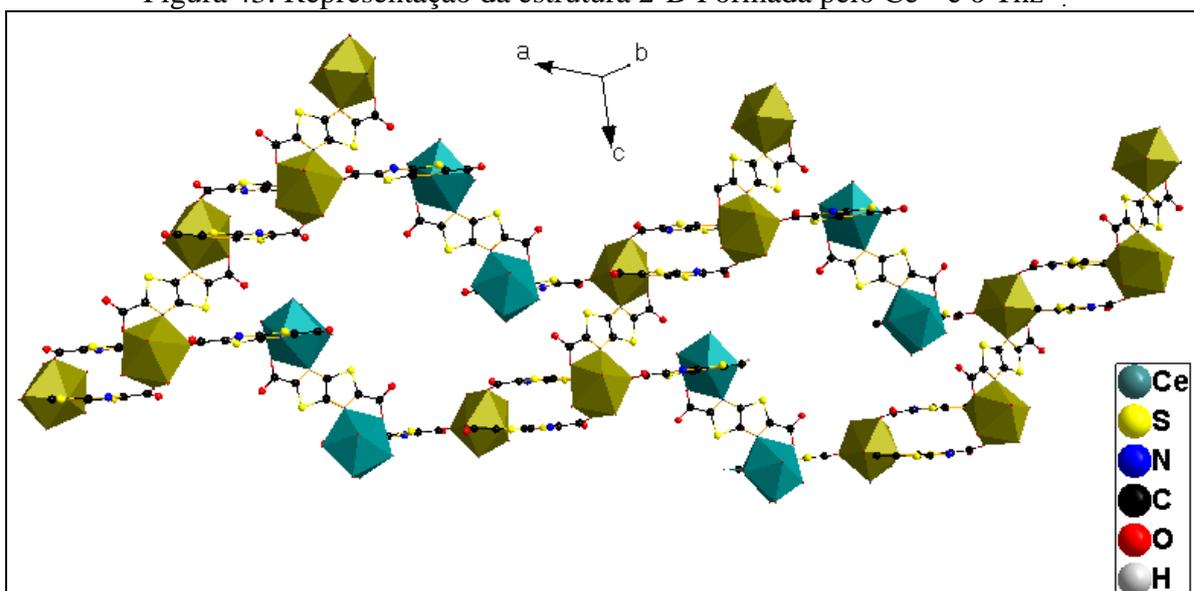
A figura 43 mostra a expansão bidimensional da rede. As moléculas de Thz^{2-} estão conectadas sempre a centros metálicos Ce1, representados pelos poliedros verdes. Estas linhas contendo centros metálicos de Ce1 estão interconectadas através de outra linha contendo um dímero, que possui dois centros metálicos Ce2, representado pelo poliedro azul. Se a rede for observada na direção do eixo b há uma alternância sucessiva e em zigue-zague de dímeros contendo de poliedros verdes e azuis.

A presença de cinco moléculas de água no primeiro sítio metálico e de três moléculas de água no segundo permitem a formação de várias ligações de hidrogênio intra e intermoleculares, que contribuem para o empacotamento das moléculas do sistema para formação da estrutura cristalina.

Tabela 11: Distâncias entre as ligações Ce2-O e Ce2-N da Rede de Ce^{3+} e Thz^{2-} .

Tipo de Ligação	Distância (Å)
Ce2-O3	2,479
Ce2-O11	2,503
Ce2-O16	2,497
Ce2-O17	2,557
Ce2-O18	2,481
Ce2-O19	2,497
Ce2-O20	2,559
Ce2-N2	2,693
Ce2-N6	2,722

Fonte: Autor.

Figura 43: Representação da estrutura 2-D Formada pelo Ce^{3+} e o Thz^{2-} .

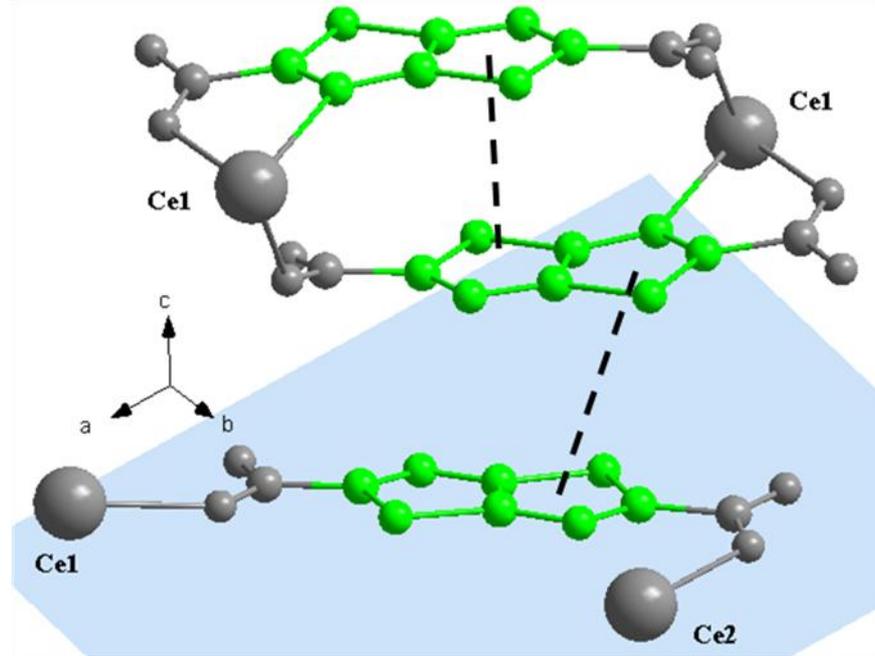
Fonte: Autor.

A estrutura cristalográfica do Ce-Thz(gel) mostrou que o ligante Thz^{2-} se coordena no modo quelado e no modo monodentado. O primeiro modo pode ser observado no espectro de infravermelho como discutido na sessão 3.4.2, entretanto o modo monodentado não pode ser observado pelos deslocamentos das bandas da carboxila do espectro.

A disposição dos ligantes na rede permite uma proximidade espacial dos anéis de tiazol face-a-face (Figura 44) na conformação estrelada. O anel tiazol apresenta uma estrutura

ressonante devido ao descolamento dos elétrons das ligações π e dos elétrons livres do nitrogênio e do enxofre em torno do anel.

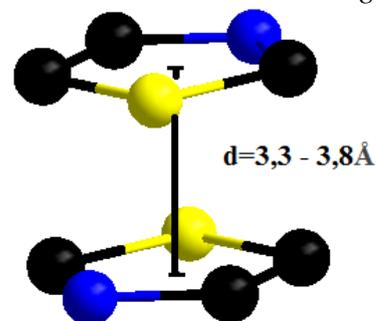
Figura 44: Interação π - π *stacking* entre os anéis de tiazol marcados de verde claro.



Fonte: Autor.

Estas particularidades classificam o tiazol como um sistema π polarizado segundo as regras Hunter-Sanders para as interações entre anéis aromáticos. Para haver essa interação π - π *stacking*, uma distância entre os centróides dos anéis devem estar aproximadamente entre 3,3 e 3,8 Å (Figura 45) (MARTINEZ; IVERSON, 2012).

Figura 45: Representação da faixa de distância (3,3-3,8 Å) entre os anéis tiazol da rede para ocorrer o efeito π - π *Stacking*.



Fonte: Autor.

As distâncias entre os átomos dos anéis tiazol marcados foram medidos no programa Diamond 3.0a. Com estes valores é possível ter uma noção da distância dos centróides dos anéis. Todas as distâncias entre os átomos do anel tiazol (Tabela 12) apresentaram valores dentro da faixa de distância favoráveis para que ocorra a interação π - π *stacking*.

Tabela 12: Distâncias entre os átomos destacados na cor verde clara na Figura 44

Átomos	Distância(Å)
C10 e C11*	3,33
C9 e S4*	3,42
N4 e 10*	3,55
C11 e C9*	3,63
S4 e N4*	3,51

Fonte: Autor.

Para reforçar esta conclusão da existência destas interações π - π *stacking* na rede Ce^{3+} o composto de coordenação [μ 3-cis-N-(2-aminoetil-N'-(2-carboxilatofenil)oxamidato(3-))] bis (2,2'-diamino-4,4'-bi-1,3-tiazol)-tetracobre(II)bis(2,4,6-trinitro-fenolato) apresenta interações intermoleculares deste tipo π - π *stacking* entre os anéis deslocados de tiazol. Foi observada na estrutura cristalográfica uma distância interplanar de 3,375 Å (LI et al., 2010).

Tabela 13: Dados cristalográficos e de refinamento para o composto Ce-Thz(gel).

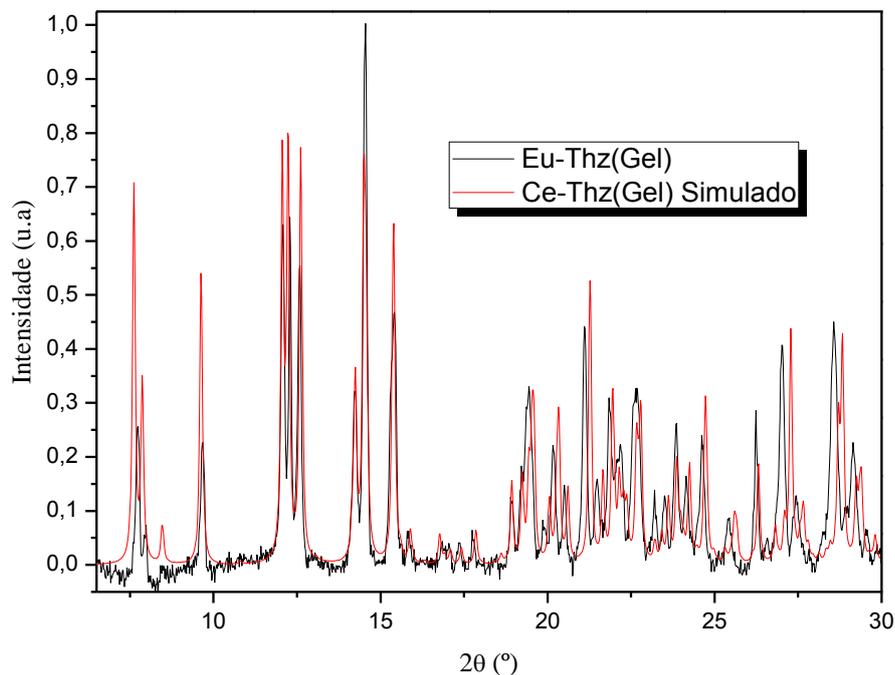
Fórmula	C ₁₈ H ₂₄ Ce ₂ N ₆ O ₂₄ S ₆
Massa Molar (g.mol ⁻¹)	1181.03
Sistema Cristalino	Triclínico
Grupo Espacial	P -1
a (Å)	12.4423(10)
b(Å)	12.5953(10)
c(Å)	13.3810(2)
α(°)	107.44(10)°
β(°)	110.71(10)°
γ(°)	95.8(10)°
V(Å ³)	1820.15(3)
Z	2
ρ (Mg.m ⁻³)	2.155
μ (mm ⁻¹)	2.913
Comprimento de Onda (Å)	0.71073 Å
Temperatura(K)	296(2)
Reflexões coletadas/independentes [Rint]	44673/ 0.0434
Concordância sobre (F ²)	1.048
Índice R Final [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0337, wR2 = 0.0687
R Índices (Todos os dados)	R1 = 0.0508, wR2 = 0.0756

Fonte: Autor.

3.4.4 Rede de Thz²⁻ e Eu³⁺

Redes de Thz²⁻ contendo európio foram obtidas da mesma forma das redes contendo cério, através da cristalização em gelatina durante um mês. Porém, a qualidade dos cristais não foi adequada para determinação estrutural através da técnica de raios-X de monocristal. Então, a difração de raios-X de pó foi feita para a amostra e comparada (Figura 46) ao padrão simulado da rede de cério gerado pelo programa Mercury 3.0. A sobreposição dos dados mostrou que os padrões são compatíveis, isto implica que as redes de cério e európio são isoestruturais. Os espectros dos infravermelhos das estruturas são semelhantes e sugerem uma igualdade das estruturas, confirmando os dados de difração de raios-X de pó.

Figura 46: Comparação do DRX-P do Eu-Thz(MW) experimental com o DRX-P do Ce-Thz(MW) simulado.



Fonte: Autor.

3.4.5 Análise elemental dos cristais obtidos em gelatina

A análise elemental obtida experimentalmente foi comparada ao cálculo baseado na fórmula molecular $[\text{Ce}_2(\text{Thz})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ da estrutura determinada por difração raios-X da amostra Ce-Thz(Gel). As amostras Ce-Thz(MW) e Gd-Thz(Gel) não apresentaram bons valores experimentais. Este fato se deve à contaminação das amostras pelo acetato presente no meio reacional como visto anteriormente para os compostos híbridos obtidos. Outro motivo para discordância dos valores seria a presença de água na amostra. Para a amostra Eu-Thz(MW) os valores obtidos estão próximos dos valores teóricos. Neste caso não havia a presença de acetato no meio reacional, pois o sal usado foi o $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Tabela 14: Análise elementar dos cristais de lantanídeos obtidos em gelatina.

Amostra	N _{exp.} (%)	N _{teor.} (%)	C _{exp} (%)	C _{teor} (%)	H _{exp} (%)	H _{teor} (%)	S _{exp} (%)	S _{teor.} (%)
Ce-Thz(Gel)	4,73	7,12	12,53	18,31	3,34	2,05	14,88	16,29
Eu-Thz(Gel)	6,99	6,98	18,33	17,95	2,54	2,01	15,61	15,97
Gd-Thz(Gel)	7,56	6,92	18,80	17,79	3,65	1,99	18,59	15,83

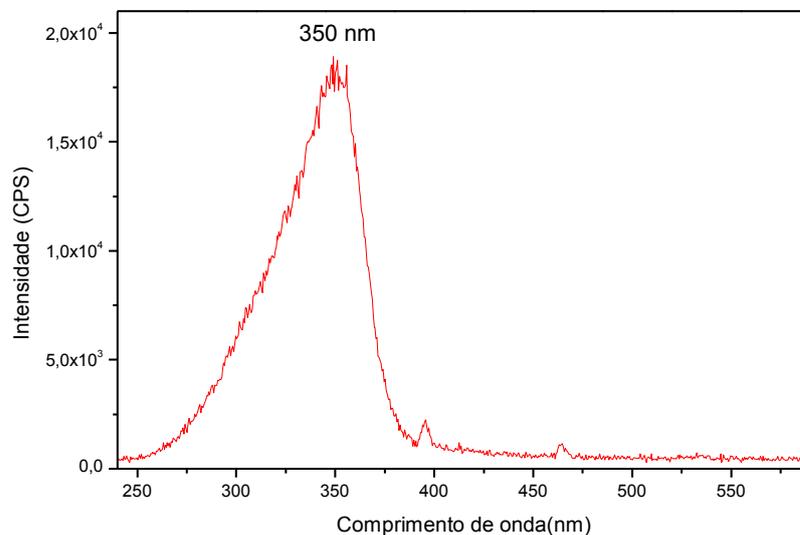
Fonte: Autor.

3.5 ESPECTROSCOPIA DE LUMINESCÊNCIA

3.5.1 Espectros de excitação

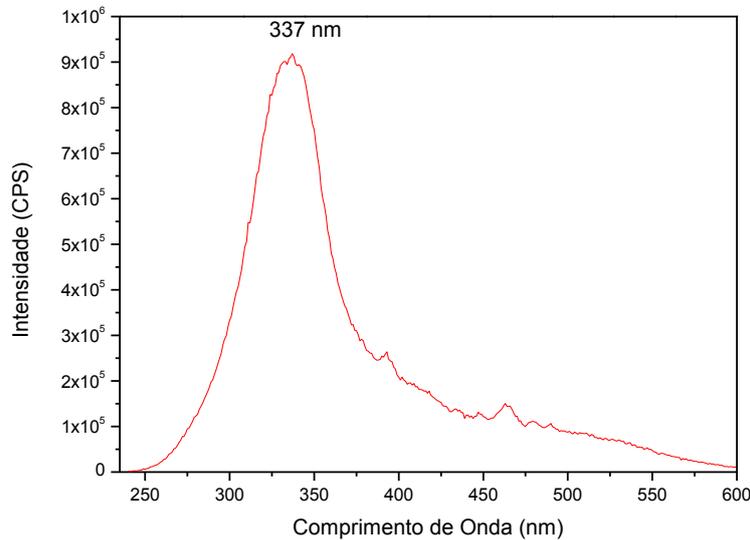
Os espectros de excitação foram obtidos excitando a amostra em vários comprimentos de onda para se determinar a região em que há um máximo. Para a amostra obtida Eu-Thz(Gel), a intensidade de excitação máxima obtida foi no comprimento de onda de 350 nm. Para a amostra Eu-Thz(MW) a intensidade máxima obtida foi no comprimento de onda de 337 nm. Com estes valores máximos em mãos, obtêm-se os espectros de emissão das respectivas amostras excitando as mesmas no valor máximo de acordo com o espectro de excitação.

Figura 47: Espectro de excitação da amostra Eu-Thz(gel) monitorado com máximo em 350 nm.



Fonte: Autor.

Figura 48: Espectro de Excitação da amostra Eu-Thz(MW) monitorado em com máximo em 337 nm.

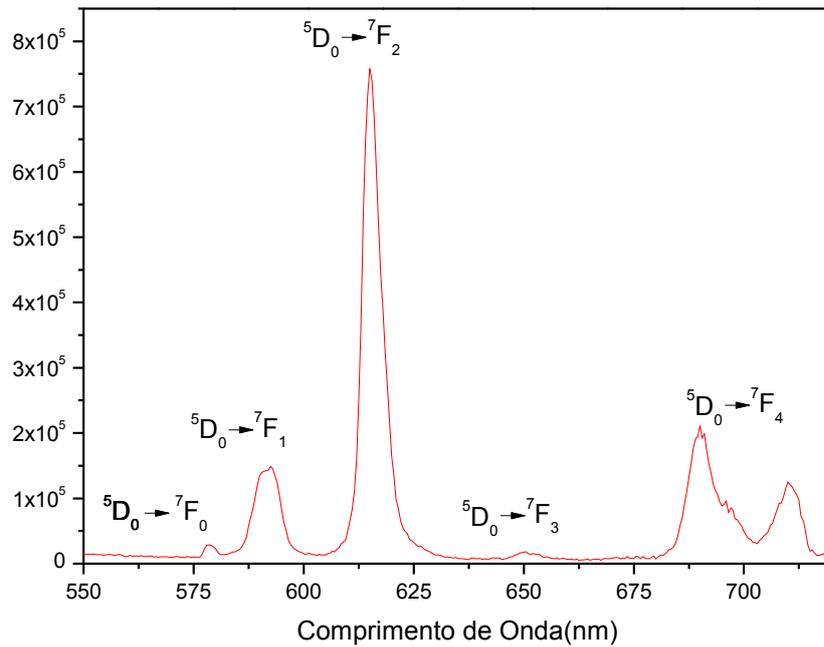


Fonte: Autor.

3.5.2 Espectros de emissão e tempos de vida

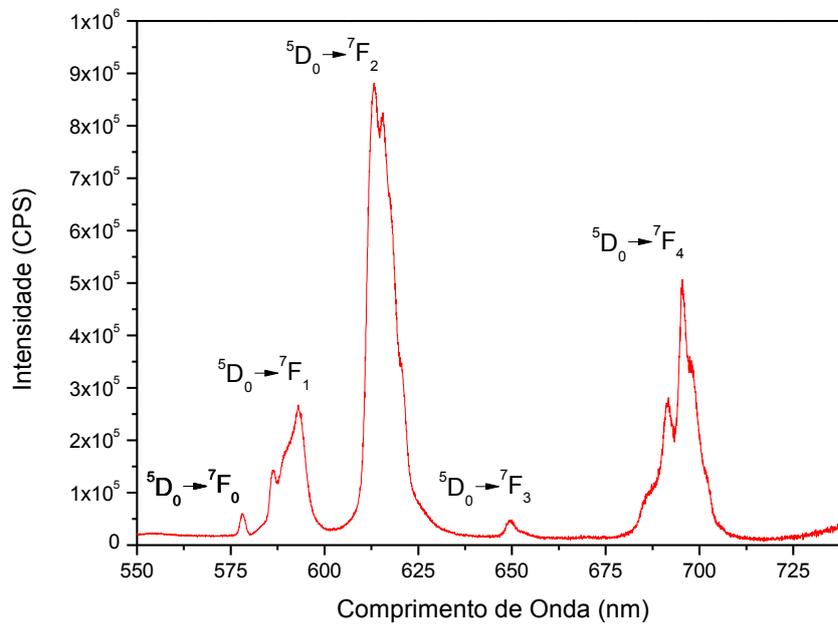
Os espectros de emissão (Figuras 49 e 50) apresentaram as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0-4}$ características do íon Eu^{3+} para ambas as amostras Eu-Thz(gel) e Eu-Thz(MW). A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ é de caráter puramente magnético. Para ambas amostras a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ apresentou maior intensidade do que a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$. Isto indica que não há centro de inversão dos ligantes em torno do íon Eu^{3+} . A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ é ao dipolo elétrico forçado e sua alta intensidade é provém da sensibilidade e da alta polarizabilidade do ambiente químico em torno do Eu^{3+} . As transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ são proibidas e aparecem no espectro com baixa intensidade.

Figura 49: Espectro de emissão para a amostra Eu-Thz(Gel) excitado em 395 nm.



Fonte: Autor.

Figura 50: Espectro de emissão da amostra Eu-Thz(MW) excitado em 337nm.

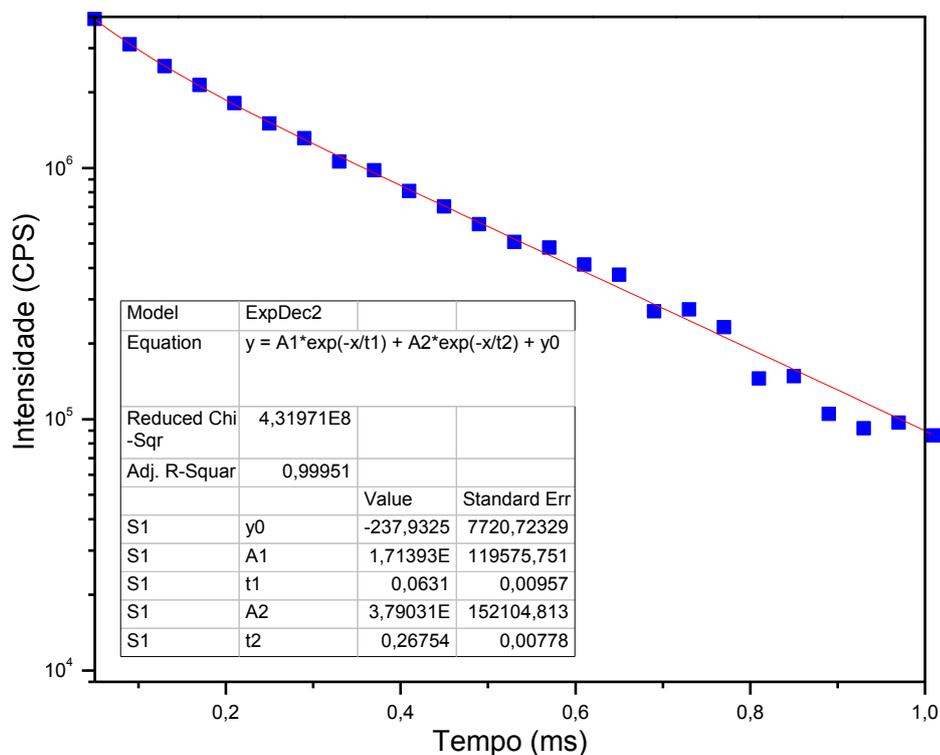


Fonte: Autor.

O tempo de vida do estado emissor 5D_0 foi monitorado dentro do nível 7F_2 no comprimento de onda máximo das amostras Eu-Thz(Gel) e Eu-Thz(MW). Nos dois casos a exponencial foi ajustada no programa Originpro 8.0 para se obter o valor para o tempo de

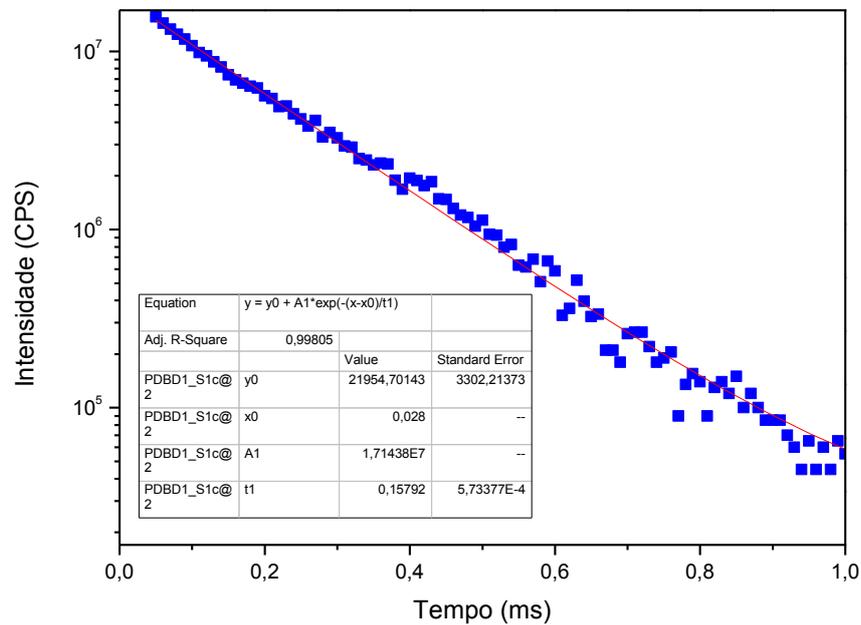
vida. Para a amostra sintetizada em gel, o ajuste para duas exponenciais foi o mais adequado do que para uma exponencial. Isto implica na presença de dois estados emissores no espectro de emissão. Este fato está de acordo com os dados cristalográficos mostrados, em que existem dois sítios de coordenação distintos na rede de coordenação obtida em gel. Os valores obtidos para os centros emissores foram de $\tau_1=0,063$ e $\tau_2=0,268$ ms. O menor valor para o tempo de vida pode ser atribuído ao centro metálico do Eu^{3+} . Este contém cinco moléculas de água coordenadas, por tanto mais osciladores O-H supressores de luminescência. Com isto, a média ponderada entre os coeficientes exponenciais e os tempos de vida foi considerada para os cálculos de parâmetros de intensidade. Para a amostra sintetizada em micro-ondas, o ajuste para uma exponencial foi o mais adequado. Isto implica na presença de um único sítio metálico emissor. O valor encontrado para este tempo de vida foi de $\tau=0,158$ ms. Uma contribuição maior no valor da taxa não-radiativa implica em uma eficiência quântica (η) menor valor. Este é o caso da amostra Eu-Thz(MW) a eficiência foi de $\eta= 4\%$ Para a amostra Eu-Thz(gel) que apresenta uma contribuição menor na taxa não-radiativa, a eficiência quântica de $\eta= 10\%$ foi um pouco maior.

Figura 51: Tempo de vida da amostra Eu-Thz(Gel).



Fonte: Autor.

Figura 52: Curva de decaimento do estado excitado, 5D_0 do íon Eu^{3+} da amostra Eu-Thz(MW)



Fonte: Autor

Tabela 15: Valores para tempo de vida, taxas radiativas e não-radiativas e eficiências quântica.

Amostra	τ (ms)	$A_{\text{rad}}(\text{s}^{-1})$	$A_{\text{nrad}}(\text{s}^{-1})$	η (%)
Eu-Thz(MW)	0,158	238	5944	4%
Eu-Thz(Gel)	0,204	350	3318	10%

Fonte: Autor.

A amostra Eu-Thz(Gel) apresentou um parâmetro de intensidade $\Omega_2=6,8 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$, valor muito próximo ao obtido $\Omega_2=6,3 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ para a amostra Eu-Thz(MW). Isto indica que ambas amostras, provavelmente estão circundadas pelo mesmo ambiente químico, pois qualquer mudança significativa alteraria o valor do parâmetro Ω_2 , que é bastante sensível às mudanças deste ambiente. Por outro lado, o parâmetro Ω_4 para a amostra Eu-Thz(Gel) foi de $9,9 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ enquanto para a amostra Eu-Thz(MW) o valor obtido foi de $7,9 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$. Estes valores foram maiores, por exemplo, do que apresentado por (RODRIGUES et al., 2008), que obtiveram valores de $\Omega_2=4,32 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ e $1,51 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$. Isto está relacionado com o grau de covalência da primeira esfera de coordenação do íon lantanídeo. Entretanto, os valores de tempo de vida $\tau=0,6 \text{ ms}$ e eficiência quântica foram maiores do que os obtidos para Eu-

Thz(Gel) e Eu-Thz (MW), $\tau=0,234$, $\tau=0,158$ e $\eta=12,7$ respectivamente. Estas diferenças se devem ao fato da estrutura apresentada por (RODRIGUES et al., 2008) apresentar menos moléculas de água na primeira esfera de coordenação de Eu^{3+} . Para a estrutura Eu-Thz(Gel), em um sítio de Eu^{3+} encontram-se três água de coordenação e no outro sítio cinco águas de coordenação, além de quatro moléculas de água de cristalização.

Tabela 16: Parâmetros de intensidade experimentais

Amostra	$\Omega_2 (10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_4 (10^{-20} \text{ cm}^2)$
Eu-Thz(MW)	6,3	7,9
Eu-Thz(Gel)	6,8	9,9

Fonte: Autor.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

- O ligante ácido orgânico tiazolo[5,4-d]tiazol-2,5-dicarboxílico foi sintetizado segundo um método conhecido na literatura, sua estrutura foi confirmada por espectroscopia de IV e RMN- ^{13}C e análise elementar.
- O polímeros de coordenação unidimensional contendo cobre e o ligante orgânico Thz^{2-} foi reproduzido através da síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas.
- As redes de coordenação bidimensionais, uma contendo cério e o ligante Thz^{2-} e a outra rede contendo európio e o mesmo ligante foram obtidas pela técnica de cristalização em gelatina. Através da técnica DRX-P ficou constatada a que as redes são isoestruturais.
- Compostos híbridos de coordenação de Thz^{2-} e lantanídeos (La, Ce, Eu e Lu) foram obtidos através de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas. O DRX-P das amostras apresentou picos de difração mostrando que os materiais recuperados na forma de pó são policristalinos.
- Os espectros de emissão e excitação foram obtidos para as amostras de Eu^{3+} obtidas em micro-ondas e em gelatina. Ambas apresentaram as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0-4}$ características para compostos de coordenação do európio. Entretanto as amostras apresentaram uma baixa eficiência quântica de 4% para a amostra Eu-Thz(MW) e 10% Eu-Thz(Gel) devido à presença de várias moléculas de água na rede.
- A síntese do ligante Thz^{2-} segundo a referência citada nos procedimentos experimentais apresenta baixo rendimento de 15%. A otimização desta síntese é necessária para diminuição do desperdício de reagentes, em especial a ditioamida, que possui preço alto no mercado.
- Estudos das propriedades da RC de cério obtida em gel e futuras redes que venham a ser sintetizadas. Enfatizar o estudo da cintilação nestas redes contendo Cério e outras que por ventura apresente estas características.
- Extensão dimensional das redes obtidas utilizando coligantes conhecidos como fosfonatos, carboxilatos e anéis heterocíclicos.

-Síntese de novas redes contendo o ligante Thz^{2-} e outros metais não explorados, como os demais lantanídeos e os metais de transição do 4º ao 6º período da tabela periódica.

Referências

- ANWAR, J.; ZAHN, D. Uncovering molecular processes in crystal nucleation and growth by using molecular simulation. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 50, n. 9, p. 1996–2013, 2011.
- APREA, A. et al. Thiazolo[5,4-d]thiazole-2,5-dicarboxylic acid, C₆H₂N₂O₄S₂, and its coordination polymers. **Solid State Sciences**, v. 12, n. 5, p. 795–802, 2010.
- ATKINS, P. et al. **Inorganic Chemistry**. 5a. ed. [s.l.] Oxford University Press, 2010.
- BEEBY, A. et al. Non-radiative deactivation of the excited states of europium, terbium and ytterbium complexes by proximate energy-matched OH, NH and CH oscillators: an improved luminescence method for establishing solution hydration states. **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2**, v. 2, n. 3, p. 493–504, 1999.
- BHARTI, S. K. et al. Synthesis, anti-bacterial and anti-fungal activities of some novel Schiff bases containing 2,4-disubstituted thiazole ring. **European Journal of Medicinal Chemistry**, v. 45, n. 2, p. 651–660, 2010.
- BINNEMANS, K. 1Lanthanide-based luminescent hybrid materials. **Chemical reviews**, v. 109, p. 4283–4374, 2009.
- CARLOS, LUIS D., DE MELLO DONEGÁ, C., ALBURQUERQUE, R. Q., ALVES JR, S, MENEZES, J. F. S., MALTA, O. L. Molecular Physics : An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics The infra-red spectrum of water. n. May 2013, p. 37–41, 2006.
- CHAYEN, N. E.; SARIDAKIS, E. Protein crystallization for genomics: Towards high-throughput optimization techniques. **Acta Crystallographica Section D: Biological Crystallography**, v. 58, n. 6 II, p. 921–927, 2002.
- CHEETHAM, A. K.; RAO, C. N. R.; FELLER, R. K. Structural diversity and chemical trends in hybrid inorganic?organic framework materials. **Chemical Communications**, n. 46, p. 4780, 2006.
- CIRIC, J. Synthetic zeolites: growth of larger single crystals. **Science (New York, N.Y.)**, v. 155, n. 3763, p. 689, 1967.
- CONSTABLE, E. C.; HOUSECROFT, C. E. Coordination chemistry: the scientific legacy of Alfred Werner. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 4, p. 1429–1439, 2013.
- COTTON, A. F.; WILKINSON, G. **Advanced Inorganic Chemistry**. third edit ed. [s.l.] Interscience Publishers, 1972.
- CULLITY, B.; STOCK, S. **Elements of X-ray Diffraction**. 3^a. ed. New Jersey: Prentice Hall, 2001.
- DE SÁ, G. F. et al. **Spectroscopic Properties and Design of Highly Luminescent Lanthanide Coordination Complexes**. [s.l.: s.n.]. v. 196

DEACON, G. B. RELATIONSHIPS BETWEEN THE CARBON-OXYGEN STRETCHING FREQUENCIES OF CARBOXYLATO COMPLEXES AND THE TYPE OF CARBOXYLATE COORDINATION. **Coord. Chem. Rev.**, v. 33, p. 227–250, 1980.

FALCÃO, E. H. L. et al. Hybrid organic-inorganic framework structures: Influence of cation size on metal-oxygen-metal connectivity in the alkaline earth thiazolothiazolecarboxylates. **Inorganic Chemistry**, v. 47, n. 18, p. 8336–8342, 2008.

FARHA, O. K. et al. Metal-organic framework materials with ultrahigh surface areas: Is the sky the limit? **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 36, p. 15016–15021, 2012.

GIRAUD, M. et al. Dithiazolylethene-based molecular switches for nonlinear optical properties and fluorescence: synthesis, crystal structure and ligating properties. **Journal of Materials Chemistry**, v. 17, n. 41, p. 4414–4425, 2007.

GRUNER GROUP. **liesegang Rings**. Disponível em: <http://bigbro.biophys.cornell.edu/~toombes/Science_Education/Liesegang_Rings.pdf>.

HENISCH, H. K.; DENNIS, J. Crystal growth. **Materials Research**, v. 26, p. 493–500, 1965.

HONG, J. **Judd-Offelt Parametes**. Disponível em: <<http://dspace.wul.waseda.ac.jp>>.

HONG, K.; BAK, W.; CHUN, H. Unique coordination-based heterometallic approach for the stoichiometric inclusion of high-valent metal ions in a porous metal-organic framework. **Inorganic Chemistry**, v. 52, n. 10, p. 5645–5647, 2013.

HUHEEY, J. **Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity**. 2^a Edição ed. [s.l.] Harper International Edition, 1978.

HUMPHREYS-OWEN, S. Crystal Growth From Solution. **Proceedings of the Royal Society A**, v. 197, n. 1049, p. 1–25, 1949.

HUSSEIN, B. H. M. et al. A novel anti-tumor agent, Ln(III) 2-thioacetate benzothiazole induces anti-angiogenic effect and cell death in cancer cell lines. **European Journal of Medicinal Chemistry**, v. 51, p. 99–109, 2012.

JOHNSON, J. R.; ROTENBERG, D. H.; KETCHAM, R. Thiazolothiazoles. The Parent Heterocycle and Its Carboxylic and Amino Derivatives. **Journal of the American Chemical Society**, v. 92, n. 13, p. 4046–4050, 1970.

JØRGENSEN, K.; JUDD, B. R. Hypersensitive pseudoquadrupole transitions in lanthanides Chr. **Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics**, v. 8, n. 3, p. 281–290, 1964.

KASHYAP, S. J. et al. Thiazoles: Having diverse biological activities. **Medicinal Chemistry Research**, v. 21, n. 8, p. 2123–2132, 2012.

KIRILLOV, A. M. Hexamethylenetetramine: An old new building block for design of coordination polymers. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 255, n. 15-16, p. 1603–1622, 2011.

- LETHBRIDGE, U. OF. **Specstrocopy**. Disponível em: <[http://classes.uleth.ca/200403/chem3820a/3820 lecture chapter_6_part2_2004.pdf](http://classes.uleth.ca/200403/chem3820a/3820%20lecture%20chapter_6_part2_2004.pdf)>.
- LETHBRIDGE, Z. A. D. et al. Methods for the synthesis of large crystals of silicate zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 79, n. 1-3, p. 339–352, 2005.
- LI, X.-W. et al. [μ_3 - *cis* - *N*-(2-Aminoethyl)-*N'*-(2-carboxylatophenyl)oxamidato(3-)]bis(2,2'-diamino-4,4'-bi-1,3-thiazole)tetracopper(II) bis(2,4,6-trinitrophenolate). **Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications**, v. 66, n. 8, p. m218–m221, 2010.
- LUO, W.; LIAO, J.; CHEN, X. Determination of Judd – Ofelt intensity parameters from the excitation spectra for rare-earth doped luminescent materials. p. 3276–3282, 2010.
- MARTINEZ, C. R.; IVERSON, B. L. Rethinking the term “pi-stacking”. **Chemical Science**, v. 3, n. 7, p. 2191, 2012.
- O. M. YAGHI , CHARLES E. DAVIS , GUANGMING LI, AND H. L. Selective Guest Binding by Tailored Channels in a 3-D Porous Zinc(II)–Benzenetricarboxylate Network. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 119, n. 12, p. 2861–2868, 1997.
- OAKI, Y.; IMAI, H. Experimental Demonstration for the Morphological 2003. **Growth (Lakeland)**, p. 1–6, 2003.
- OEHLER, J. H. Hydrothermal crystallization of silica gel. **Geological Society of America Bulletin**, v. 87, n. 60808, p. 1143–1152, 1976.
- PEACOCK, R. D. The Intensities of Lanthanide f - f T r a n s i t i o n s. **Structure and Bonding**, v. 22, p. 83–122, 1975.
- PETIT, C.; BANDOSZ, T. J. Exploring the coordination chemistry of MOF–graphite oxide composites and their applications as adsorbents. **Dalton Transactions**, v. 41, n. 14, p. 4027, 2012.
- QI, Y. et al. Hydrothermal Synthesis of Metal-Organic Frameworks Based on Aromatic Polycarboxylate and Flexible Bis (imidazole) Ligands. **Crystal Growth & Design**, v. 8, n. 2, p. 606–611, 2008.
- RARE DISEASES. **Berylliosis**. Disponível em: <<https://www.rarediseases.org/rare-disease-information/rare-iseases/byID/481/viewAbstract>>.
- RODRIGUES, M. et al. Theoretical and experimental studies of the photoluminescent properties of the coordination polymer [Eu(DPA)(HDPA)(H₂O)₂].4H₂O. **The journal of physical chemistry. B**, v. 112, n. 14, p. 4204–4212, 2008.
- ROSI, N. L. Hydrogen Storage in Microporous Metal-Organic Frameworks. **Science**, v. 300, n. 5622, p. 1127–1129, 2003.
- VEKILOV, P. G. Nucleation of crystals in solution. **AIP Conference Proceedings**, v. 1270, p. 60–77, 2010.
- WALTER BORCHARDT-OTT. **Crystallography**. p. 55-89.

WEISSBUCH, I.; LAHAV, M.; LEISEROWITZ, L. Understanding of Crystal Nucleation, Monitoring, and Understanding of Crystal Nucleation. **Crystal Growth & Design**, v. 3, n. 2, p. 125–150, 2003.

WERTS, M. H. V.; JUKES, R. T. F.; VERHOEVEN, J. W. The emission spectrum and the radiative lifetime of Eu^{3+} in luminescent lanthanide complexes. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 4, n. 9, p. 1542–1548, 2002.

YI, P.; RUTLEDGE, G. C. Molecular origins of homogeneous crystal nucleation. **Annual review of chemical and biomolecular engineering**, v. 3, n. February, p. 157–182, 2012.

ZHOU, X.-H. et al. A flexible $\text{Eu}(\text{III})$ -based metal-organic framework: turn-off luminescent sensor for the detection of $\text{Fe}(\text{III})$ and picric acid. **Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)**, v. 42, n. 34, p. 12403–9, 2013.