



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

RODOLFO FERNANDES PEREIRA CLEMENTINO

**Polímeros de coordenação contendo tiazolo[5,4-*d*]tiazol-2,5-
dicarboxilato e íons lantanídeos: estrutura, luminescência e
propriedades magnéticas**

Recife

2018

RODOLFO FERNANDES PEREIRA CLEMENTINO

Polímeros de coordenação contendo tiazolo[5,4-d]tiazol-2,5-dicarboxilato e íons lantanídeos: estrutura, luminescência e propriedades magnéticas

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Ciência de Materiais.

Área de concentração: Materiais não metálicos

Orientador: Prof. Eduardo Henrique Lago Falcão

Co-Orientador: Prof. Severino Alves Júnior

Recife

2018

Catálogo na fonte
Bibliotecária Mariana de Souza Alves CRB4-2105

C626p Clementino, Rodolfo Fernandes Pereira

Polímeros de coordenação contendo tiazolo[5,4-d]tiazol-2,5-dicarboxilato e íons lantanídeos: estrutura, luminescência e propriedades magnéticas / Rodolfo Fernandes Pereira Clementino. – 2018.

106f.: il., fig., tab.

Orientador: Eduardo Henrique Lago Falcão.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN, Ciência de Materiais, Recife, 2018.

Inclui referências.

1. Materiais não metálicos. 2. Tiazolo[5,4-d]tiazol-dicarboxilato. 3. Polímeros de coordenação. 4. Luminescência. I. Falcão, Eduardo Henrique Lago. (orientador) II. Título.

620.19

CDD (22. ed.)

UFPE-CCEN 2020-210

RODOLFO FERNANDES PEREIRA CLEMENTINO

Polímeros de coordenação contendo tiazolo[5,4-*d*]tiazol-2,5-dicarboxilato e íons lantanídeos: estrutura, luminescência e propriedades magnéticas

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciência de Materiais.

Aprovada em: 11/09/2018.

BANCA EXAMINADORA

Prof^o. Eduardo Henrique Lago Falcão (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o. Edilson Lucena Falcão Filho (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o. Oscar Manoel Loureiro Malta (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Joanna Elzbieta Kulesza (Examinadora Externa)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Célia Machado Ronconi (Examinadora Externa)
Universidade Federal Fluminense

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Eduardo pela orientação neste período do doutorado
Ao Prof. Severino A. Júnior pela co-orientação
À Profa. Janaína V. dos Anjos (DQF/UFPE) por ceder espaço no laboratório
Ao Prof. Fernando L. A. Machado (DF/UFPE) pela colaboração em magnetismo
À Profa. Ivani Malvestiti (DQF/UFPE) pelas discussões
À Profa. Cláudia C. Gatto (IQ/UnB) pelas medidas de DRX e pelas discussões
Ao Prof. Celso P. de Melo (DF/UFPE) pelas medidas de espectroscopia
À Dra. Winnie Brandão (DF/UFPE) pelas medidas de espectroscopia em UV-VIS
Ao Dr Leônis da Luz (DQF/UFPE) pelas medidas de luminescência e discussões
Ao Dr.Danilo Ratkovski (DF/UFPE) colaboração na parte de magnetismo
Ao MSc.Otávio Marques (PPGMTR/UFPE) colaboração na parte de magnetismo
Aos colegas de grupo de pesquisa do Prof. Eduardo
Aos colegas de grupo de pesquisa da Profa. Janaína
Aos colegas do BSTR (DQF/UFPE)
Ao Dr.Rodrigo Viana (PPGMTR/UFPE) pelas medidas e discussões
Ao MSc. Arthur dos Santos (DQF/UFPE) pelas discussões
Ao Dr. Renato Silva (DF/UFPE) pelas medidas de óptica
Aos técnicos da Central Analítica do DQF/UFPE
Ao CETENE, em especial Gian Duarte pelas medidas de DRX
Aos colegas do Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais

RESUMO

Neste trabalho foram sintetizados quatro novos polímeros (PCs) de coordenação contendo o ligante tiazolo[5,4-d]tiazol-dicarboxilato (Thz^{2-}) e os íons neodímio (Nd^{3+}), samário (Sm^{3+}), európio (Eu^{3+}) ou gadolínio (Gd^{3+}). Além de novas estruturas, misturas em diferentes proporções de íons $\text{La}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ para o estudo de ocupação dos sítios metálicos. Para isto, métodos de cristalização aberta e cristalização em gel foram usados na síntese. Além destes PCs, dois polímeros previamente reportados, contendo o mesmo ligante e os íons lantânio (La^{3+}) e cério (Ce^{3+}) foram sintetizados. Estes seis PCs cristalizaram no grupo espacial P-1 com dimensionalidade 2-D. Medidas de difração de raios-X de pó confirmaram a isoestruturalidade entre os PCs obtidos. Outras técnicas como espectroscopia no infravermelho e análise termogravimétrica foram utilizadas para caracterizar as estruturas. As propriedades de luminescência para os PCs contendo Nd^{3+} , Sm^{3+} e Eu^{3+} foram estudadas, através dos espectros de excitação e emissão. As transições característica foram observadas para os respectivos metais. A espectroscopia de reflexão difusa na faixa entre o ultravioleta e o visível foi realizada para os mesmos PCs e os valores de *band gap* foram estimados. Além destas, a magnetometria foi realizada os comportamentos ferromagnéticos e paramagnéticos foram observados. Outro viés explorado neste trabalho foi obter misturas de íons lantanídeos $\text{La}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ e o ligante Thz^{2-} . Para estes materiais, o estudo espectroscópico foi feito no intuito de observar uma possível existência da preferência de ocupação dos sítios metálicos ao longo dos PCs por parte dos íons lantanídeos, utilizando-se o íon Eu^{3+} como sonda estrutural para este fim. Para isso, a luminescência deste íon foi estudada nestes sistemas. Não foi possível concluir de forma precisa se há alguma preferência de ocupação de acordo com as técnicas realizadas. Por último, o método de síntese solvotermal foi utilizado na busca por novas fases de PCs contendo o Thz^{2-} e íons lantanídeos. Vários parâmetros foram testados, mas apenas um composto contendo o íon Eu^{3+} foi sintetizado. Este composto apresentou cristais de facetas bem definidas e coloração rósea. Estes foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho, difratometria de raios-X e luminescência. De acordo com as análises este composto apresenta uma estrutura diferente das fases obtidas pelo método em gel.

Palavras-chave: Tiazolo[5,4-d]tiazol-dicarboxilato. Polímeros de coordenação. Luminescência. Magnetometria.

ABSTRACT

In this work, four novel coordination polymers (CPs) bearing the ligand thiazolo[5,4-d]thiazol-dicarboxylate (Thz^{2-}) and neodymium(Nd^{3+}), samarium (Sm^{3+}), europium (Eu^{3+}) and gadolinium (Gd^{3+}) were synthesized, through the open crystallization and gel crystallization methods. In addition to that, two coordination polymers containing the same ligand and the lanthanum (La^{3+}) and cerium (Ce^{3+}) ions, previously reported, were synthesized. These PCs presented a P-1 space group and a 2-D dimensionality. The powder xrd measurements revealed an isostructural network among the CPs obtained. Other techniques such as infrared spectroscopy and thermal analysis were used to characterize the structures. The luminescent properties of the CPs containing Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} were studied, through the excitation and emission spectrum. The UV-Vis spectroscopy was performed studied for these same CPs and the *band gap* values were calculated. Then, the magnetometry were performed to determine the magnetic behavior and the type of magnetism of the CPs obtained. The anti, ferro e paramagnetic behaviors were observed. Another bias was explored in this work, the obtainment of isostructural CPs containing mixtures of lanthanide ions La^{3+} and Eu^{3+} , Gd^{3+} and Eu^{3+} and the thz^{2-} ligand. For these materials, the spectroscopy study was made to observe if there was an occupancy preference of the metallic sites along of the CPs by part of the lanthanide ions, using the Eu^{3+} ion as a structural probe. For this, the luminescence was studied in these systems. The characteristics transitions were compared with the CPs containing only the Eu^{3+} ion. It was not possible conclude with accurate way if there was an occupancy preference. Lastly, the solvothermal method of synthesis was used to look for new phases of CPS containing the same ligand and lanthanide ions. Several parameters were tested, but only one compound containing the Eu^{3+} ion was synthesized. It presented crystals with well-defined faces and a pink color. The characterization was made by FTIR spectroscopy, powder xrd and luminescence. A new phase was obtained compared with the phase observed previously.

Keywords: Thiazolo[5,4-d]thiazole-dicarboxilate. Coordination polymer. Luminescence. Magnetometry.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1- Representação de alguns exemplos de modos de coordenação assumidos pelo carboxilato. 19
- Figura 2- Representação do ligante (4-bpmd) se coordenando ao íon Ag^+ para formar um PC 1-D helicoidal para detecção do íon Fe^{3+} . 20
- Figura 3- Rede de coordenação heterometálica contendo o ligante piridina-2,3-dicarboxilato e os metais Co^{2+} e Dy^{3+} . 21
- Figura 4- Polímero de coordenação 3-D cúbico contendo N,N'-di(4-piridil)-1,4,5,8-naftaleno diimida e SF_6 ligados ao Zn^{2+} (esquerda). Espectros de emissão da amostra irradiada (direita). 22
- Figura 5- Abstração de *clusters* metálicos e ligantes por figuras geométricas para representação topológicas dos polímeros de coordenação. A abstração também pode ser feita pelos centroides dos ligantes e dos *clusters*. 24
- Figura 6- Imagens de MET das partículas de MIL-101(Cr) com tamanho médio de 19 nm (a), 25 nm (b), 28 nm (c), 36 nm (d), 50 nm (e) e 73 nm (f). 25
- Figura 7- Uso dos poros das MOFs como *templates* para o preparo de nanopartículas de Pd. Figura (a) imagens de microscopia e (b) distribuição do tamanho das nanopartículas. 26
- Figura 8- Imagens de MEV a, b, c e a-1 b-1, c-1 mostram os cristais das ZIFs-8 e dos carbonos. As imagens de TEM a-2, b-2, c-2 mostram que os carbonos têm morfologia do precursor conservada. 27
- Figura 9- Ligantes usados na síntese de PCs contendo o grupo tiazol e outros grupos funcionais orgânicos. 28
- Figura 10- Estrutura cristalina 2-D do polímero de coordenação contendo o centro rígido tiazolo[5,4-d]tiazol com área superficial $417 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 29
- Figura 11- Representação do ligante tiazolo[5,4-d]tiazol-dicarboxilato (Thz^{2-}). 30
- Figura 12- Exemplos de modos de coordenação para a molécula Thz^{2-} . quelado (a,b), ponte-bidentado syn-syn (c), syn_anti (d), anti-anti (e); ponte mono-atômica (f), ponte adicional (g), monodentado (h) modo quelado e ponte (i). 31
- Figura 13- Molécula de cristal líquido contendo em seu centro o anel ttz. 32
- Figura 14- Polímero de coordenação 3-D contendo o ligante Thz^{2-} e íons Ag^+ . 32
- Figura 15- Níveis energéticos do íon Eu^{3+} e as consequentes quebras destes níveis. 35

- Figura 16- Efeito antena esboçado a partir do diagrama de Jablonski. As siglas 37
representam os seguintes mecanismos: absorção (Abs), fluorescência (Flu),
transferência de energia não-radiativa (NR), cruzamento intersistemas (SIC),
transferência de energia (TE), transferência de energia inversa (TEI),
Fosforescência (Fos), luminescência (L).
- Figura 17- Representação da estrutura cristalográfica em elipsoides térmicos com 50% 38
de probabilidade do polímero 1-D $[\text{Nd}_2\text{Cl}_6(\text{dpe})_2(\text{thz})_4]\cdot\text{dpe}$ (esquerda).
Espectros dos polímeros obtidos na região do infravermelho próximo.
- Figura 18- Figura 18: Variação da intensidade com a adição de íon Eu^{3+} ao PC contendo 40
o ligante 1,3,5-benzenodicarbolixalo e os íons La^{3+} e Eu^{3+} . A adição de 1%
mostrou o valor mais intenso.
- Figura 19- Diagrama de cores dos PCs contendo mistura de íons lantanídeos. 41
- Figura 20- Influência dos campos cristalinos cúbicos e ortorrômbicos sobre o estado 45
fundamental $^6\text{H}_{5/2}$ do íon Sm^{3+} .
- Figura 21- Curva do inverso da suscetibilidade ($1/\chi$) em função da temperatura, para um 46
material com comportamento diamagnético (esquerda). Momentos se opõem
ao campo magnético aplicado (H).
- Figura 22- Curva do inverso da suscetibilidade ($1/\chi$) em função da temperatura, para um 47
material com comportamento paramagnético (esquerda). Momentos se
alinham ao campo magnético aplicado (H).
- Figura 23- Curva do inverso da suscetibilidade ($1/\chi$) em função da temperatura, para um 48
material com comportamento ferromagnético (esquerda). Momentos se
alinham naturalmente na ausência do campo aplicado (H).
- Figura 24- Curva do inverso da suscetibilidade ($1/\chi$) em função da temperatura, para um 48
material com comportamento ferrimagnético (esquerda). Momentos se
alinham antiparalelamente na ausência do campo aplicado (H), o material
apresenta magnetização resultante.
- Figura 25- Curva do inverso da suscetibilidade ($1/\chi$) em função da temperatura, para um 49
material com comportamento antiferromagnético (esquerda). Momentos se
alinham antiparalelamente na ausência do campo aplicado (H), e o material
não apresenta magnetização resultante
- Figura 26- Interação $\text{Ce}\cdots\text{Ce}$ do polímero de coordenação a uma distância de 6,28 Å 50
(esquerda). Curvas $1/\chi_m$ versus T e χ_{mT} versus T (direita).

Figura 27- Reações da síntese do ligante H ₂ Thz e do sal Na ₂ Thz.	52
Figura 28- Representação dos métodos de cristalização: (a) cristalização aberta e (b) cristalização em gel.	54
Figura 29- Sistema bifásico de cristalização gelatina/solução em um frasco de penicilina.	55
Figura 30- Autoclave utilizada como meio reacional solvotérmico.	56
Figura 31- Ligante tiazolo[5,4-d]tiazol-2,5-dicarboxilato e os modos de coordenação presentes na estrutura: modo quelado: (esquerda) e modo monodentado (direita).	61
Figura 32- Rede 2-D do polímero [Ln ₂ (Thz) ₃ .8H ₂ O].4H ₂ O (Ln = La ³⁺ , Ce ³⁺ , Eu ³⁺ , Gd ³⁺) observado na direção [001].	62
Figura 33- Perspectiva da representação 2-D do PC [Ce ₂ (Thz) ₃ .8H ₂ O].4H ₂ O ao longo da direção [101].	62
Figura 34- DRX de pó dos PCs obtidos pelo método b de cristalização em gel e o padrão simulado a partir de DRX de monocristal do PC 1a-La .	63
Figura 35- Espectro no infravermelho das amostras obtidas pelo método b de cristalização, o ligante H ₂ Thz o sal do ligante Na ₂ Thz.	64
Figura 36- Curvas de TGA das amostras obtidas pelo método b de cristalização.	65
Figura 37- Espectro de excitação do sal Na ₂ Thz com máximo de emissão em 445 nm.	66
Figura 38- Espectro de emissão do sal Na ₂ Thz com máximo em 444 nm.	66
Figura 39- Espectro de excitação do PC 5b com máximo de emissão em 616 nm.	67
Figura 40- Espectro de emissão do PC 5b com máximo de excitação em 350 nm.	68
Figura 41- Tempo de vida com ajuste monoexponencial do PC 5b monitorado na transição ⁵ D ₀ → ⁷ F ₂ .	68
Figura 42- Espectro de excitação do PC 3b com máximo de emissão em 1064 nm.	69
Figura 43- Espectro de emissão na faixa do uv-vis do PC 3b com máximo de excitação em 394 nm. As setas indicam as regiões de reabsorção.	70
Figura 44- Espectro de emissão do PC 3b com excitação em 394 nm.	71
Figura 45- Espectro de excitação do PC 4b com máximo de emissão em 643 nm.	72
Figura 46- Espectro de emissão do PC 3b com máximo de excitação em 350 nm.	72
Figura 47- Espectro de absorção no UV-Vis dos PCs 3b , 4b e 5b .	73
Figura 48- Espectro de absorção ampliado da amostra 3b e as atribuições das transições eletrônicas	74

Figura 49- Espectro de reflectância difusa no estado sólido na região do UV-Vis dos PCs 3b, 4b e 5b.	75
Figura 50- Gráfico de $\chi_m T$ vs. T para os compostos 2b , 3b , 4b , 5b e 6b a 1 kOe sob <i>field cooling</i> .	76
Figura 51- Suscetibilidade DC para o PC 2b em função da temperatura e ajuste da equação de Curie-Weiss (curva vermelha).	77
Figura 52- Suscetibilidade DC para o PC 3b em função da temperatura e ajuste da equação de Curie-Weiss (curva vermelha).	78
Figura 53- Suscetibilidade DC para o PC 5b em função da temperatura.	79
Figura 54- Suscetibilidade do DC para o PC 4b em função da temperatura e ajuste da equação de Curie-Weiss (curva vermelha).	80
Figura 55- Suscetibilidade do PC 6b em função da temperatura e ajuste da equação de Curie-Weiss (curva vermelha).	81
Figura 56- Difrátogramas das soluções sólidas $[(La_{1-x}Eu_x)_2(Thz)_3 \cdot 8H_2O] \cdot 4H_2O$ ($x=0,25; 0,50; 0,75; 1,00$) em relação ao padrão simulado da rede $[La_2(Thz)_3 \cdot 8H_2O] \cdot 4H_2O$.	83
Figura 57- Espectro de excitação monitorado em 615 nm com o comprimento de onda máximo em 350 nm.	84
Figura 58- Espectro de emissão com excitação em 350 nm das misturas em comparação com a amostra 5b.	85
Figura 59- Transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do espectro de emissão de todas as misturas em comparação com a amostra 5b .	87
Figura 60- Tempos de vida da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ dos PCs contendo diferentes misturas de lantanídeos e a da amostra 5b .	88
Figura 61- Microscopia óptica dos cristais róseos obtidos da amostra Eu-Thz-HT	89
Figura 62- Microscopia óptica do cristal em maior magnificação.	89
Figura 63- Espectros no IV do ligante H ₂ Thz e do composto Eu-Thz-HT.	90
Figura 64- Difrátograma dos composto Eu-Thz-HT e do polímero de coordenação 3b .	91
Figura 65- Espectro de excitação com máximo em 611 nm.	92
Figura 66- Espectro de emissão do Eu ³⁺ excitado em 336 nm.	93
Figura 67- Tempos de vida da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ da amostra Eu-Thz-HT. Ajuste da curva para uma exponencial (acima) e duas exponenciais para a amostra (abaixo).	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-Íons lantanídeos livres	44
Tabela 2- Massa dos sais dos íons La^{3+} ou Gd^{3+} e Eu^{3+} adicionados nas amostras.	55
Tabela 3- Dados de difração de raios-X de monocristal e parâmetros de refinamento para os compostos 1a, 2b, 5a e 6a.	60
Tabela 4- Valores de $\chi_m T$ obtidos para os CPs deste trabalho e alguns valores da literatura	82

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

4-bmpn	N,N'-bis(4-piridilmetil)diftalico diimida
cu	<i>primitive cubic packing</i>
dpe	1,2-di(4-piridil)etileno
DRX	difração de raios-X
FTIR	espectroscopia no infravermelho
MET	microscopia de eletrônica de transmissão
MEV	microscopia eletrônica de varredura
MOF	metal-organic framework
Nbo	niobium oxide
PC	polímero de coordenação
RCSR	<i>Reticular Chemistry Structural Resource</i>
ssa	<i>square+square</i>
SBU -	<i>secondary building units</i>
tbo	<i>twisted boracite</i>
TGA -	análise termogravimétrica
Thz ²⁻	tiazolo[5,4-d]tiazol-dicarboxilato
ttz	tiazolo[5,4-d]tiazol
tz	tiazol
tzc ²⁻	tiazol-5-carboxilato
UV-Vis	espectroscopia no ultravioleta-visível

SUMÁRIO

1	MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS.....	16
1.1	Objetivos específicos.....	16
1.2	Objetivos específicos.....	16
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	18
2.1	Polímeros de coordenação.....	18
2.1.1	Polímeros de coordenação 1-D.....	19
2.1.2	Polímeros de coordenação 2-D.....	20
2.1.3	Polímeros de coordenação 3-D.....	21
2.2	Topologia dos polímeros de coordenação.....	22
2.3	Aplicações dos polímeros de coordenação no preparo de materiais.....	24
2.4	Polímeros de coordenação contendo o anel tiazol.....	28
2.5	Ligante tiazolo[5,4-d]tiazol-dicarboxilato.....	30
2.6	Íons lantanídeos.....	33
2.6.1	Níveis energéticos dos íons lantanídeos.....	33
2.6.2	Termos espectroscópicos.....	35
2.6.3	Mecanismos de sensibilização e efeito antena.....	36
2.6.4	Propriedades luminescentes dos polímeros de coordenação.....	38
2.6.5	Magnetismo dos íons lantanídeos livres.....	41
2.6.6	Influência do campo cristalino nas propriedades magnéticas.....	44
2.6.7	Tipos de magnetismo.....	45
2.6.8	Diamagnetismo.....	45
2.6.9	Paramagnetismo.....	46
2.6.10	Ferromagnetismo.....	47
2.6.11	Ferrimagnetismo.....	48
2.6.12	Antiferromagnetismo.....	49
2.6.13	Propriedades magnéticas dos Polímeros de coordenação.....	49
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	51
3.1	Síntese do ligante ácido tiazolo[5,4-d]tiazol-dicarboxílico (H₂Thz).....	51
3.2	Síntese do ligante tiazolo[5,4-d]tiazol-dicarboxilato de sódio (Na₂Thz)....	52
3.3	Síntese dos polímeros de coordenação [Ln₂(Thz)₃.8H₂O].4H₂O.....	52
3.3.1	Procedimento Experimental.....	52

3.3.1.1	<i>Cristalização aberta (método a)</i>	53
3.3.1.2	<i>Cristalização em gelatina (método b)</i>	53
3.4	Síntese dos polímeros de coordenação com misturas de lantanídeos	55
3.5	Síntese da segunda fase com Eu^{3+} e Thz^{2-}	56
3.6	Caracterização	56
3.6.1	Espectroscopia vibracional.....	56
3.6.2	Espectroscopia no UV-Vis por reflectância difusa.....	57
3.6.3	Difração de raios-X de monocristal.....	57
3.6.4	Difração de raios-X de pó.....	57
3.6.5	Análise termogravimétrica.....	57
3.6.6	Microscopia óptica.....	58
3.6.7	Espectroscopia de luminescência.....	58
3.6.8	Magnetometria.....	58
4	RESULTADOS	59
4.1	Polímeros de coordenação $\text{Ln}_2(\text{Thz})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	59
4.1.1	Difração de raios-X de monocristal.....	59
4.1.2	Difração de raios-X de pó.....	63
4.1.3	Espectroscopia no infravermelho.....	63
4.1.4	Análise Termogravimétrica.....	64
4.1.5	Luminescência.....	65
4.1.5.1	<i>Espectro de excitação e emissão do Na_2Thz</i>	65
4.1.5.2	<i>Espectro de excitação, emissão e tempo de vida do polímero 5b</i>	67
4.1.5.3	<i>Espectro de excitação, emissão 3b</i>	69
4.1.5.4	<i>Espectro de excitação, emissão 4b</i>	71
4.1.5.5	<i>Espectroscopia no UV-Vis e cálculo do band gap</i>	73
4.1.5.6	<i>Propriedades magnéticas</i>	75
4.2	Preferência de sítios de coordenação	82
4.2.1	Difração de raios-X de pó.....	83
4.2.2	Luminescência.....	84
4.2.2.1	<i>Espectro de excitação</i>	84
4.2.2.2	<i>Espectro de emissão</i>	85
4.2.2.3	<i>Tempo de vida</i>	87
4.3	Novo composto	88

4.3.1	Microscopia óptica.....	88
4.3.2	Espectroscopia no infravermelho.....	89
4.3.3	Difratometria de raios-X de pó.....	90
4.3.4	Luminescência.....	91
4.3.4.1	<i>Espectro de excitação</i>	91
4.3.4.2	<i>Espectro de emissão</i>	92
4.3.4.3	<i>Tempo de vida</i>	93
5	CONCLUSÕES	95
6	PERSPECTIVAS	97
	REFERÊNCIAS	98

1 MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS

Os polímeros de coordenação (PCs) e as *metal-organic frameworks* (MOFs) têm sido objeto de estudo de vários grupos de pesquisa de química inorgânica e de ciência de materiais. O interesse por esses materiais provém da versatilidade, no qual observam-se as propriedades da parte orgânica ou inorgânica de forma individual, ou através da sinergia entre estas duas partes. Neste trabalho a síntese e o estudo de algumas propriedades de alguns polímeros de coordenação foram explorados.

1.1 Objetivos gerais

Este trabalho visou a síntese de novos polímeros de coordenação contendo o ligante tiazolo[5,4-d]tiazol-dicarboxilato (Thz^{2-}) e íons lantanídeos, e o estudo de algumas de suas propriedades químicas e físicas.

1.2 Objetivos específicos

- Desenvolver protocolos para a síntese de polímeros de coordenação contendo íons lantanídeos e o ligante Thz^{2-} .
- Desenvolver protocolos para a síntese de polímeros de coordenação contendo íons lantanídeos e o ligante Thz^{2-} .
- Sintetizar polímeros de coordenação contendo misturas dos metais La^{3+} e Eu^{3+} para verificar uma possível preferência de ocupação de sítios metálicos distintos.
- Caracterizar os polímeros de coordenação por difração de raios-X (DRX) de monocristal e de pó, para a determinação estrutural e estudo cristalográfico.
- Caracterizar os polímeros de coordenação por espectroscopia no infravermelho e análise termogravimétrica.
- Estudar os espectros de emissão e excitação dos polímeros de coordenação, e determinar os tempos de vida de emissão.

- Estudar o uso do íon Eu^{3+} como sonda espectroscópica, para confirmar a preferência da ocupação de sítios metálicos.
- Estudar os espectros de UV-Vis por reflectância difusa para cálculo do *band gap* dos polímeros de coordenação.
- Estudar a magnetometria dos PCs para determinação da natureza magnética e medição de parâmetros através da magnetização.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

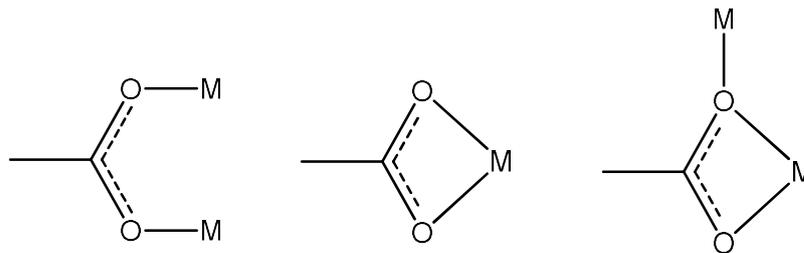
2.1 Polímeros de coordenação

Os polímeros de coordenação são materiais cristalinos que possuem uma parte estrutural orgânica e outra inorgânica. A parcela orgânica possui uma ou mais moléculas contendo grupos doadores de elétrons, conhecidas como ligantes. A parcela inorgânica pode ser homo ou heterometálica (ZHANG; CHENG, 2015), e pode assumir uma configuração estrutural contendo apenas um íon metálico coordenados pelos ligantes, ou um arranjo de íons metálicos (*cluster*). Dependendo da disposição espacial destas parcelas, o polímero pode apresentar dimensionalidades 1-D, 2-D ou 3-D.(ROBIN; FROMM, 2006) De acordo com as recomendações da IUPAC, polímeros de coordenação 2-D ou 3-D com poros em potencial podem ser classificados como *metal-organic frameworks* (MOFs) (BATTEN et al., 2013). A recomendação do uso do termo MOF se deve à atenção diferenciada que estes materiais têm recebido nas duas últimas décadas. Outra recomendação importante é atribuir o tipo de topologia da rede, quando possível. Este tópico será abordado mais à frente.

Este novo ponto de vista em relação a estes materiais periódicos, principalmente as estruturas porosas, criou perspectivas em relação à estrutura, propriedades e aplicações. Nos últimos anos, milhares de novos PCs foram reportados contendo diversas combinações de ligantes orgânicos e metais (FURUKAWA et al., 2013). A estrutura do ligante, em geral, inclui pelo menos dois grupos doadores de elétrons (base de Lewis), que permitiria a extensão dimensional. Alguns exemplos destes doadores de elétrons são o carboxilato, sulfonato, fosfato, piridina, tiazol etc. Os grupos doadores podem conter mais de dois pares de elétrons, como no caso do carboxilato. Dependendo da quantidade de átomos doadores e de pares eletrônicos, podem surgir os diferentes modos de coordenação (Figura 1). Entre estes sítios há separadores que podem ser rígidos, como o benzeno, ou flexíveis, como uma cadeia alifática de carbonos. A parte metálica, composta em geral por metais de transição ou lantanídeos, se comporta como sítio(s) receptor(es) de elétrons (ácido de Lewis). (DEACON, 1980). Uma das vantagens destes materiais é a versatilidade, que permite extensão e configuração com diferente geometria ao longo da periodicidade do material. Além dessa variedade dos doadores provindos do ligante, os metais podem apresentar uma variação em sua esfera de coordenação, podendo assim acomodar uma quantidade variável de ligantes, e prover diversas configurações geométricas. Este fator também pode influenciar na variedade estrutural dos PCs. As propriedades individuais de cada parte do PC, orgânica e inorgânica, podem aparecer de forma independente,

ou pode haver uma sinergia entre estas partes, gerando uma nova propriedade (WANG et al., 2007). O efeito antena, por exemplo, é um efeito que surge da transferência de energia do ligante para um íon lantanídeo, melhorando, na maioria das vezes, a eficiência da emissão (SANCHEZ; SHEA; KITAGAWA, 2011). Da literatura é conhecido que as moléculas orgânicas e os metais podem apresentar diferentes propriedades físicas, químicas e biológicas. Portanto, propriedades distintas podem ser combinadas, ajustadas, de modo a se produzir um material desejado. Algumas propriedades observadas são as fotofísicas (JASSAL et al., 2018), as magnéticas (SCALDINI et al., 2018), as elétricas (HUANG et al., 2018), as mecânicas (LI; HENKE; CHEETHAM, 2014), as estruturais (YIN et al., 2016), as bactericidas (COLINAS et al., 2018), dentre outras.

Figura 1- Representação de alguns exemplos de modos de coordenação assumidos pelo carboxilato.

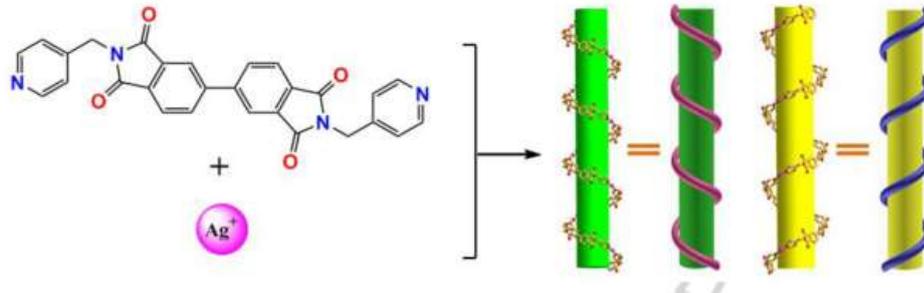


Fonte: O Autor, 2018.

2.1.1 Polímeros de coordenação 1-D

Os polímeros de coordenação unidimensionais são estruturas que estão conectadas ao longo de um único eixo imaginário, podendo ser esta disposição em uma linha reta, *zig-zag*, ou ainda apresentar *loops*. A estrutura supramolecular destes PCs apresenta uma grande compactação destas cadeias lineares. Este fator dificulta ou impede a aplicação destas estruturas para armazenamento ou intercalação de substâncias, uma vez que tipicamente não apresentam poros ou áreas superficiais elevadas. Cheng e colaboradores reportaram um PC 1-D de cadeias helicoidais (Figura 2), contendo o ligante N,N'-bis(4-piridilmetil)difalico diimida (4-bpmd) coordenado a íons Ag^+ . Este PC foi aplicado na detecção de Fe^{3+} em função da supressão da luminescência do material (CHENG et al., 2018).

Figura 2- Representação do ligante (4-bpmd) se coordenando ao íon Ag^+ para formar um PC 1-D helicoidal.

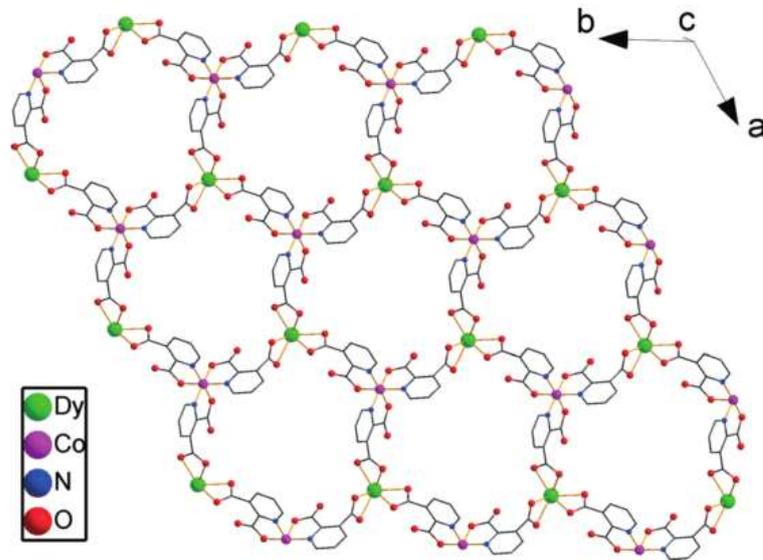


Fonte:(CHENG et al., 2018)

2.1.2 Polímeros de coordenação 2-D

Os polímeros de coordenação bidimensionais, ou redes de coordenação, apresentam seus componentes químicos conectados ao longo de um plano. Em alguns casos, estas estruturas podem exibir espaços vazios, permitindo a intercalação de espécies químicas entre as camadas de empilhamento dos planos (LI et al., 2015). Além disto, estas estruturas também podem apresentar poros com áreas superficiais que possibilitem aplicações em armazenamento de gás (YANG et al., 2018) ou como catalisador (MANI et al., 2018). De forma particular, a presença de poros em potencial nestes PCs permite a sua classificação como MOFs. Um exemplo de rede de coordenação foi reportado por Yang e colaboradores (YANG; SILVA; SHI, 2015). Neste caso, o ligante piridina-2,3-dicarboxilato reagiu com dois metais distintos para formar uma estrutura bimetalica (Figura 3). O íon de Co^{2+} foi combinado com Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} para formar quatro redes bimetalicas distintas. O PC contendo Dy^{3+} mostrou canais unidimensionais com diâmetro de 9,22 Å e um volume de acessibilidade para solvente de 344,8 Å³. Além disto, este mesmo material catalisou a formação de cianohidrinas a temperatura ambiente a partir de aldeídos.

Figura 3- Rede de coordenação heterometálica contendo o ligante piridina-2,3-dicarboxilato e os metais Co^{2+} e Dy^{3+} .

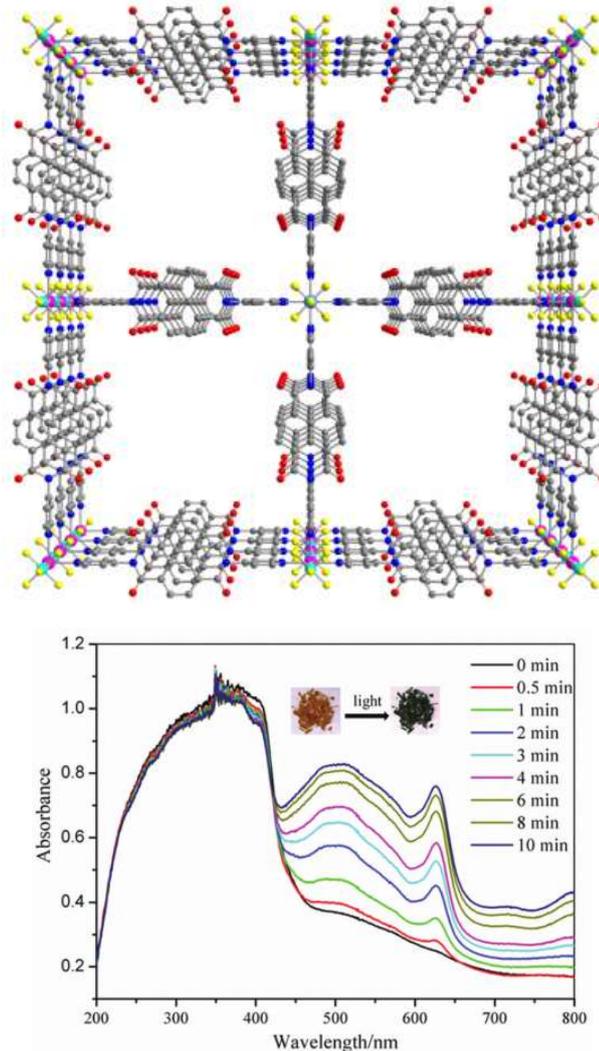


Fonte:(YANG; SILVA; SHI, 2015)

2.1.3 Polímeros de coordenação 3-D

Os polímeros de coordenação tridimensionais são as estruturas que têm atraído mais interesse dos grupos de pesquisa, em especial as *metal-organic frameworks*, devido à possibilidade destes materiais apresentarem poros com grandes áreas superficiais, disponíveis para interagir com outras espécies químicas. Além disso, também há um interesse no estudo das propriedades intrínsecas ou sinérgicas de seus componentes químicos. Como exemplo, pode-se citar o trabalho publicado por Liu e colaboradores (LIU et al., 2014). Estes autores reportaram PCs tridimensionais cúbicos contendo os ligantes N,N'-di(4-piridil)-1,4,5,8-naftaleno diimida e SF_6^- coordenados ao íon Zn^{2+} (Figura 4). Esta estrutura apresentou fotocromismo após ser irradiada por uma fonte de luz UV com comprimento de onda de 365 nm durante 10 minutos. Após este tempo, a cor dos cristais mudou de amarelo para verde-escuro, devido à interação com a molécula hóspede N-metilpirrolidin-2-ona. No espectro de emissão é possível observar o surgimento de uma banda em 630 nm em função do tempo, atribuída à formação de um radical do ligante orgânico (Figura 4).

Figura 4- Polímero de coordenação 3-D cúbico contendo N,N'-di(4-piridil)-1,4,5,8-naftaleno diimida e SF_6^- ligados ao Zn^{2+} . Espectros de emissão da amostra irradiada.



Fonte: (LIU et al., 2014)

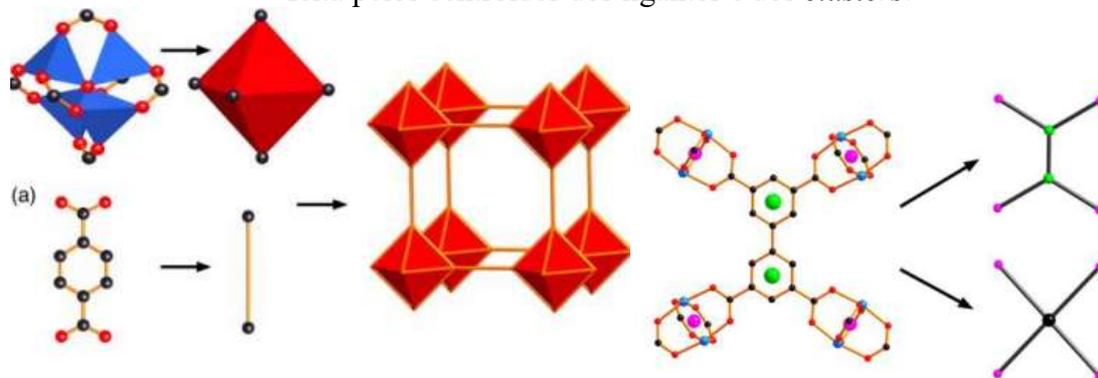
2.2 Topologia dos polímeros de coordenação

A descrição topológica dos polímeros de coordenação ainda não é obrigatório na publicação de artigos, porém há uma forte recomendação para que esta seja feita (BATTEN et al., 2013). Estruturas com a mesma topologia não necessariamente são isoestruturais ou isomorfas entre si. Entretanto, esta classificação adicional pode tornar o entendimento e a comunicação mais eficientes, além de permitir a busca de novas estruturas através desta ferramenta. Na metade do século XX, Wells representou estruturas cristalográficas de forma mimética (O'KEEFFE et al., 2008). Esta representação é dada pela substituição dos átomos e ligações por bolas e bastões, respectivamente. Essa representação é conhecida como modelo

bola-bastão, sendo utilizada inicialmente para descrever as redes do diamante e do sulfeto de platina (O'KEEFFE et al., 2008).

Para os polímeros de coordenação, vários trabalhos mostram a representação destes materiais em termos de sua topologia (LI et al., 2014). Os PCs apresentam estruturas mais complexas em termos atômicos e moleculares, em relação às estruturas cristalinas de substâncias monoatômicas ou compostos iônicos binários, por exemplo. Neste caso, os ligantes e os centros metálicos podem ser representados por figuras geométricas. Estas são chamadas de *secondary building units* (SBUs), e podem ser representadas por quadrados, círculos, tetraedros, dentre outros. Como exemplo (Figura 5), a MOF-5 tem seu cluster metálico Zn_4O representado por um octaedro, enquanto o ligante tereftalato é representado por um bastão. A topologia pode ser representada por códigos. No caso da MOF-5, a topologia é chamada de *primitive cubic packing* (**pcu**) (LI et al., 2014). Outro exemplo é o polímero de coordenação HKUST-1, que tem o seu *cluster paddle-wheel* de Cu representado por um quadrado, e o ligante 1,3,5-benzeno tricarboxilato representado por um triângulo (figura 5). A topologia do HKUST-1 é atribuída como *twisted boracite* (**tbo**) (LI et al., 2014). Por outro lado, o modelo bola-bastão também pode representar os PCs (LI et al., 2014), em que os centroides dos anéis e *clusters* metálicos podem representar as bolas e os bastões no modelo. A MOF-505 pode ser representada de duas formas por este modelo. Os centroides dos anéis do ligante e dos *clusters* podem ser abstraídos como “bolas” interconectadas por bastões (figura 5), sendo então representada pelo descritor topológico *niobium oxide* (**nbo**). No segundo caso, o centroide estaria entre os anéis do ligante, gerando outra forma de representação topológica do tipo *square+square* (**ssa**) (figura 5). A IUPAC recomenda para a descrição topológica a base de dados *Reticular Chemistry Structural Resource* (RCSR) (BATTEN et al., 2013).

Figura 5- Abstração de clusters metálicos e ligantes por figuras geométricas para representação topológica dos polímeros de coordenação. A abstração também pode ser feita pelos centroides dos ligantes e dos *clusters*.



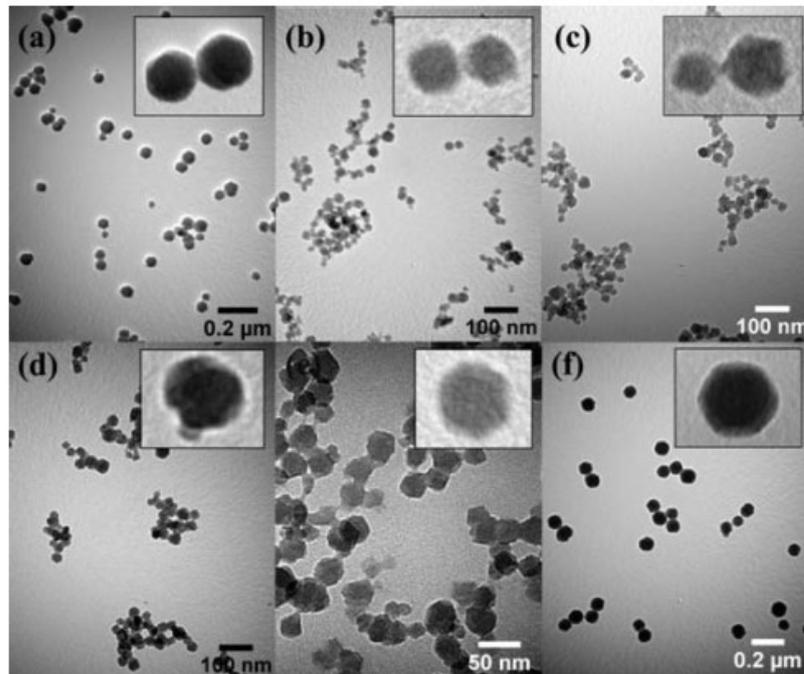
Fonte:(LI et al., 2014)

2.3 Aplicações de polímeros de coordenação no preparo de materiais

Nos últimos anos, os polímeros de coordenação têm sido explorados no campo da ciência e engenharia de materiais. Estruturas de propriedades físico-químicas e cristalográficas conhecidas têm sido utilizadas no preparo de nanopartículas (WANG; ZHENG; XIE, 2018), compósitos (CHEN et al., 2018), filmes finos (RUBIO-GIMÉNEZ et al., 2018) etc. Além disto, PCs têm sido usadas como moldes (*templates*) e precursores no preparo de outros tipos de materiais como materiais carbonáceos (SHENG et al., 2018) e óxidos (WU et al., 2018). Estes têm sido alguns dos esforços para aplicar estes PCs agregando as propriedades individuais de cada componente, bem como propriedade que venham a surgir pela interação entre os PCs e outro tipo de material presente.

As nanopartículas de PCs podem ser encontradas na literatura em diversas morfologias, como esferas, bastões, cubos, discos etc. Estas nanopartículas têm sido obtidas através de métodos similares para a síntese dos PCs em sua forma massiva (MASOOMI; MORSALI, 2013). A diminuição do tamanho dos PCs para escalas nanométricas pode alterar as suas propriedades físico-químicas. Jiang e colaboradores mostraram que a diminuição do tamanho dos cristais do polímero de coordenação MIL-101(Cr) aumenta a seletividade pelo gás CO₂ em relação ao N₂. Para o controle do tamanho, ácidos carboxílicos foram utilizados como aditivos. Todas as nano partículas obtidas com distribuição de tamanho médio de 19, 25, 28, 36 , 50 e 73 nm (Figura 6) apresentaram uma seletividade maior do que o material massivo (JIANG; BURROWS; EDLER, 2011).

Figura 6- Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das partículas de MIL-101(Cr) com tamanho médio de 19 nm (a), 25 nm (b), 28 nm (c), 36 nm (d), 50 nm (e) e 73 nm (f).

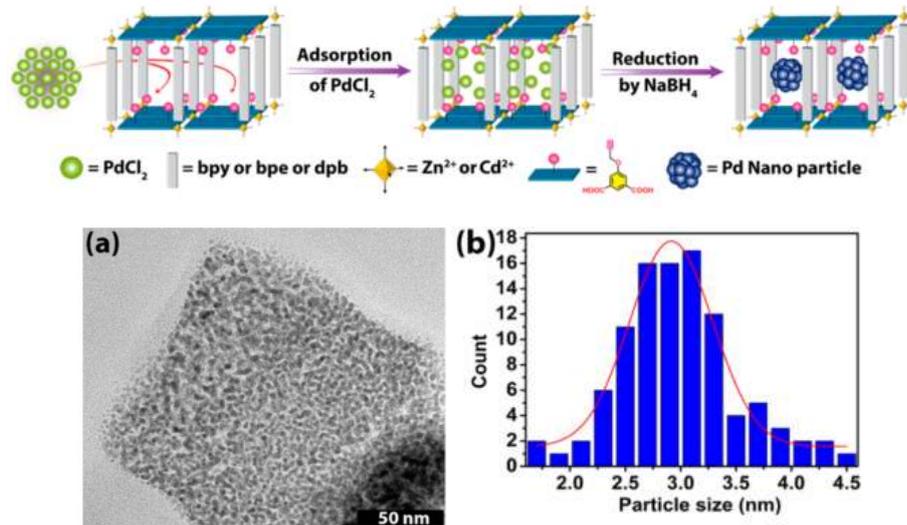


Fonte: (JIANG; BURROWS; EDLER, 2011)

A aplicação de MOFs como moldes na preparação de materiais, aproveitando-se algumas características estruturais, se dá de duas formas. A primeira utiliza os poros das MOFs para moldar o material. A segunda maneira envolve o uso do PC como precursor através de um tratamento térmico para se obter um outro material. Porém, a estrutura pré-existente pode gerar um novo material com um ordenamento diferente do alcançado por outras rotas.

A preparação de materiais utilizando o poro da MOF como molde geralmente é feita por moagem em estado sólido, impregnação, ou infiltração de um precursor em fase gasosa (MEILIKHOV et al., 2010). Como exemplo, pode-se observar que Gole e colaboradores (GOLE et al., 2016) prepararam nanopartículas de Pd utilizando a estrutura porosa de três MOFs como molde. Estas MOFs apresentam o ligante ácido 5-(prop-2-in-1-iloxi)isoftálico em comum. Diferem-se pela presença dos co-ligantes 4,4'-bipiridina, 1,2-di(piridin-4-il)etano, e 1,4-di(piridin-4-il)benzeno, e metais Zn^{2+} e Cd^{2+} (Figura 7). O fragmento propinil do ligante possui um papel importante, devido à alquinofilicidade dos íons Pd^{2+} . Este fator faz com que mais íons estejam presentes nos poros da MOF. A redução foi feita com $NaBH_4$ para produzir, neste caso, uma MOF de tamanho médio de partícula 2,8 nm.

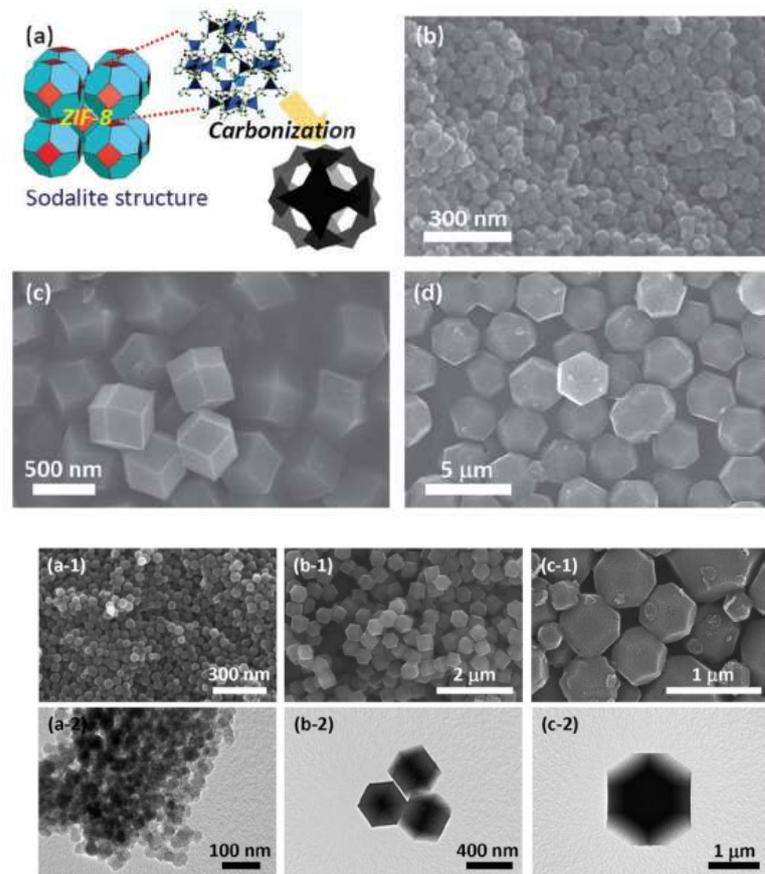
Figura 7- Uso dos poros das MOFs como *templates* para o preparo de nanopartículas de Pd. Em (a) imagens de microscopia e em (b) distribuição do tamanho das nanopartículas



Fonte: (GOLE et al., 2016)

A transformação de nanopartículas de MOF em carbono poroso nanoestruturado tem sido explorada. Torad e colaboradores (TORAD et al., 2013) partiram de três precursores da ZIF-8 com tamanhos médios de 50, 300 e 2000 nm (Figura 8). Estes materiais foram submetidos a um tratamento térmico a 800 °C. O ligante 2-metilimidazol presente na ZIF-8 foi convertido em carbono, e o excesso de Zn foi removido com uma solução de HCl. O resultado mostra a preservação do tamanho médio de partículas, além de ter havido uma diminuição na área superficial das ZIF-8 de 1530, 1570, 1960 m².g⁻¹ para 1160, 1390 e 1610 m².g⁻¹ nos materiais carbonáceos.

Figura 8- As imagens a, b, c e a-1 b-1, c-1 mostram os cristais das ZIFs-8 e dos carbonos. Enquanto que as imagens a-2, b-2, c-2 mostram que os carbonos têm morfologia do precursor conservada.



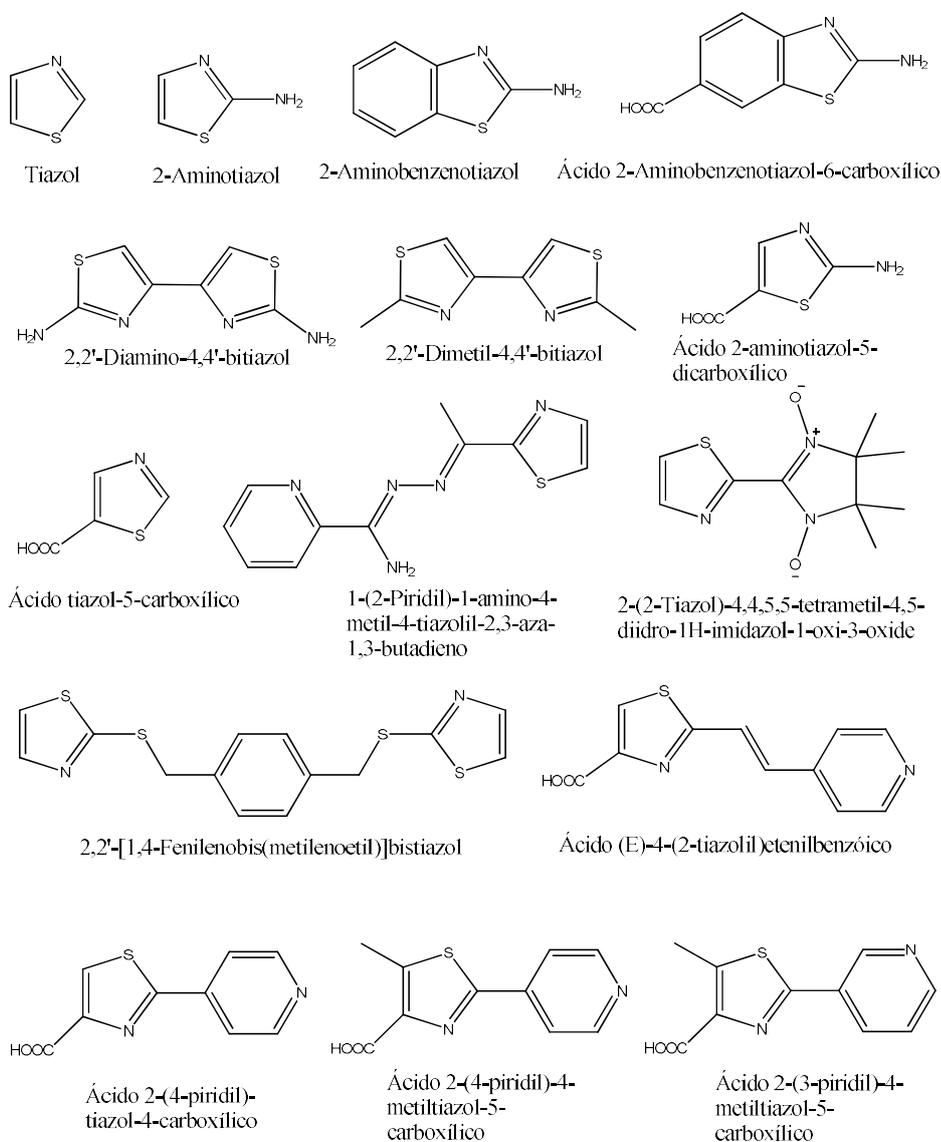
Fonte: (TORAD et al., 2013)

Os polímeros de coordenação também têm sido usados na preparação de materiais compósitos, como por exemplo: polímeros orgânicos; materiais carbonáceos; nanopartículas do tipo caroço-casca com metais, *quantum dots*, ou sílica; substratos de Au; corantes; e enzimas (ZHU; XU, 2014). Recentemente, Marinela et al. reportaram o esfoliamento de PCs 2-D contendo íons Fe^{3+} e o ligante tris(2-(1H-tetrazol-1-il)etil)-amina sob ultrassom, para o preparo de filmes termocrômicos com polivinil álcool (PVA). O filme conserva a propriedade de *spin-crossover* do PC, que pode ser explorada na construção de dispositivos eletrônicos de memória, *displays*, sensores de temperatura, dentre outras. (MARINELA et al., (2018).

2.4 Polímeros de coordenação contendo anéis tiazol

Nos últimos anos, alguns trabalhos mostraram PCs contendo ligantes com anéis tiazol e outras diversas funções orgânicas como piridinas, carboxilatos, aminas e outros (Figura 9). Estes grupos têm sido usados para formar polímeros ligados a metais de transição e a metais alcalinos-terrosos (ROSSIN; GIAMBASTIANI, 2014). Dos PCs obtidos até então, é possível encontrar uma grande versatilidade dimensional e topológica, bem como algumas aplicações.

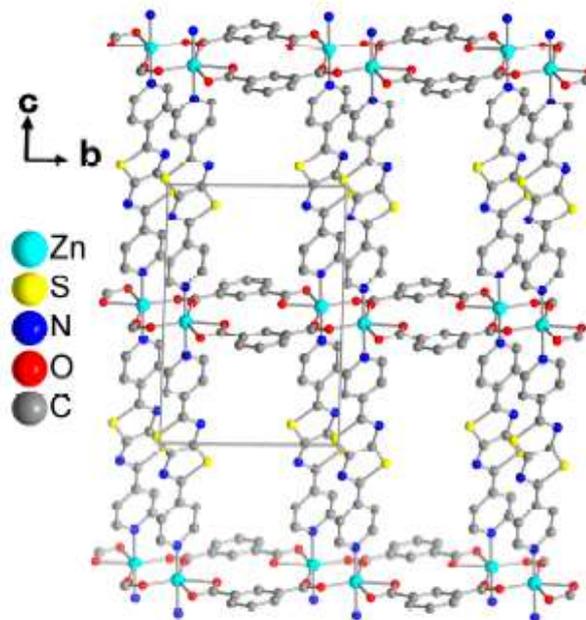
Figura 9- Ligantes usados na síntese de PCs contendo o grupo tiazol e outros grupos funcionais orgânicos.



Fonte: (ROSSIN; GIAMBASTIANI, 2014)

A polaridade intrínseca do anel tiazol permite a adsorção de moléculas de CO₂ em uma estrutura porosa, devido à interação do momento quadrupolar das moléculas deste gás com o anel tiazol. Baseados nesta ideia, utilizou-se o ligante tiazol-5-carboxilato (Tzc²⁻) para o preparo de um PC 2-D contendo íons Cu²⁺. O empacotamento destas redes mostrou a presença de canais na estrutura supramolecular tridimensional. Os cálculos apresentaram um volume de poros de 7% por cela unitária. Experimentos de adsorção mostraram que o material tem uma área superficial de 15 m².g⁻¹. Apesar da baixa área superficial, o material se mostrou favorável para a adsorção de CO₂, a temperatura ambiente, em relação a materiais com áreas superficiais até 20 vezes maior (ROSSIN; GIAMBASTIANI, 2014). Ainda neste viés, sintetizou-se um CP 2-D formado por Zn²⁺, 1,3 -benzeno-dicarboxilato e 2,5-di(4-piridyl)tiazolo[5,4-d]tiazol. Mostrou-se que este material é ativo na adsorção de CO₂, apresentando uma área superficial de 417 m².g⁻¹. Porém, esta rede é inativa na adsorção de N₂, pois este gás não apresenta momento quadrupolar (Figura 10) (MILLAN; MAKHLOUFI; JANIAC, 2018). Estes trabalhos sobre adsorção CO₂ mostram perspectivas promissoras, e deve ser um assunto bastante explorado nos próximos anos.

Figura 10- Estrutura cristalina 2-D do polímero de coordenação contendo o centro rígido tiazolo[5,4-d]tiazol com área superficial de 417 m².g⁻¹.

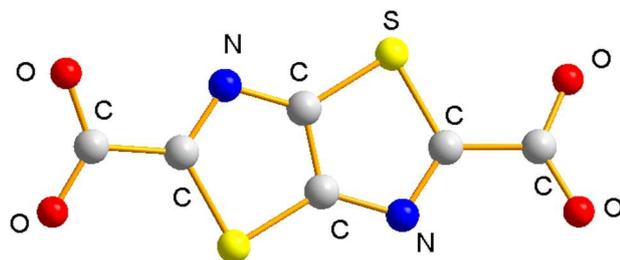


Fonte: (MILLAN; MAKHLOUFI; JANIAC, 2018)

2.5 Ligante tiazolo[5,4-d]tiazol-dicarboxilato

O ligante utilizado nesse trabalho foi o tiazolo[5,4-d]tiazol-dicarboxilato (Thz^{2-}) (Figura 11). Esta molécula tem sido utilizada nos últimos anos devido ao seu potencial de geração de diferentes PCs. O par de anéis heterocíclicos fundidos e rígidos de tiazol (tz) facilita a formação de materiais cristalinos. Ademais, nesta estrutura há diversos pares de Lewis disponíveis que podem agir como sítios de coordenação, propiciando a extensão dimensional.

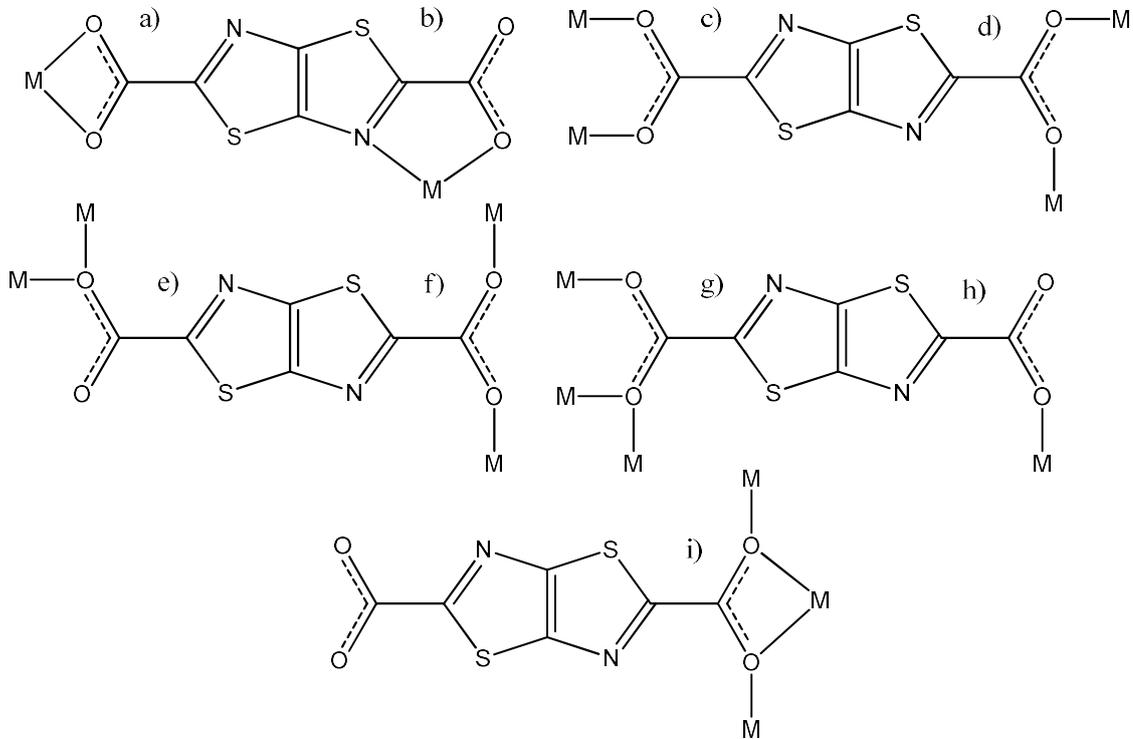
Figura 11- Representação do ligante tiazolo[5,4-d]tiazol-dicarboxilato (Thz^{2-}).



Fonte: O Autor, 2018.

Além disto, o carboxilato pode apresentar diversos modos de coordenação devido aos dois pares livres em cada oxigênio, como mostrado na Figura 12. Os tipos de modo que podem ocorrer são: quelado (a,b), ponte-bidentado syn-syn (c), syn-anti (d), anti-anti (e); ponte mono-atômica (f), ponte adicional (g), monodentado (h) e configurações contendo modo quelado e ponte simultaneamente (i,) (DEACON, 1980).

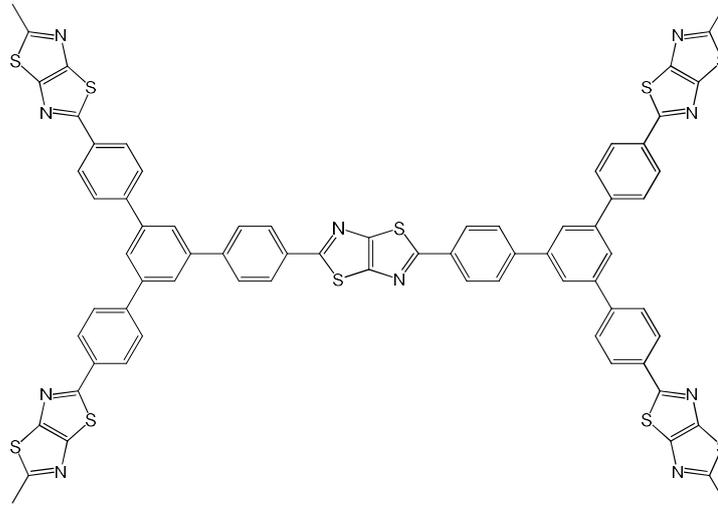
Figura 12- Exemplos de modos de coordenação para a molécula Thz^{2-} : quelado (a,b), ponte-bidentado syn-syn (c), syn-anti (d), anti-anti (e); ponte mono-atômica (f), ponte adicional (g), monodentado (h) modo quelado e ponte (i).



Fonte: (DEACON, 1980)

O fragmento rígido do ligante (Thz^{2-}), o tiazolo[5,4-d]tiazol (ttz), tem sido estudado no âmbito de propriedades fotofísicas. Resultados experimentais de espectroscopia eletrônica mostraram emissão com comprimento de onda máximo em 483 nm, absorção máxima em 248 nm e coeficiente de absorção molar de $7600 \text{ m.L}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. Este último valor sugere o uso do ttz como doador de energia para um íon lantanídeo através do efeito antena (BRILLANTE et al., 1983). Outra vantagem do ttz é a presença dos anéis tiazol, que favorece o empilhamento π - π , resultando em uma maior mobilidade de cargas (BEVK et al., 2013). Baseado nesta ideia, alguns trabalhos contendo o ttz mostram este potencial na fabricação de dispositivos orgânicos e híbridos para células solares (REGINATO et al., 2016), (NAZIM et al., 2014). Um artigo recente (BISWAL et al., 2018) destaca o uso do ttz em polímeros orgânicos porosos, como peneira molecular com quimioseletividade. Um dos materiais obtidos (Figura 13) tem a capacidade de remover a fluoresceína de uma mistura com o corante Vermelho 0, em uma solução aquosa. Isto ocorre devido à forte interação do polímero com o grupo funcional $-\text{NH}_2$.

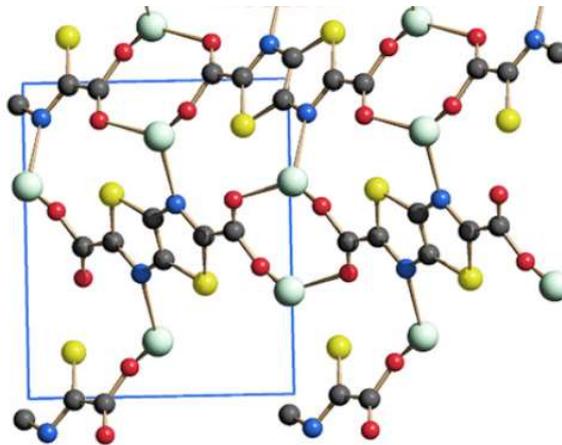
Figura 13- Molécula de cristal líquido contendo em seu centro o anel tzt.



Fonte: (BISWAL et al., 2018)

No âmbito dos polímeros de coordenação há poucos trabalhos que utilizam o Thz^{2-} como ligante. Falcão e colaboradores publicaram um artigo reportando a síntese hidrotermal de PCs contendo íons alcalino-terrosos e este ligante. Uma correlação entre o aumento do raio iônico dos metais em função das conectividades com o ligante e a variação dimensional é apresentada (FALCÃO et al., 2008). Em outro trabalho (APREA et al., 2010), foi reportado o uso do ligante Thz^{2-} com diversos metais de transição (Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} e Ag^+) através da mistura direta e aquecimento dos reagentes. A Figura 14 mostra a estrutura do PC 3-D obtida para com o íon Ag^+ e Thz^{2-} .

Figura 14- Polímero de coordenação 3-D contendo o ligante Thz^{2-} e íons de Ag^+ .



Fonte: (APREA et al., 2010)

2.6 Íons lantanídeos

Os íons lantanídeos 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 semipreenchidas e preenchidas, 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 distribuição eletrônica para o estado fundamental de um íon lantanídeo trivalente (Ln^{3+}) é representado por $[\text{Xe}]4f^n$ ($n=0$ a 14). Por exemplo, o íon Eu^{3+} tem uma configuração eletrônica no estado fundamental dada por $[\text{Xe}]4f^6$. A diferença de energia que separa o estado fundamental do primeiro estado excitado do Ln^{3+} , $[\text{Xe}]4f^{n-1}5d^1$, é de pelo menos 3,97 eV (ELISEEVA; BÜNZLI, 2010). A subcamada 4f é fortemente blindada devido à distribuição radial dos orbitais 5s e 5p. Com isso, existe uma fraca interação entre o íon Ln^{3+} e o ambiente químico. Portanto, as propriedades físicas e químicas ocorrem no orbital 4f devido à influência desta blindagem (MALTA, 2008).

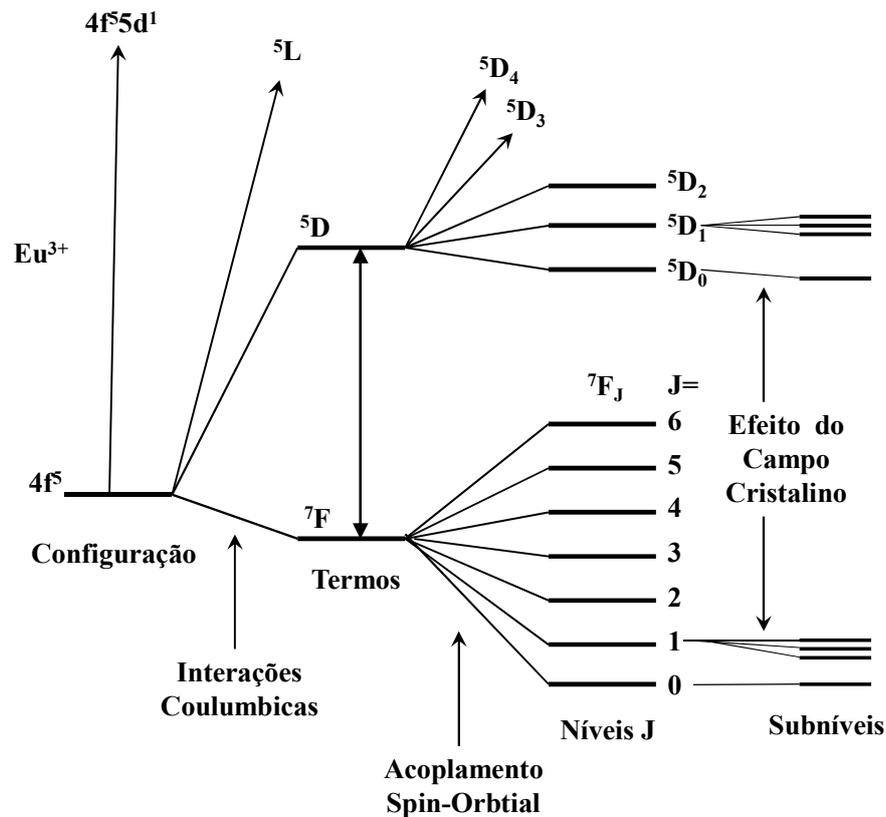
Outra consequência da blindagem é a contração lantanídica. Observando os lantanídeos na tabela periódica da esquerda para direita nota-se uma leve e gradativa diminuição dos raios atômicos dos elementos cério (183 pm) até o lutécio (173 pm), com exceção do európio (204 pm). Portanto, há uma diferença 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. Observa-se que há diminuição do raio iônico dos elementos para valores menores que os esperados (COTTON; WILKINSON, 1972), (ATKINS et al., 2010). A contração lantanídica pode exercer uma forte influência na geometria de coordenação em torno do íon central, fazendo com que haja uma variedade estrutural na síntese de polímeros de coordenação, quando se utiliza diferentes íons lantanídeos (XIONG et al., 2018).

2.6.1 Níveis energéticos dos lantanídeos

Os íons lantanídeos podem apresentar vários níveis energéticos (Figura 15) devido à quantidade de elétrons presentes. O íon Eu^{3+} , por exemplo, pode apresentar 3003 níveis de energia, gerados pelos 6 elétrons do orbital de valência f (BINNEMANS, 2015a). Para o íon livre, estes seis elétrons possuem a mesma energia, devido à degenerescência dos orbitais.

Porém, diversos fatores podem contribuir para que esta degenerescência seja quebrada, de modo que estes níveis fiquem próximos uns dos outros. Algumas interações dos elétrons do próprio íon, bem como de espécies químicas em sua esfera de coordenação, são responsáveis por esta quebra de degenerescência. Primeiramente, os níveis f do íon livre são divididos em termos espectroscópicos devido à repulsão eletrônica entre os elétrons do orbital. Depois disto, o acoplamento spin-orbita separa os termos em níveis-J. A blindagem dos níveis 5s e 5p, totalmente preenchidos, faz com que as energias destes níveis-J sejam bem definidas. A principal consequência disto são as transições com níveis energéticos mais espaçados em relação aos íons livres, de modo que as bandas de emissão dos íons se apresentem de forma estreita no espectro. O próximo fator a influenciar na separação dos níveis é a presença de espécies químicas em torno do íon, como por exemplo, moléculas orgânicas ou inorgânicas. O campo elétrico deste ambiente químico faz os níveis-J se separarem em subníveis com diferenças de energias menores. As transições entre estas subcamadas f-f são proibidas pela regra de Laporte. Por esta razão, o espectro de emissão dos íons lantanídeos tipicamente apresenta baixa intensidade. Esta emissão é provida por dois mecanismos de transição: transições de dipolo magnético e transições de dipolo elétrico. O segundo mecanismo é proibido, porém um acoplamento vibrônico ou uma mistura de funções de onda 4f provocada pelo campo cristalino relaxa esta proibição.

Figura 15- Níveis energéticos do íon Eu^{3+} e as conseqüentes separação destes níveis.



Fonte: (BUNZLI; ELISEEVA, 2011)

2.6.2 Termos espectroscópicos

No intuito de simplificar a descrição de alguns parâmetros eletrônicos do átomo como energia, momento angular (l), momento angular resultante (L), momento de spin (s), momento de spin resultante (S) e multiplicidade de spin (J), símbolos chamados de termos espectroscópicos são utilizados. Estes são designados por letras maiúsculas de acordo com o momento angular total L. Se considerarmos dois elétrons em orbitais hidrogenóides o momento angular total será dado por (BUNZLI; ELISEEVA, 2011):

$$L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, l_1 + l_2 - 2, \dots, |l_1 - l_2|$$

Os valores 1,2,3,4,5 são alguns valores possíveis para L e correspondem aos termos espectroscópicos S, P, D, F, G respectivamente. Outra propriedade que pode ser definida é o momento angular total de spin. Esta é dada pela soma dos spins individuais de cada elétron segundo a equação:

$$S=s_1+s_2+s_3\dots$$

Além dos momentos mencionados anteriormente, há outro que resulta da soma vetorial das componentes de orbital e de spin. Este efeito é conhecido como acoplamento spin-orbita ou acoplamento Russell-Saunders, e é designado pela letra J, em que:

$$J=L+S, L+S-1, L+S-2, \dots, |L-S|$$

De forma genérica, um termo espectroscópico é então representado pela seguinte forma:

$$^{2S+1}L_J$$

A presença de apenas um elétron em um orbital permite, na teoria, que ele assuma qualquer termo espectroscópico. Quando há a presença de dois ou mais elétrons, alguns estados são proibidos. Isto ocorre devido ao Princípio da Exclusão de Pauli, que proíbe que dois elétrons em um orbital possuam o mesmo estado quântico (DE SÁ et al., 2000).

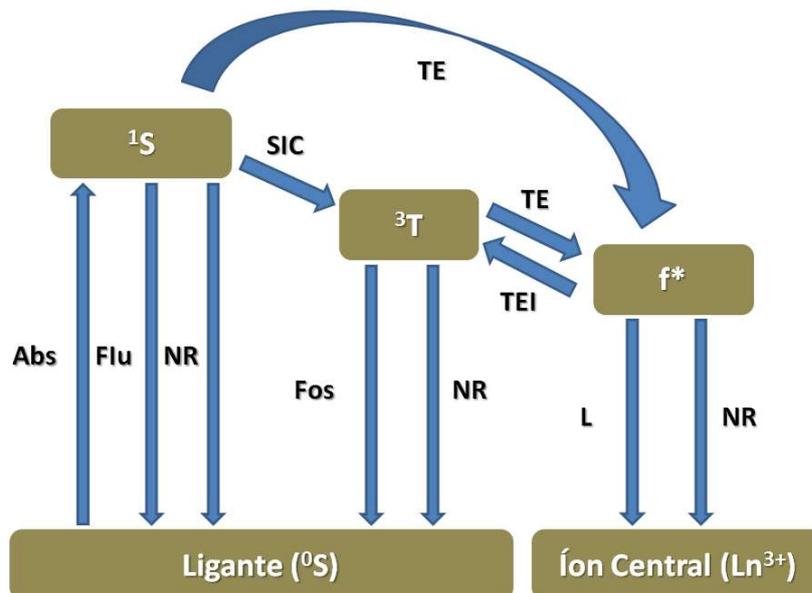
2.6.3 Mecanismos de sensibilização e efeito antena

O diagrama de Jablonski (BUNZLI; ELISEEVA, 2011) simplificado representa de forma qualitativa os diversos processos de absorção, emissão e trocas energéticas (Figura 16). Primeiramente, os elétrons estão no estado fundamental (0S), e são excitados por um processo de absorção de energia (Abs), passando para um estado singlete (1S). Neste estado, os elétrons podem retornar ao estado fundamental pela emissão de fótons, que é um fenômeno conhecido por fluorescência (Flu). Outra possibilidade para o retorno dos elétrons ao estado fundamental é a perda de energia por processos não-radiativos (NR). Um destes processos se trata da transferência entre sistemas inter cruzados (SIC), em que os elétrons são transferidos do estado singlete (1S) para o estado tripleto (3T). Neste estado, os elétrons podem retornar ao estado fundamental através de processos NR ou pela emissão de fótons, em um processo conhecido como fosforescência (Fos). Este processo é conhecido como fosforescência, e envolve uma mudança de spin, portanto, proibido. Como conseq., a fosforescência é mais lenta que a fluorescência. Alternativamente, os elétrons do estado 3T podem migrar para os níveis energéticos dos orbitais f parcialmente preenchidos, através de transferência de energia (TE). Esta transferência de energia dos estados do ligante para os estados do orbital f são conhecidos

como efeito antena (BÜNZLI, 2015a). A energia pode ser ainda transferida para o estado 3T do ligante caracterizando um processo de transferência de energia inversa (TEI) (ELISEEVA; BÜNZLI, 2010).

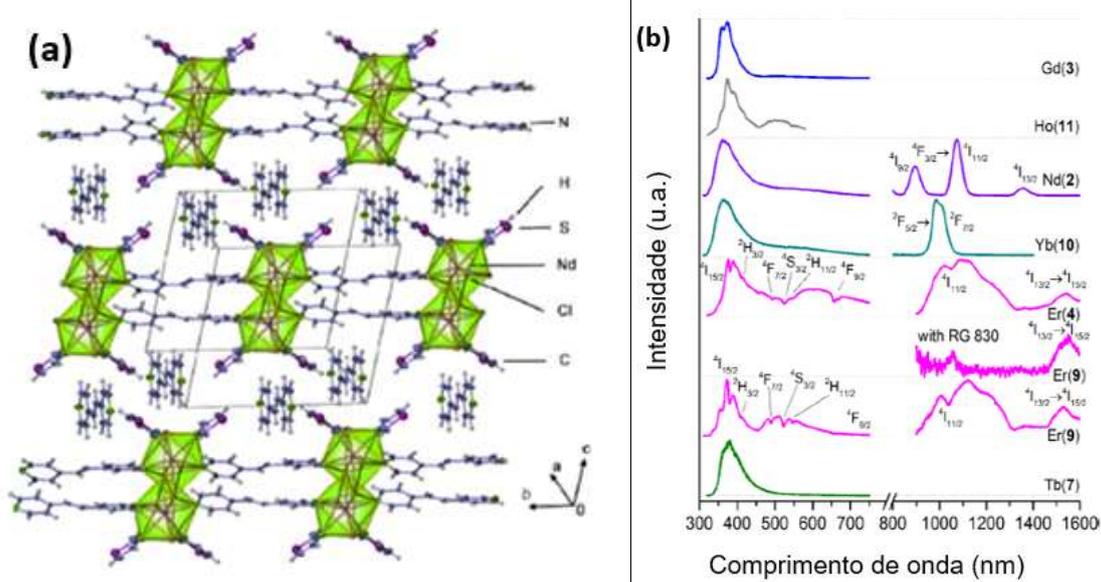
Os processos de transferência energética entre ligantes são conhecidos como transferência de energia intra-ligante (TEIL). Dois processos envolvem transferência de energia entre o ligante e o metal. O primeiro é a transferência energética do estado 3T do ligante para o metal, conhecido como transferência de carga ligante-metal (TCLM). O segundo processo, é inverso, e é chamado de transferência de carga metal-ligante (TCML) (BÜNZLI, 2015b).

Figura 16- Efeito antena esboçado a partir do diagrama de Jablonski. As siglas representam os seguintes mecanismos: absorção (Abs), fluorescência (Flu), transferência de energia não-radiativa (NR), cruzamento inter-sistemas (SIC), transferência de energia (TE), transferência de energia inversa (TEI), Fosforescência (Fos), luminescência (L)



Fonte: (BÜNZLI, 2015b)

Figura 17- Representação da estrutura cristalográfica em elipsoides térmicos com 50% de probabilidade do polímero 1-D $[\text{Nd}_2\text{Cl}_6(\text{dpe})_2(\text{tz})_4]\cdot\text{dpe}$ (a). Espectros dos polímeros obtidos na região do infravermelho próximo (b).



Fonte: (DANNENBAUER et al., 2014)

2.6.4 Propriedades luminescentes dos polímeros de coordenação

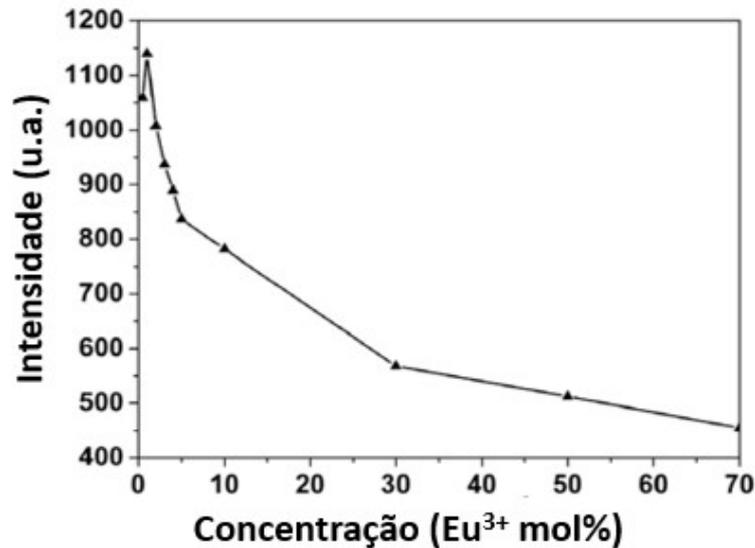
Os íons lantanídeos têm sido utilizados em polímeros de coordenação, por apresentarem propriedades luminescentes diversas, como foto luminescência, radioluminescência, eletroluminescência, dentre outros. Neste trabalho, o enfoque é na fotoluminescência de PCs excitados por uma fonte de luz UV. Além disto, como estamos tratando de duas misturas: $\text{La}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Gd}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ é importante enfatizar que íon La^{3+} não emite radiação ao ser estimulado por uma fonte energética, pois sua camada de valência é fechada. Já a emissão do íon Gd^{3+} , geralmente não é observada, por estímulo direto de uma fonte de luz UV, pois é necessária uma energia maior que a de uma fonte de luz UV para acessar os estados excitados do íon. Por outro lado, o íon Eu^{3+} , o mais estudado, geralmente emite na região do vermelho, quando excitado por uma fonte de luz UV. Modelos conhecidos na literatura podem fornecer informações valiosas sobre o ambiente químico entorno do íon Eu^{3+} .

Trabalhos têm sido reportados na literatura sobre PCs contendo um ou dois ligantes orgânicos e a presença de um ou dois íons lantanídeos na rede. Estes últimos são denominados sistemas homo e hetero metálicos respectivamente. Os ligantes orgânicos, além de atuarem como espaçadores nos PCs, podem assumir o papel da molécula transferidora de energia para o íon lantanídeo no efeito antena. As perspectivas para estes materiais são devido à gama de possíveis misturas de propriedades (HUANG; MA; LIU, 2014). Estruturas porosas têm sido utilizadas para detecção de metais pesados, nocivos ao meio ambiente. Em um exemplo recente,

esta detecção é monitorada pela variação da luminescência devido à interação do metal pesado com o íon Eu^{3+} (PI et al., 2018). Outro emprego destes PCs é na química forense, em que o material é inserido na pólvora da bala. Após o tiro é possível detectar, através da luminescência, o material nas mãos do atirador, na arma e no projétil (LUCENA et al., 2017). Além das propriedades de sensoriamento, a dopagem ou a preparação de soluções sólidas é um tema muito explorado em ciência de materiais. Estes materiais podem ser sólidos iônicos (PHATAK et al., 2014), polímeros (FAN et al., 2015), vidros (OLLIER et al., 2001) etc. Recentemente os polímeros de coordenação têm sido explorados nesse viés. Várias aplicações podem ser viabilizadas por estas misturas. A produção de luz branca (TANG et al., 2014) e termômetros (CUI et al., 2012) foram reportadas para estas estruturas. A localização precisa e o controle sobre as preferências dos sítios metálicos são fundamentais, pois podem melhorar a eficiência do material. Além disto, um determinado íon metálico de camada fechada poderia ser utilizado em menor quantidade, tornando o material mais viável economicamente. Metais de transição como Zn^{2+} , Sr^{2+} , Ag^+ , bem como Y^{3+} , La^{3+} , Lu^{3+} têm sido misturados a íons luminescentes como Eu^{3+} e Tb^{3+} . Além da redução de custo, a adição de íons metálicos não emissores no visível pode melhorar as propriedades de luminescência do material, através da diminuição da supressão ou sensibilização dos mecanismos de emissão (HUANG; JIANG; HONG, 2009).

Um polímero de coordenação contendo o ligante 1,3,5-benzenodicarbolixalo e os íons La^{3+} e Eu^{3+} em diferentes percentuais foi sintetizado (LIU et al., 2009). A adição gradual de íons Eu^{3+} à rede causa uma supressão de luminescência devido ao aumento da concentração de íons emissores. A substituição de 1% de La^{3+} por Eu^{3+} forneceu a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (615 nm) mais intensa para o material (Figura 18).

Figura 18- Variação da intensidade com a adição de íon Eu^{3+} ao PC contendo o ligante 1,3,5-benzenodicarbolixalo e os íons La^{3+} e Eu^{3+} . A adição de 1% mostrou o valor mais intenso.

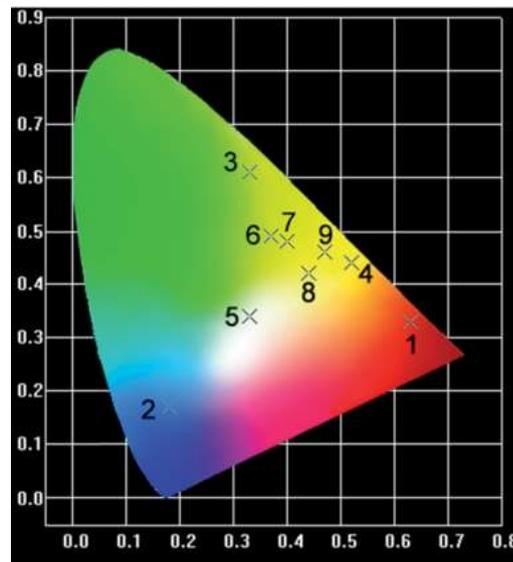


Fonte:(LIU et al., 2009)

Outra influência a ser destacada é em relação à concentração e ao espectro de emissão de soluções sólidas contendo o íon Eu^{3+} . A parcela da taxa de transferência energética não-radiativa sofre um aumento devido à interação mútua entre os íons metálicos. Desta forma o aumento de sítios emissores em uma rede cristalina pode suprimir a luminescência do material.

Misturas contendo íons lantanídeos têm sido exploradas para geração de diversas cores. Zou e colaboradores(ZOU; LI; DU, 2015) utilizaram os ligantes 1,3-benzenodicarboxilato e 1,10-fenantrolina no preparo de PCs com percentuais variados dos lantanídeos Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+} (Figura 19). A presença da 1,10-fenatrolina na primeira esfera de coordenação, no lugar de moléculas que contribuem com a desativação da luminescência, como a água, permitiu a obtenção de materiais com alta eficiência quântica.

Figura 19- Diagrama de cores dos PCs contendo mistura de íons lantanídeos.



Fonte: (ZOU; LI; DU, 2015)

2.6.5 Magnetismo dos íons lantanídeos livres

Os íons lantanídeos apresentam elétrons desemparelhados na camada de valência, com exceção do La^{3+} e do Lu^{3+} . Com isto, espera-se que haja um momento magnético efetivo para os íons livres e um comportamento paramagnético. Entretanto, a quebra dos níveis dos íons livres, por diversas interações eletrônicas, também influencia no comportamento magnético (TANG; ZHANG, 2015), (KAHN, 1993a). Nesta sessão toda grandeza vetorial está descrita em negrito.

Na aplicação de um campo externo \mathbf{H} na amostra o momento orbital (\mathbf{L}) e o momento de spin (\mathbf{S}) são dados por

$$\boldsymbol{\mu}_L = -\mu_B \mathbf{L} \text{ e } \boldsymbol{\mu}_S = -\mu_B \mathbf{S} = -2\mu_B \mathbf{S}$$

Além disto, o momento total

$$\boldsymbol{\mu}_{\text{tot}} = \boldsymbol{\mu}_L + \boldsymbol{\mu}_S$$

não é colinear a \mathbf{J} , fazendo um ângulo com spin devido aos diferentes fatores giromagnéticos ou fator g . O vetor $\boldsymbol{\mu}_{\text{tot}}$ faz um ângulo com \mathbf{J} e precessa em torno do mesmo. É necessário projetar $\boldsymbol{\mu}_{\text{tot}}$ sobre \mathbf{J} , tal que

$$(\mathbf{L}+2\mathbf{S}) \cdot \mathbf{J} = g_J \mathbf{J}^2$$

Uma vez que

$$2\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2 = J(J+1) - L(L+1) - S(S-1)$$

então

$$\begin{aligned} \mu_J &= g_J \mu_B J \\ |\boldsymbol{\mu}_J| &= \mu_J = g_J \sqrt{J(J+1)} \mu_B \\ g_J &= \frac{1}{2} + \frac{3}{2} \frac{S(S+1) - L(L+1)}{J(J+1)} \end{aligned}$$

O fator g_J é o fator de Landé. Este determina a magnitude da separação dos níveis no campo magnético.

Conhecendo-se o fator g_J , os momentos e os multipletos do estado fundamental, as propriedades magnéticas do íon lantanídeo livre podem ser descritas. O multiplete do estado fundamental $^{2S+1}L_J$ possui $2J+1$ estados degenerados representados pelo número quântico magnético $M_J = J, J-1, J-2, \dots, -J$ quando o campo aplicado é nulo. Porém, a aplicação de um campo magnético (dc) pode remover os níveis degenerados. Então, as energias correspondentes a cada nível seriam dadas por:

$$E_H = -\mu_0 \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H} = -\mu_0 \mu_z H = -g_J M_J \mu_0 \mu_B$$

em que, $\boldsymbol{\mu}$ e μ_z são o momento atômico e sua componente de quantização ao longo da direção do campo aplicado, respectivamente, e $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ Tm A}^{-1}$. Para um sistema contendo N íons livres, considerando-se apenas que os elétrons presentes no íon estejam ocupando apenas o estado fundamental, a magnetização satura com um valor de:

$$M_s = -N \mu_J = N g_J \mu_B$$

Por outro lado, alguns níveis mais energéticos podem ser populados a uma dada temperatura, e a um dado campo \mathbf{H} em função da distribuição de Boltzmann. Portanto, a magnetização do sistema pode ser dada por:

$$M = N\bar{\mu} = N \frac{\sum_i \mu_i \exp(E_i/kT)}{\sum_i \exp(E_i/kT)} = N \frac{\sum_{m=-J}^J (-g_J m \mu_B) \exp(-g_J m \mu_0 \mu_B H/kT)}{\sum_{m=-J}^J \exp(-g_J m \mu_0 \mu_B H/kT)}$$

Após algumas operações matemáticas, tem-se a função de Brillouin, $B_J(y)$:

$$M = Ng_J \mu_B J \cdot B_J(y)$$

$$B_J(y) = \frac{2J+1}{2J} \coth \frac{(2J+1)y}{2J} - \frac{1}{2J} \coth \frac{y}{2J}$$

$$y = \frac{g_J J \mu_B \mu_0 H}{kT}$$

Em experimentos laboratoriais de rotina, para os valores utilizados do campo aplicado e da temperatura, $y \ll 1$. Então, chega-se na Lei de Curie, em que a suscetibilidade magnética (χ) pode ser calculada:

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{N \mu_0 g_J^2 J(J+1) \mu_B}{3kT} = \frac{C}{T} \quad (\text{Equação 1})$$

Nesta equação, C é a constante de Curie. Valores para íons lantanídeos livres são encontrados na Tabela 1. As equações acima consideram apenas os elétrons que ocupam o multiplete do estado fundamental. Esta particularidade está presente na maioria dos íons Ln^{3+} devido à alta energia de separação entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado, em relação à energia térmica. Exceções são sistemas contendo Eu^{3+} ou Sm^{3+} em que a energia de separação é próxima de kT , fazendo com que estados excitados sejam populados.

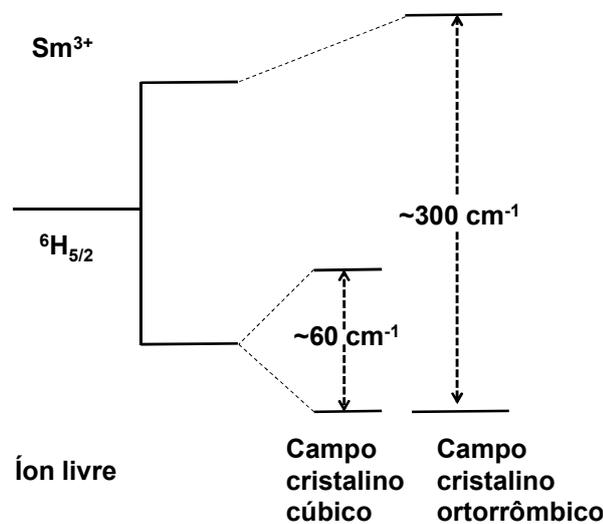
Tabela 1- Íons lantanídeos livres

Ln ³⁺	4f ⁿ	Estado fundamental	g _J	χT (emu.mol ⁻¹)	1º estado excitado	Energia de separação (cm ⁻¹)
Ce	f ¹	² F _{5/2}	6/7	0,8	² F _{7/2}	2200
Pr	f ²	³ H ₄	4/5	1,6	³ H ₅	2100
Nd	f ³	⁴ I _{9/2}	8/11	1,64	⁴ H _{11/2}	1900
Pm	f ⁴	⁵ I ₄	3/5	0,9	⁵ I ₅	1600
Sm	f ⁵	⁶ H _{5/2}	2/7	0,09	⁶ H _{7/2}	1000
Eu	f ⁶	⁷ F ₀	0	0	⁷ F ₁	300
Gd	f ⁷	⁸ S _{7/2}	2	7,88	⁶ P _{7/2}	30000
Tb	f ⁸	⁷ F ₆	3/2	11,82	⁷ F ₅	2000
Dy	f ⁹	⁶ H _{15/2}	4/3	14,17	⁶ H _{13/2}	-
Ho	f ¹⁰	⁵ I ₈	5/4	14,07	⁵ I ₇	-
Er	f ¹¹	⁴ I _{15/2}	6/5	11,48	⁴ I _{13/2}	6500
Tm	f ¹²	³ H ₆	7/6	7,15	³ H ₅	-
Yb	f ¹³	² F _{7/2}	8/7	2,57	² F _{5/2}	10000

2.6.6 Influência do campo cristalino nas propriedades magnéticas

De acordo com a Teoria do Campo Cristalino, os ligantes são considerados como cargas pontuais ou momentos de dipolo, que interagem eletrostaticamente com o íon Ln³⁺. Esta interação é pequena comparada à interação do acoplamento spin-orbita. O campo elétrico destas cargas age de modo a quebrar a degenerescência dos estados 2J+1 do estado fundamental. Com isto, a nuvem eletrônica é orientada a uma direção energeticamente favorável, fazendo com que o íon central apresente novos estados devido a esta anisotropia (KAHN, 1993a). Existem diversos tipos de anisotropias moldadas pela interação do íon central com campo cristalino. Por exemplo, observa-se na Figura 20 uma parte do diagrama de níveis energéticos do íon Sm³⁺ sob influência de um campo cristalino cúbico e de um campo cristalino ortorrômbico. Como comentado anteriormente, os estados excitados são alcançados facilmente por materiais contendo íon Sm³⁺. No caso de uma geometria cúbica em torno do íon, existe um nível excitado em que a diferença de energia é de 60 cm⁻¹. Se consideramos a temperatura ambiente, 25 °C, a energia é de kT~200 cm⁻¹ ou seja, os elétrons podem acessar níveis mais energéticos apenas sob influência da temperatura (TANG; ZHANG, 2015).

Figura 20- Influência dos campos cristalinos cúbicos e ortorrômnicos sobre o estado fundamental $^6H_{5/2}$ do íon Sm^{3+} .



Fonte: (TANG; ZHANG, 2015).

2.6.7 Tipos de magnetismo

Um material com propriedades magnéticas apresenta domínios, que são regiões ordenadas, onde a magnetização aponta no mesmo sentido, que por sua vez pode variar de um domínio para o outro. Quando um campo externo é aplicado, estes domínios têm suas estruturas alteradas, porém a magnetização interna não é alterada, permanecendo igual à magnetização de saturação.

O ordenamento estrutural do material é um fator que afeta diretamente as propriedades magnéticas. Os materiais podem ser cristalinos, apresentando ordem de longo alcance e sítios equivalentes; desordenados, nos quais os átomos ocupam os sítios estatisticamente; e amorfos, que não apresentaram ordenamento atômico de longo alcance.

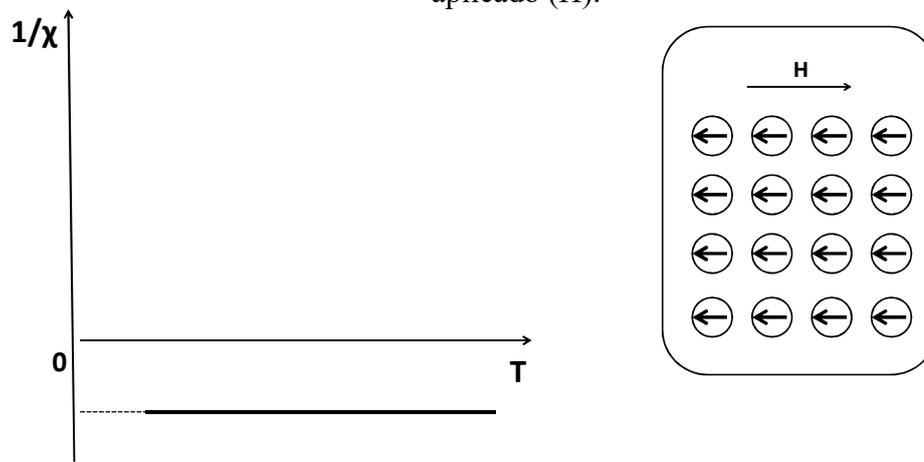
Na literatura é possível encontrar diversos tipos de magnetismo de acordo com o comportamento dos domínios, em função da mudança de alguns parâmetros como campo aplicado, temperatura, dentre outros. Alguns destes comportamentos serão abordados no texto (KAHN, 1993a).

2.6.8 Diamagnetismo

Este comportamento apresenta uma susceptibilidade com valores pequenos, negativos e independentes da temperatura. Todo material apresenta este comportamento devido ao efeito

de blindagem proveniente do movimento dos elétrons. Esta componente é dominante nos materiais diamagnéticos, mas geralmente é desprezada em outros materiais, pois são mascaradas por outros efeitos, como o paramagnetismo. Quando um campo magnético externo é aplicado ao material, os domínios se ordenam de modo a produzir um campo magnético fraco e oposto (Figura 21).

Figura 21- Curva do inverso da suscetibilidade ($1/\chi$) em função da temperatura para um material com comportamento diamagnético. Momentos se opõem ao campo magnético aplicado (H).

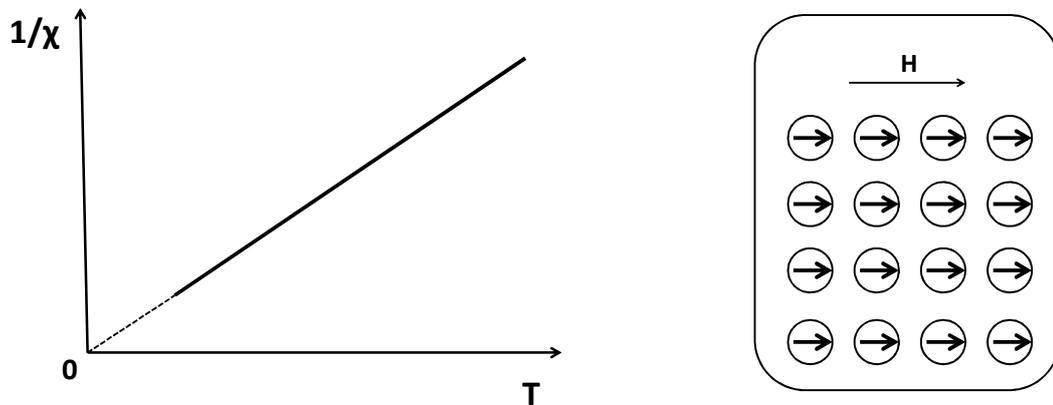


Fonte: (KAHN, 1993a)

2.6.9 Paramagnetismo

Esta propriedade surge dos elétrons desemparelhando dos materiais. Sob a ação de um campo magnético externo, os momentos magnéticos dos domínios se alinham com o campo (Figura 22). Apresenta valores positivos de suscetibilidade, e o inverso desta em função da temperatura tem comportamento linear, obedecendo à Lei de Curie mostrada na seção 2.11. A diminuição da temperatura provoca a diminuição da suscetibilidade, devido à anulação da promoção dos elétrons a estados mais energéticos promovidos pela energia térmica. A susceptibilidade paramagnética contém uma componente independente da temperatura. Esta pode se originar do acoplamento dos elétrons do estado fundamental diamagnético com os elétrons excitados pelo campo magnético externo, que apresentem um *gap* de energia pequeno. Pode também ocorrer um acoplamento entre os elétrons do estado fundamental magnético e os estados não-termicamente excitados. Esta componente é conhecida como paramagnetismo de Van Vleck (χ_{VV}) ou paramagnetismo independente da temperatura (*temperature-independent paramagnetism-TIP*).

Figura 22- Curva do inverso da suscetibilidade ($1/\chi$) em função da temperatura para um material com comportamento paramagnético. Momentos se alinham ao campo magnético aplicado (H).



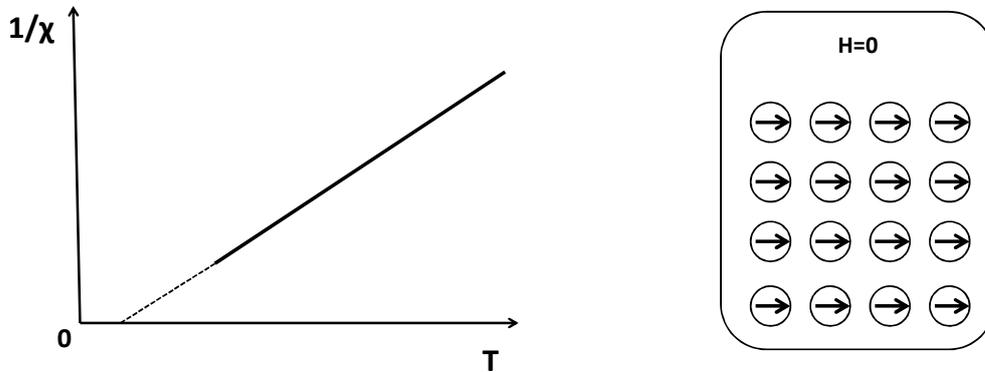
Fonte:(KAHN, 1993a)

2.6.10 Ferromagnetismo

Este comportamento magnético ocorre quando os momentos magnéticos se alinham paralelamente de forma espontânea no material. Isto cria um campo interno na ordem de 10^{-5} - 10^{-7} Oe, chamado de campo molecular ou campo de Weiss. Este ordenamento obedece à lei de Curie-Weiss (equação 1) e desaparece quando temperatura ultrapassa a temperatura de Curie (T_c), tornando-se paramagnético. Os elétrons estão alinhados dentro de cada domínio individual (Figura 23), mas a direção da magnetização não é necessariamente paralela. A aplicação do campo externo no material alinha estes domínios individuais, e o sistema atinge a magnetização de saturação

$$\chi = \frac{C}{T - T_c}$$

Figura 23- Curva do inverso da suscetibilidade ($1/\chi$) em função da temperatura, para um material com comportamento ferromagnético (esquerda). Momentos se alinham naturalmente na ausência do campo aplicado (H).

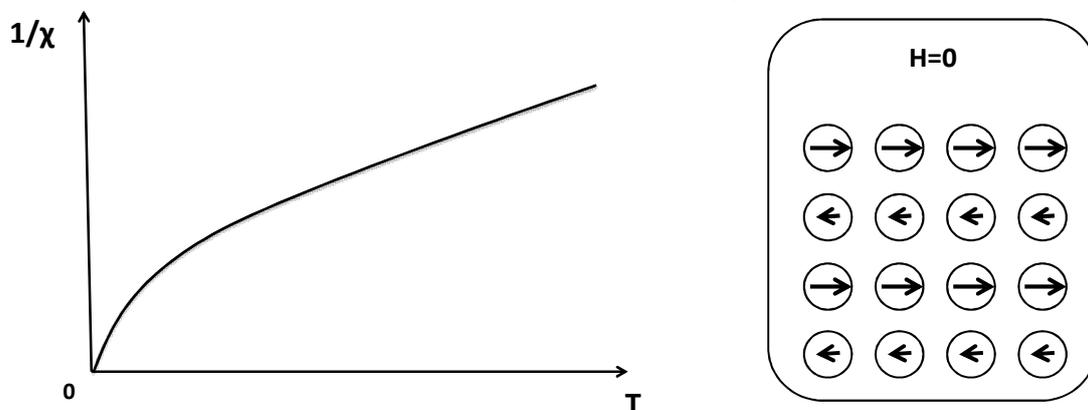


Fonte: (KAHN, 1993a)

2.6.11 Ferrimagnetismo

Estes materiais apresentam um comportamento similar ao ferromagnético. Alguns domínios podem apresentar momentos com módulos diferentes. De forma espontânea, à temperatura ambiente, estes momentos podem se alinhar antiparalelamente (Figura 24). Contudo, os momentos magnéticos se cancelam de forma parcial, resultando em uma magnetização não nula. Este ordenamento também obedece à Lei de Curie-Weiss, e se torna paramagnético acima de uma temperatura T_c .

Figura 24- Curva do inverso da suscetibilidade ($1/\chi$) em função da temperatura, para um material com comportamento ferrimagnético (esquerda). Momentos se alinham antiparalelamente na ausência do campo aplicado (H), apresenta magnetização resultante.

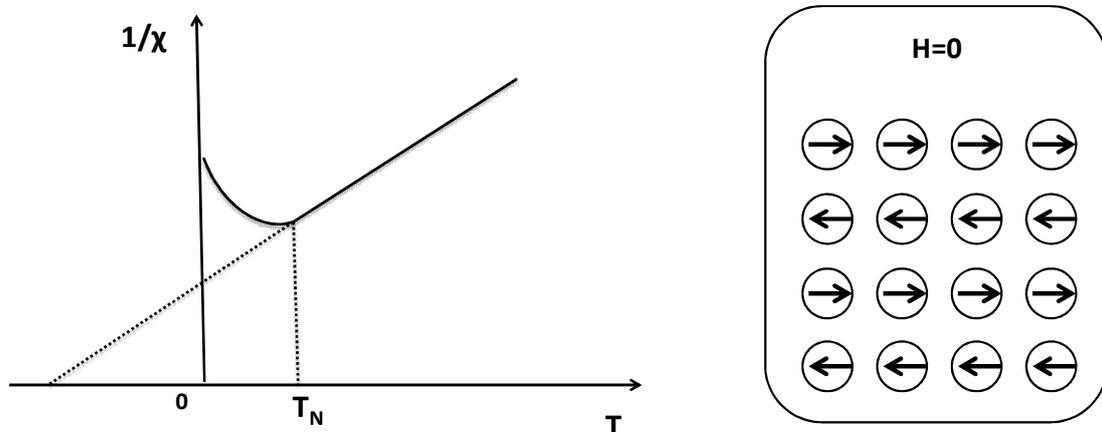


Fonte:(KAHN, 1993a)

2.6.12 Antiferromagnetismo

Este comportamento magnético tem a similaridade do ferrimagnetismo, em que os momentos dos elétrons estão alinhados antiparalelamente (Figura 25). Por outro lado, a magnetização resultante é nula. Acima da temperatura de ordenamento, conhecida como temperatura de Néel (T_N), o material apresenta um comportamento paramagnético.

Figura 25- curva do inverso da suscetibilidade ($1/\chi$) em função da temperatura, para um material com comportamento antiferromagnético. Momentos se alinham antiparalelamente na ausência do campo aplicado (H), não apresenta magnetização resultante.

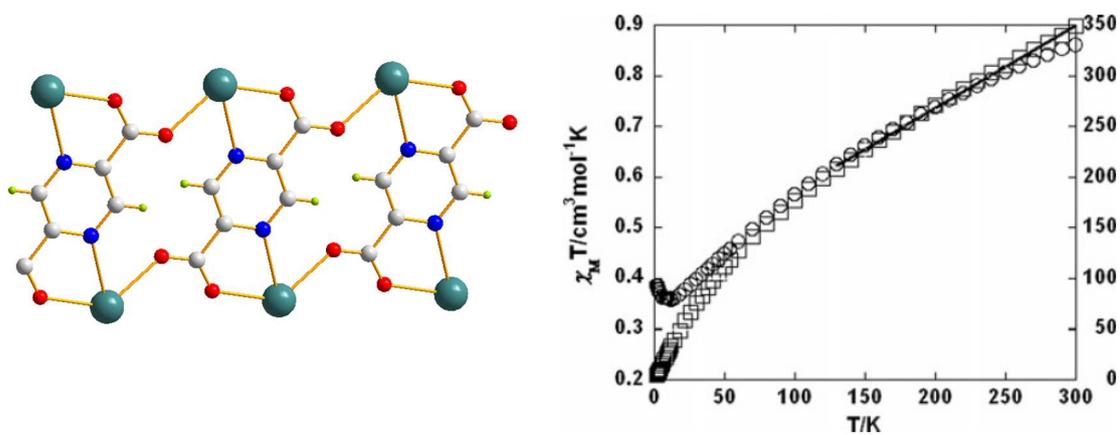


Fonte: (KAHN, 1993a)

2.6.13 Polímeros de coordenação e suas propriedades magnéticas

Diversos comportamentos magnéticos têm sido reportados para os polímeros de coordenação. A versatilidade estrutural permite que haja centros homometálicos ou heterometálicos. Em alguns casos os momentos magnéticos podem estar próximos, de modo a gerar uma interação de troca. Esta interação se dá quando as funções de onda se misturam, gerando novos estados. Estas interações propiciam o aparecimento de comportamentos magnéticos diferentes, se comparados com estruturas com centros mais afastados. Gu e Gao sintetizaram um PC com uma estrutura bidimensional, contendo o íon Ce^{3+} e o ligante pirazina-2,5-dicarboxilato (Figura 26). Os centros $Ce \cdots Ce$ apresentaram uma distância de 6,28 Å. A extrapolação da curva $1/\chi_m$ versus T mostrou a temperatura de Néel, $T_N = -129,5$ K. Isto significa uma forte interação antiferromagnética entre os centros metálicos. O material apresentou o valor $\chi_m T = 0,860$ $cm^3 \cdot K \cdot mol^{-1}$, próximo ao valor esperado de $0,806$ $cm^3 \cdot K \cdot mol^{-1}$ (GU; GAO, 2012).

Figura 26- Interação Ce···Ce do polímero de coordenação a uma distância de 6,28 Å (esquerda). Curvas $1/\chi_m$ versus T e $\chi_m T$ versus T (direita).



Fonte:(KAHN, 1993a)

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a síntese do ligante foram utilizados os reagentes ditiooxiamida (Aldrich), furfuraldeído (Aldrich), piridina (Vetec), HCl (37,5%) (Dinâmica), NaOH (Dinâmica), KMnO_4 (Dinâmica), éter (Dinâmica), etanol (Dinâmica). Os reagentes foram utilizados sem purificação, exceto o furfuraldeído, que foi destilado antes de ser adicionado ao meio reacional. Água destilada foi utilizada nas reações. Para a síntese dos PCs os sais $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar), $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), $\text{Eu}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar), $\text{Gd}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar), $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, preparados no laboratório, dimetilformamida (DMF, Dinâmica), 2-propanol (Dinâmica) foram utilizados.

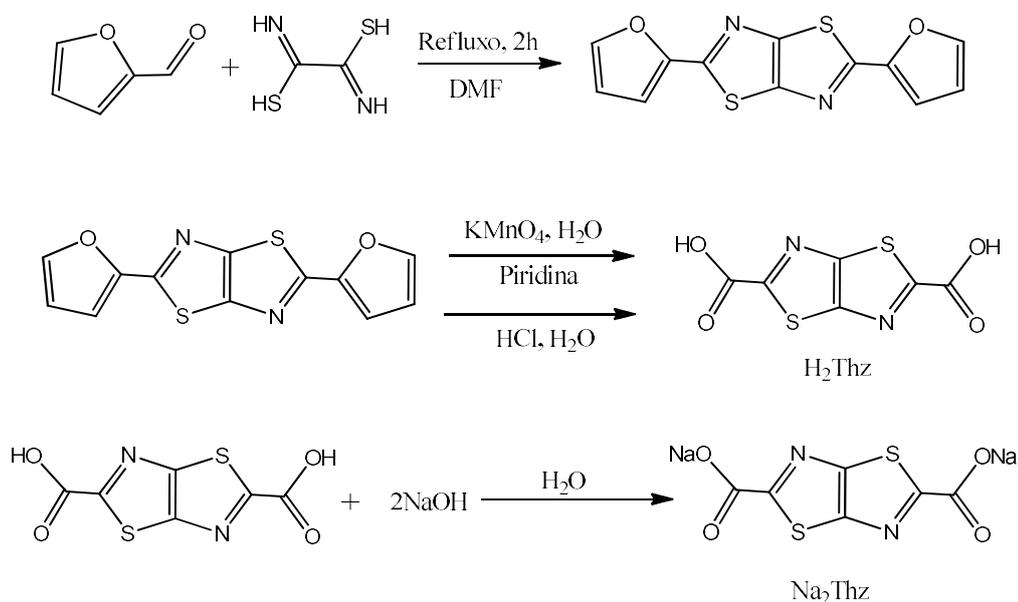
3.1 Síntese do Ligante ácido tiazolo[5,4-*d*]tiazol-2,5-dicarboxílico

A reação para obtenção do ligante (figura 27) foi baseada no trabalho de Mamada *et al*, para a primeira etapa, síntese do precursor (MAMADA *et al.*, 2007). Para oxidação foi utilizado o método de Johnson (JOHNSON; ROTENBERG; KETCHAM, 1970). O precursor 2,5-bis(2-furil)tiazolotiazol foi sintetizado em um sistema de refluxo, 500 mg (1 mmol) de ditiooxiamida em 10 mL de DMF e 1,31 g (2,1 mmol) do furfuraldeído, durante 3 horas. Houve a formação de um sólido verde-escuro, que foi filtrado a vácuo e lavado com éter e etanol. Em seguida 20 mL (0,248 mol) de piridina foram adicionados a 0,63 g (2,3 mmol) do precursor 2,5-bis(2-furil)tiazolotiazol. Esta mistura foi aquecida a 100° C, 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 KMnO_4 foi lentamente adicionado sob forte agitação do meio reacional. Após a adição KMnO_4 , 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 (37,5%). Após a acidificação, o sistema foi colocado na geladeira. Após por 30 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.

3.2 Síntese do tiazol[5,4-d]tiazol-2,5-dicarboxilato de sódio (Na_2Thz)

Em um béquer, 150 mg (0,65 mmol) de H_2Thz foi dissolvido em 100 mL de água, sob agitação. Em seguida, uma solução de NaOH , $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ foi adicionada até a dissolução completa do H_2Thz e o pH foi ajustado para 7 com uma solução de HCl , $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. A temperatura foi aumentada para $100 \text{ }^\circ\text{C}$ para reduzir o volume de água até 10 mL. O sistema foi então resfriado para temperatura ambiente. Em seguida, 20 mL de etanol foram adicionados para precipitar o sal Na_2Thz . O produto foi filtrado e seco. FTIR (pastilha de KBr , cm^{-1}): 3344 (f), 1645 (F), 1450 (m), 1367 (F), 1354 (m), 1284 (f), 1116 (m), 918 (f), 790 (f), 561 (f), 513 (f).

Figura 27- Reações da síntese do H_2Thz e do sal Na_2Thz .



Fonte: O Autor, 2018.

3.3 Síntese dos polímeros de coordenação $[\text{Ln}_2(\text{Thz})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

3.3.1 Procedimento Experimental

Dois métodos de cristalização foram empregados para obtenção dos PCs: o método de cristalização aberta e o de cristalização em gelatina (Figura 28).

3.3.1.1 Cristalização aberta (método **a**)

Este método foi utilizado no preparo de monocristais dos PCs contendo o ligante Thz²⁻ e os íons La³⁺, Eu³⁺ e Gd³⁺. Uma solução foi preparada em um frasco de penicilina, dissolvendo-se 20 mg (0,075 mmol) de H₂Thz em 5,5 mL de uma mistura de 8:3 de água/piridina. A esta solução adicionou-se, lentamente, outra solução contendo 0,026 mol de Ln(CH₃COO)₃.xH₂O (Ln= La³⁺, Eu³⁺, Gd³⁺) dissolvido em 5,5 mL de uma mistura de 8:3 de água/piridina. O frasco foi mantido livre de perturbações externas e os cristais dos PCs foram obtidos pela evaporação da solução. Os tempos de cristalização dos materiais estão descritos abaixo.

[La₂(Thz)₃(H₂O)₈].4H₂O (**1a**): Após 20 dias, cristais amarelados em forma de agulha foram obtidos, 9 mg (78 %).

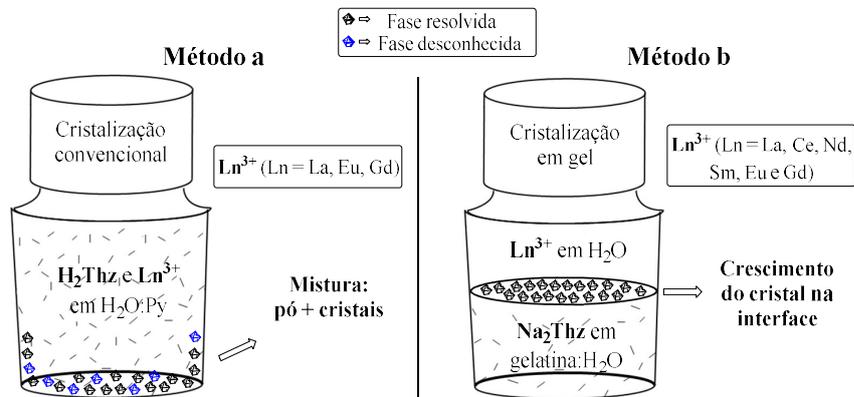
[Eu₂(Thz)₃(H₂O)₈].4H₂O (**5a**): Após 90 dias, cristais em forma de bloco foram obtidos, 8 mg (83 %).

[Gd₂(Thz)₃(H₂O)₈].4H₂O (**6a**): Após 90 dias, cristais em forma de bloco foram obtidos, 8 mg (75 %).

3.3.1.2 Cristalização em gelatina (método **b**)

O método de cristalização em gelatina foi adaptado do sistema descrito por Henisch e colaboradores (HENISCH; DENNIS; HANOKA, 1965). Em um frasco de penicilina, 0,24 g de gelatina comercial (Dr. Oetker) e 13,7 mg de Na₂Thz (0,05 mmol) foram dissolvidos em 5 mL de água, sob agitação e aquecimento. Em seguida, o frasco de penicilina foi colocado no refrigerador por 5 minutos. Depois da gelação, uma solução de 0,05 mol de Ln(CH₃COO)₃.xH₂O (Ln = La³⁺, Ce³⁺, Eu³⁺, Gd³⁺) ou LnCl₃.6H₂O (Ln = Nd³⁺, Sm³⁺) em 5 mL de água foi colocada sobre a gelatina. O frasco de penicilina foi mantido na bancada, à temperatura ambiente, por 3 dias. Em seguida, os cristais foram recuperados pela dissolução da gelatina com água quente e filtração. Finalmente, os cristais foram lavados com 2-propanol e secos sob o ar.

Figura 28- Representação dos métodos de cristalização: (a) cristalização aberta e (b) cristalização em gel.



Fonte: O Autor, 2018.

$[\text{La}_2(\text{Thz})_3(\text{H}_2\text{O})_8].4\text{H}_2\text{O}$ (**1b**): policristais de cor amarela foram formados, 14 mg (78 %). FTIR (pastilha de KBr, cm^{-1}): 3325 (m), 1619 (F), 1436 (m), 1372 (m), 1354 (m), 1297 (f), 1149 (f), 1137 (f), 806 (fr), 778 (f), 568 (f), 529 (fr).

$[\text{Ce}_2(\text{Thz})_3(\text{H}_2\text{O})_8].4\text{H}_2\text{O}$ (**2b**): cristais de cor amarela em blocos foram formados, 14 mg (78 %).

FTIR (pastilha de KBr, cm^{-1}): 3235 (m), 1624 (F), 1436 (m), 1371 (m), 1352 (m), 1296 (f), 1150 (f), 1137(f), 805 (f), 777 (f), 568 (f), 528 (f).

$[\text{Nd}_2(\text{Thz})_3(\text{H}_2\text{O})_8].4\text{H}_2\text{O}$ (**3b**): policristais de cor cinza foram formados, 12 mg (77%). FTIR (pastilha de KBr, cm^{-1} : 3334 (m), 1617 (F), 1437 (m), 1373 (m), 1355 (m), 1297 (f), 1152 (f), 1139 (f) 806 (f), 778 (f), 568 (f), 530 (f).

$[\text{Sm}_2(\text{Thz})_3(\text{H}_2\text{O})_8].4\text{H}_2\text{O}$ (**4b**): policristais de cor amarela foram formados, 13 mg (83 %). FTIR (KBr pellets, cm^{-1}): 3381 (m), 1635 (F), 1437 (m), 1374 (m), 1356 (m), 1298 (f), 1155 (f), 1141 (f), 808 (f), 778 (f), 567 (f), 530 (f).

$[\text{Eu}_2(\text{Thz})_3(\text{H}_2\text{O})_8].4\text{H}_2\text{O}$ (**5b**): policristais de cor amarela foram formados, 14 mg (78 %). FTIR (KBr pellets, cm^{-1}): 3395 (m), 1643 (F), 1441 (m), 1368 (m), 1349 (m), 1302 (f), 1152 (f), 1110 (f), 809 (f), 784 (f), 575 (f), 531 (f).

$[\text{Gd}_2(\text{Thz})_3(\text{H}_2\text{O})_8].4\text{H}_2\text{O}$ (**6b**): policristais de cor amarela foram formados, 14 mg (78 %). FTIR (KBr pellets, cm^{-1}): 3254 (m), 1619 (F), 1438 (m), 1374 (m), 1358 (m), 1297 (f), 1158 (f), 1143 (f), 809 (f), 778 (f), 568 (f), 531 (f).

3.4 Síntese dos polímeros de coordenação com misturas de lantanídeos

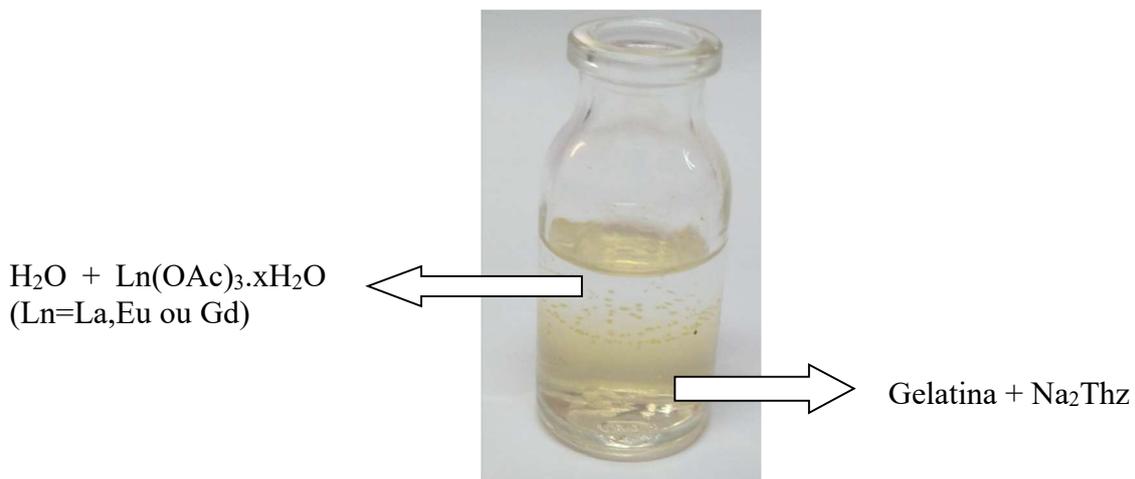
Os materiais foram preparados para conter os percentuais em número de mol de 25, 50, 75, 90% do íon Eu^{3+} , considerando-se que a matriz de 0% contenha apenas La. Adicionalmente, uma amostra contendo 99% de Gd^{3+} e 1% de Eu^{3+} foi preparada seguindo o mesmo procedimento. No preparo do material, 0,05 mmol dos sais foram pesados (tabela 2). Os materiais foram preparados em um frasco de penicilina (figura 29), com a dissolução de 0,24 mg de gelatina e 13,7 g (0,05 mmol) de Na_2Thz , ambas as quantidades fixas para todas as amostras, em 5 mL de água sob agitação a uma temperatura de 90°C . Após total dissolução, o frasco foi colocado no congelador por 5 min. A solução contendo os íons lantanídeos foi colocada sobre a gelatina. Após três dias, observou-se a formação de cristais. Estes foram recuperados por filtragem a vácuo e lavados com 10 mL de isopropanol.

Tabela 2- Massa dos sais dos íons La^{3+} ou Gd^{3+} e Eu^{3+} adicionados nas amostras.

Amostra	m_{Eu} (mg)	m_{La} (mg)	m_{Gd} (mg)
1%	0,22	...	21,9
25%	5,5	12,8	...
50%	10,9	8,6	...
75%	16,4	4,3	...
90%	19,7	1,7	...

Fonte: O autor, 2018.

Figura 29- Sistema bifásico de cristalização gelatina/solução em um frasco de penicilina.



Fonte: O Autor, 2018.

3.5 Síntese da segunda fase com Eu^{3+} e Thz^{2-}

Os materiais utilizados para síntese desta estrutura foram: $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, H_2Thz , água deionizada e DMF, autoclave de teflon com capacidade de 22 mL envolvida com uma capa de aço hermeticamente fechada. O sal contendo Eu^{3+} e o ligante foram dissolvidos separadamente, em dois béqueres de 10 mL. Em um béquer o sal foi dissolvido em 7,5 mL de H_2O , no outro o ligante foi dissolvido em 7,5 mL de DMF. As duas soluções foram misturadas, e houve turbidez instantânea após a mistura. A mistura resultante foi inserida em uma autoclave (figura 30). O sistema foi colocado em uma estufa mantida a 145°C durante 24 h. Foram obtidos cristais róseos em forma de prisma tetragonal. Estes foram recuperados por filtração a vácuo e em seguida lavados com isopropanol.

Figura 30- autoclave utilizada como meio reacional solvotérmico



Fonte: O Autor, 2018.

3.6 Caracterização

3.6.1 Espectroscopia vibracional

Os espectros no infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro Bruker IFS66 com transformada de Fourier, numa faixa de número de onda entre 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} . As amostras foram misturadas ao KBr, em seguida pastilhas desta mistura foram preparadas em uma prensa.

3.6.2 Espectroscopia no UV-Vis por reflectância difusa

As medidas de espectroscopia no UV-Vis no estado sólido foram obtidas com um espectrofotômetro Shimadzu UV-2600, com uma esfera de integração ISR-2600, na faixa de 300-1400 nm.

3.6.3 Difração de raios-X de monocristal

Os dados de difração de raios-X foram coletados em um difratômetro Bruker CCD SMART APEX II com radiação $K\alpha$ do molibdênio (0.7107 Å). SADABS (SHELDRICK, 1997a) foi usado para colocar os dados em escala e fazer a correção *multi-scan* de absorção. As estruturas foram resolvidas por método direto usando SHELXS-97 (SHELDRICK, 1997b) e subsequentemente uma análise de mapas por diferença de Fourier para determinação das posições dos átomos, exceto o hidrogênio. O refinamento foi feito utilizando o programa SHELXL-2018 (SHELDRICK, 2015). Os números de referências para os *Crystallographic Information Files* (CIF) são CCDC 1841510-1847513. Cópias desses arquivos podem ser obtidas gratuitamente, por solicitação ao CCDC (12 Union Road, Cambridge CH21EZ, UK, ou e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk, ou <http://www.ccdc.cam.ac.uk>). Os dados cristalográficos, detalhes experimentais e os resultados dos refinamentos estão resumidos na tabela 3.

3.6.4 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 $K\alpha$ do cobre (1,541 Å). Foram utilizados os seguintes parâmetros: 2θ entre 5 ° e 90 °, incrementos de 0,02 ° e aquisição de 1 s por incremento. As amostras foram maceradas e colocadas em porta-amostras plásticos padrão do aparelho.

3.6.5 Análise termogravimétrica

As análises de termogravimetria foram realizadas sob atmosfera de N_2 , de fluxo 50 mL.min⁻¹ em um analisador termogravimétrico TGA 50-H da Shimadzu. O aquecimento foi feito a uma taxa de 5 °C.min⁻¹, de temperatura ambiente até 800 °C.

3.6.6 Microscopia óptica

As imagens de microscopia óptica foram obtidas em um Olympus modelo BX61 de magnificação até 1000x.

3.6.7 Espectroscopia de luminescência

As amostras foram maceradas e colocadas em um suporte contendo fita de carbono para fixação do pó. 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 do detector, usando espelhos 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.

3.6.8 Magnetometria

O comportamento magnético estático dos compostos foi estudado por meio de medidas de magnetização. Para isto, os experimentos foram realizados em um *Physical Properties Measurement System* (PPMS) da Quantum Design, pelo uso de um magnetômetro de extração em um sistema com opção de medidas AC (*extraction magnetometer in the AC measurement system*, ACMS), em uma faixa de temperatura de 5 a 300 K e um campo aplicado de 1 kOe.

4 RESULTADOS

4.1 Polímeros de coordenação $[\text{Ln}_2(\text{Thz})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

4.1.1 Difração de raios-X de monocristal

A difração de raios-X de monocristal mostrou que os polímeros de coordenação cristalizaram no grupo espacial triclínico P-1 para ambos os métodos. Uma rede bidimensional com uma fórmula molecular geral $[\text{Ln}_2(\text{Thz})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ pode ser observada. Os dados obtidos das medias experimentais estão exibidos na tabela 3. Devido à isoestruturalidade entre as amostras, a amostra **2b** foi escolhida arbitrariamente para a discussão cristalográfica detalhada.

Tabela 3- Dados de difração de raios-X de monocristal e parâmetros de refinamento para os compostos **1a**, **2b**, **5a** e **6a**.

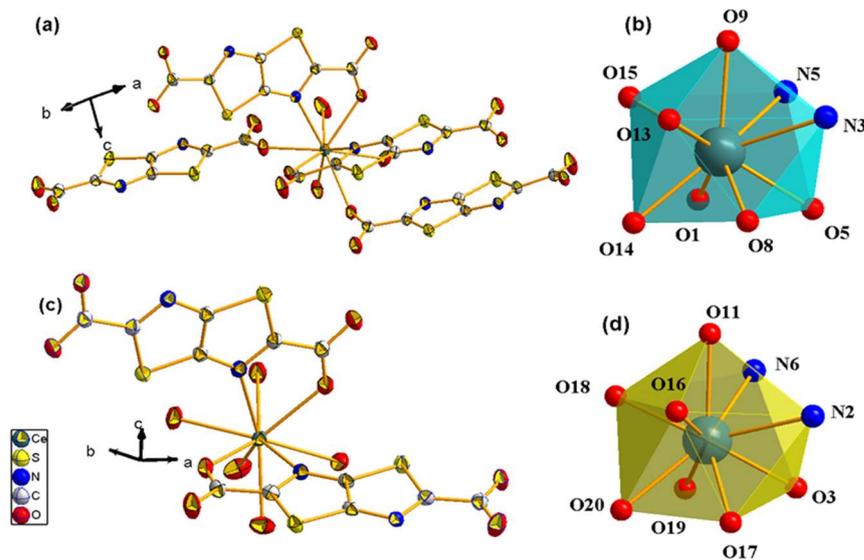
Compound	1a	2b	5a	6a
Fórmula química	La ₂ C ₁₈ H ₂₄ N ₆ O ₂₄ S ₆	Ce ₂ C ₁₈ H ₂₄ N ₆ O ₂₄ S ₆	Eu ₂ C ₁₈ H ₂₄ N ₆ O ₂₄ S ₆	Gd ₂ C ₁₈ H ₂₄ N ₆ O ₂₄ S ₆
Massa molar	1178,61 g/mol	1181,03 g/mol	1204,71 g/mol	1215,30 g/mol
Sistema cristalino	Triclínico	Triclínico	Triclínico	Triclínico
Temperatura (K)	296(2)	296(2)	296(2)	296(2)
Grupo espacial	P-1	P-1	P-1	P-1
<i>a</i> (Å)	12,481(4)	12,442(10)	12,359(3)	12,346(3)
<i>b</i> (Å)	12,647(4)	12,595(10)	12,473(3)	12,443(3)
<i>c</i> (Å)	13,427(4)	13,381(2)	13,332(3)	13,330(3)
α (°)	107,452(0)	107,445(10)	107,460(10)	107,312(10)
β (°)	110,793(0)	110,715(10)	110,450(10)	110,361(10)
γ (°)	95,668(0)	95,796(10)	96,061(10)	96,150(10)
Volume (Å ³)	1839,46(10)	1820,15(4)	1785,48(7)	1781,31(7)
Z	2	2	2	2
D _c (mg m ⁻³)	2,128	2,155	2,241	2,266
μ (mm ⁻¹)	2,730	2,913	3,933	4,144
F(000)	1152	1156	1176	1180
Faixa da coleção de dados (°)	1,734 a 26,314	1,742 a 28,441	1,75 a 26,51	1,75 a 27,16
Reflexões coletadas	34571	44673	31835	34457
Transmissão max, mim	0,88 e 0,73	0,662 e 0,57	0,65 e 0,47	0,61 e 0,43
Dados/limitações/parâmetros	7465 / 0 / 525	9149 / 0 / 585	7393 / 0 / 527	7869 / 0 / 519
Índices R finais [I > 2s(I)] ^a	R1=0,042, wR2=0,097	R1=0,03, wR2=0,068	R1 =0,031, wR2 = 0,074	R1 = 0,034, wR2 = 0,077
Índices R Finais (todos os dados)	R1 = 0,063, wR2 = 0,108	R1 = 0,050, wR2 = 0,068	R1 =0,041, wR2 = 0,079	R1 = 0,047, wR2 = 0,084
Maior dif. de pico e hole (e Å ⁻³)	0,968 e -0,778	0,787 e -0,654	1,651 e -1,296	2,021 e -1,663

$$^a R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}; wR_2 = \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}^{1/2}$$

Dois centros metálicos distintos, ambos com número de coordenação 9, foram observados. O primeiro centro metálico, Ln(1)N2O7 (figura 31a), apresentou um ambiente de coordenação contendo quatro ligantes Thz²⁻ e três moléculas de água. Este centro metálico também apresentou dois modos de coordenação distintos: o modo monodentado, no qual o átomo de oxigênio do carboxilato está coordenado ao íon Ln³⁺, e o modo quelado, no qual o íon está coordenado ao átomo de nitrogênio do anel tiazol e a um átomo de oxigênio do carboxilato. O segundo centro metálico, Ln(2)N2O7 (figura 31c), apresentou um ambiente de coordenação contendo dois ligantes Thz²⁻ e cinco moléculas de água. Neste segundo sítio

metálico apenas o modo monodentado, no qual o íon está ligando a um oxigênio, foi observado. As distâncias de ligação entre os átomos coordenados aos metais apresentaram as seguintes faixas de distâncias: de 2,442(2) a 2,652(2) Å para o Ce-O e de 2,683(3) a 2,722(4) Å para Ce-N. A faixa dos ângulos para O-Ce-O variou de 65.10(11)° a 150.16(13)°. Estes valores estão de acordo com a faixa encontrada na literatura para PCs contendo estes íons Ln^{3+} (GU; GAO, 2012), (SONG et al., 2016). Os valores do volume da cela unitária das redes diminuem do La em direção ao Gd. Isto concorda com a contração lantanídica esperada para estes metais (LU; JIANG; LU, 2010). A geometria do poliedro de coordenação em torno do íon Ln^{3+} foi do tipo anti-prisma quadrado monoencapuzado (RUIZ-MARTÍNEZ; CASANOVA; ALVAREZ, 2008) (figura 31b e d).

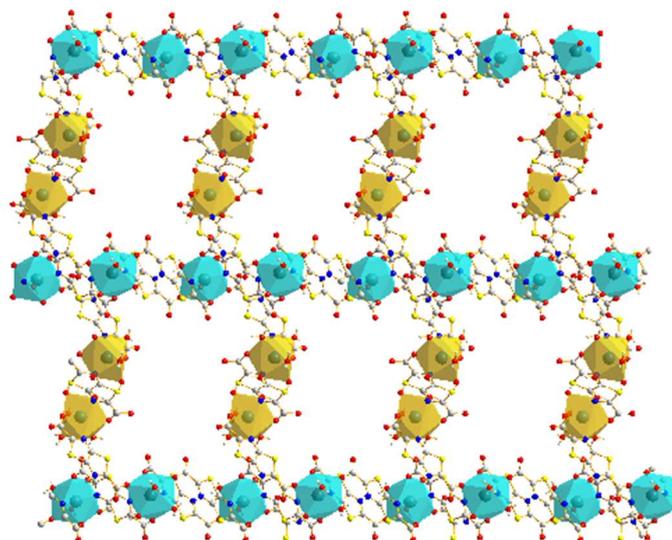
Figura 31- Ligante tiazolo[5,4-*d*]tiazol-2,5-dicarboxilato e os modos de coordenação presentes na estrutura: modo quelado (esquerda) e modo monodentado (direita).



Fonte: O Autor, 2018.

Na rede bidimensional (Figura 32) é possível observar uma expansão de um tipo de centro $\text{Ce}(1)\text{N}2\text{O}7$ (azul) em uma direção. A outra direção é formada pelo o outro centro metálico. Estas cadeias estão conectadas por um par de $\text{Ce}(2)\text{N}2\text{O}7$ (amarelo). A distância entre os metais dos centros $\text{Ce}(1)\cdots\text{Ce}(1)$ é de 8.80 Å, enquanto que a distância entre os centros metálicos $\text{Ce}(2)\cdots\text{Ce}(2)$ é de 8.85 Å.

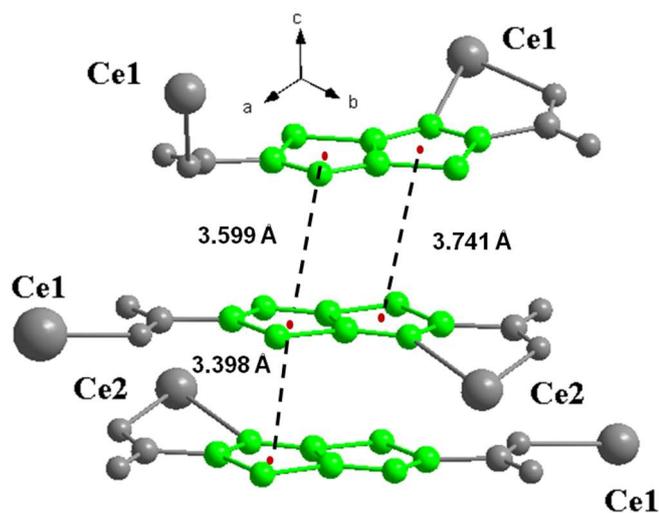
Figura 32- Rede 2-D do polímero $[\text{Ln}_2(\text{Thz})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Eu}, \text{Gd}$) observado na direção $[001]$.



Fonte: O Autor, 2018.

A menor distância entre os centros metálicos Ce(1) e Ce(2) é de 9.32Å . As interações de empilhamento $\pi-\pi$ entre os anéis de tiazol presentes (Figura 33) contribuem para o empacotamento e a formação do cristal. Os valores das distâncias entre os centróides dos anéis é de 3.599Å , 3.398Å , 3.741Å , estes valores estão de acordo com a faixa esperada para estas interações supramoleculares (CURTIS; CAO; KAMPF, 2004).

Figura 33- Perspectiva da representação 2-D do PC $[\text{Ce}_2(\text{THz})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ao longo da direção $[101]$.

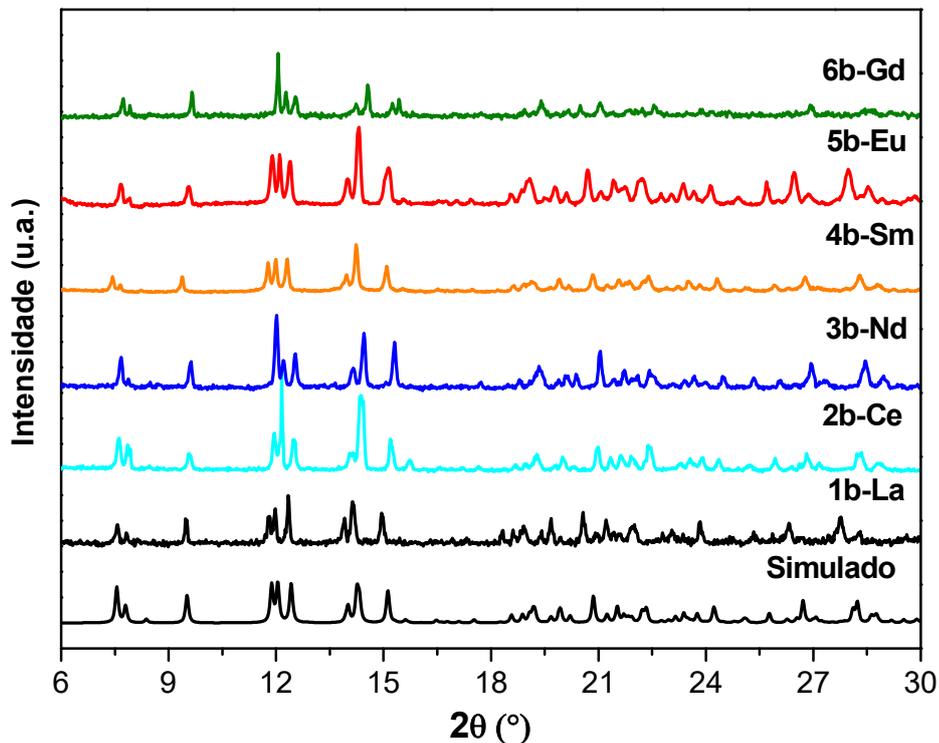


Fonte: O Autor, 2018.

4.1.2 Difração de raios-X de pó

O DRX de pó das amostras **b**, obtidos pelo método de cristalização em gelatina (Figura 34), apresentou diversos picos de difração bem definidos. Isto mostra que todos os PCS têm alta cristalinidade, como esperado. Estes padrões de difração também mostram que as redes são isoestruturais. Isto se deve aos valores dos raios dos íons trivalentes dos lantanídeos no estado sólido apresentarem valores próximos: La^{3+} (1,061Å), Ce^{3+} (1,034Å) , Nd^{3+} (0,995Å), Sm^{3+} (1,140Å), Eu^{3+} (0,964 Å), Gd^{3+} (0,938 Å) (COTTON; WILKINSON, 1972). Além disso, o padrão simulado do cristal selecionados para difração de raios-X de monocristal das amostras obtidas pelo método **a** mostra que se trata da mesma fase obtidas pelo método **b**.

Figura 34- DRX dos PCs obtidos pelo método **b** de cristalização em gel e o padrão simulado a partir de DRX do CIF do PC **1a-La**.



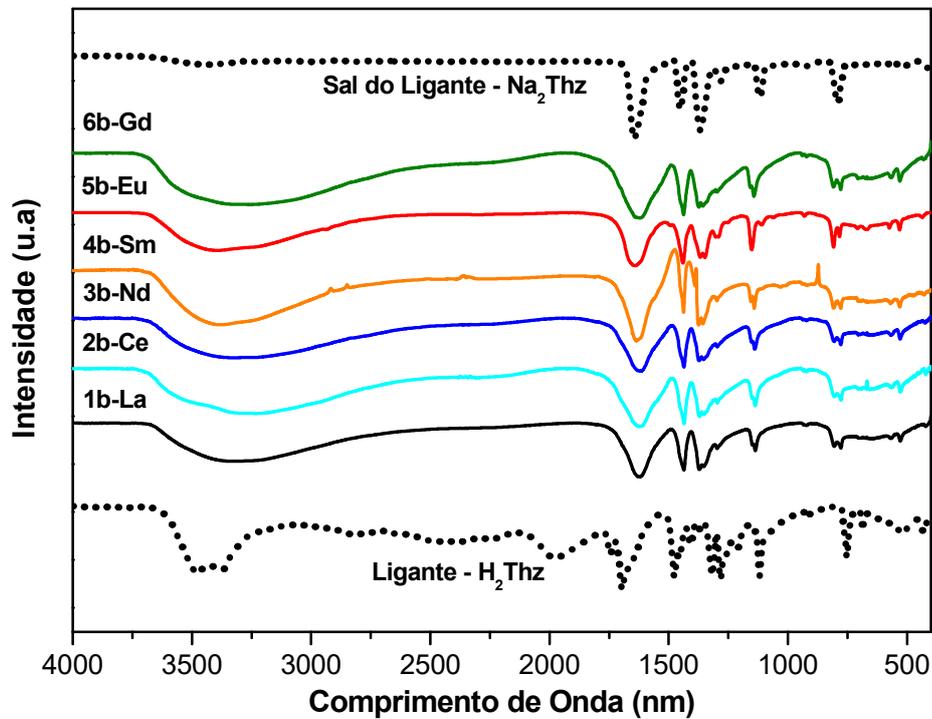
Fonte: O Autor, 2018.

4.1.3 Espectroscopia no Infravermelho

A espectroscopia das amostras obtidas pelo método **b** em comparação com o ligante H_2Thz puro (figura 35) mostra que há a preservação da identidade do mesmo. A banda larga entre 3750 cm^{-1} e 2500 cm^{-1} corresponde ao estiramento O-H das moléculas de água presentes na primeira esfera de coordenação dos PCS e nas cavidades da rede. As bandas referentes ao estiramento assimétrico e simétrico da carboxila dos PCs foram as seguintes: **1b** 1619 cm^{-1} e

1372 cm^{-1} , **2b** 1624 cm^{-1} e 1371 cm^{-1} , **3b** 1617 (F), 1437 (m), 1373, **4b** 1635 cm^{-1} e 1374 cm^{-1} , **5b** 1643 cm^{-1} e 1368 cm^{-1} , **6b** 1619 cm^{-1} e 1374 cm^{-1} . Como esperado, o estiramento assimétrico se desloca para números de onda mais altos e o simétrico, para números de onda mais baixos, em comparação com o sal de sódio Na_2Thz 1645 cm^{-1} e 1367 cm^{-1} (DEACON, 1980). Estes deslocamentos são uma evidência de que o ligante está coordenado ao íon Ln^{3+} . As altas massas dos Ln^{3+} em relação aos átomos de oxigênio do Thz^{2-} fazem com que as bandas se desloquem, devido à relação do número de onda com a raiz quadrada do inverso da massa reduzida da entre íon lantanídeo e oxigênio.

Figura 35- Espectro no infravermelho das amostras obtidas pelo método **b** de cristalização, o ligante H_2Thz , e o sal do ligante Na_2Thz .



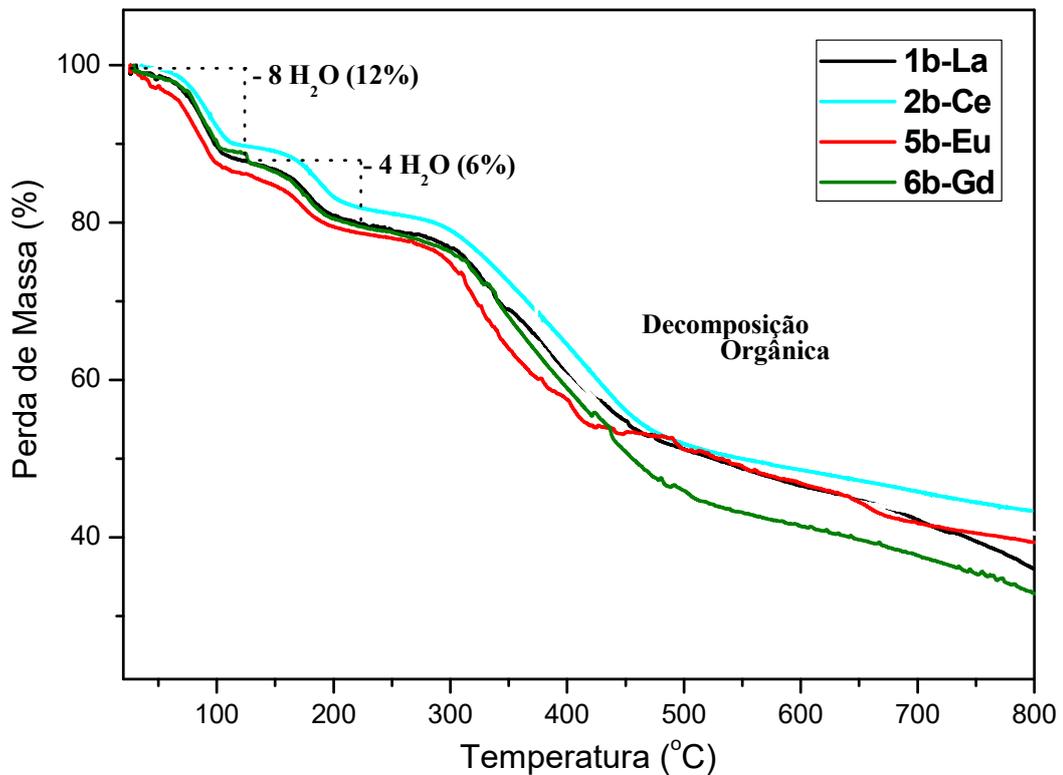
Fonte: O Autor, 2018.

4.1.4 Análise termogravimétrica

Considerando todos os PCs obtidos como isoestruturais, quatro amostras deles foram escolhidas para o estudo térmico. Para, as fórmulas moleculares $[\text{Ln}_2(\text{Thz})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ obtidas dos dados cristalográficos dos PCs foram consideradas. Assumindo as fórmulas dos PCs **1b**, **2b**, **5b**, **6b** como 1178,61 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 1811,03 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 1204,71 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ e 1215,30 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ respectivamente, pode-se associar os eventos de perda de massa às espécies químicas contidas no ligante Thz^{2-} à medida que se aumenta a temperatura. Na análise termogravimétrica (Figura

36) é possível observar três eventos. No primeiro evento, de 27 a 127 °C, há a perda de 12% de massa ($144 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), que corresponde a oito moléculas de água. No segundo evento, de 127 a 230 °C, há uma perda de 6% de massa, que corresponde a quatro moléculas de água. Estes eventos concordam perfeitamente com os dados cristalográficos. Estas doze moléculas de água estão presentes nos PCs como águas de coordenação e como águas de cristalização. Um terceiro evento, iniciando em torno de 230 °C, mostra a decomposição da parte orgânica do polímero de coordenação.

Figura 36- Curvas de TGA das amostras obtidas pelo método **b** de cristalização.



Fonte: O Autor, 2018.

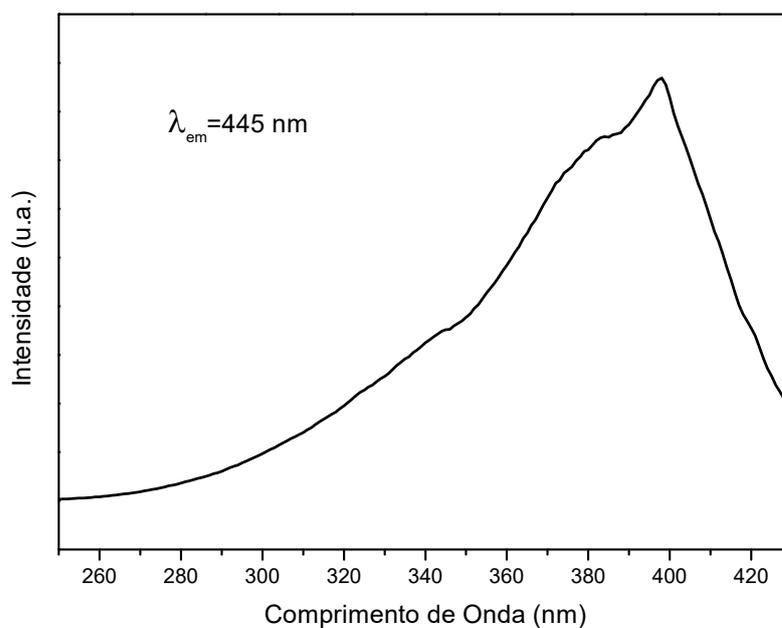
4.1.5 Luminescência

4.1.5.1 Espectros de emissão e excitação do sal Na_2Thz

O espectro de excitação do sal do ligante (figura 37), Na_2Thz , foi obtido para uma faixa de 250 a 430 nm, fixando-se o comprimento de onda de emissão em 445 nm. O perfil da curva exibiu dois ombros suaves, em 350 nm e 390 nm, e um pico em 400 nm. Para se obter o espectro de emissão, a amostra foi excitada em um comprimento de onda de 340 nm. O espectro de emissão (figura 38) apresentou uma banda larga referente à transição $\pi^* \rightarrow \pi$, com máximo em

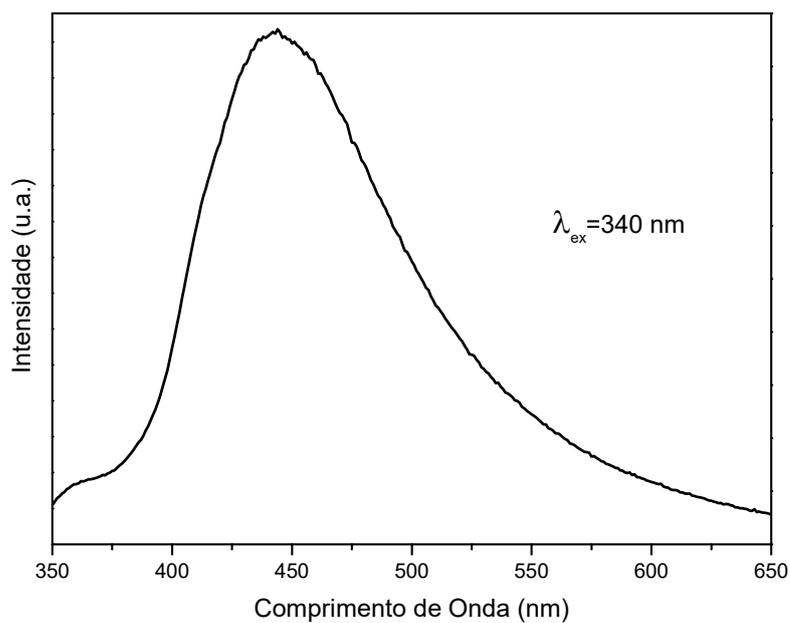
444 nm. Também é possível observar um ombro em 365 nm. Quando a gelatina contendo este sal dissolvido é submetida à luz negra, a emissão no azul é perceptível a olho nu. Isto é condizente com o comprimento de onda máximo do espectro de emissão.

Figura 37- Espectro de excitação do sal Na_2Thz com máximo de emissão em 445 nm.



Fonte: O Autor, 2018.

Figura 38- Espectro de emissão do sal Na_2Thz com máximo em 444 nm.

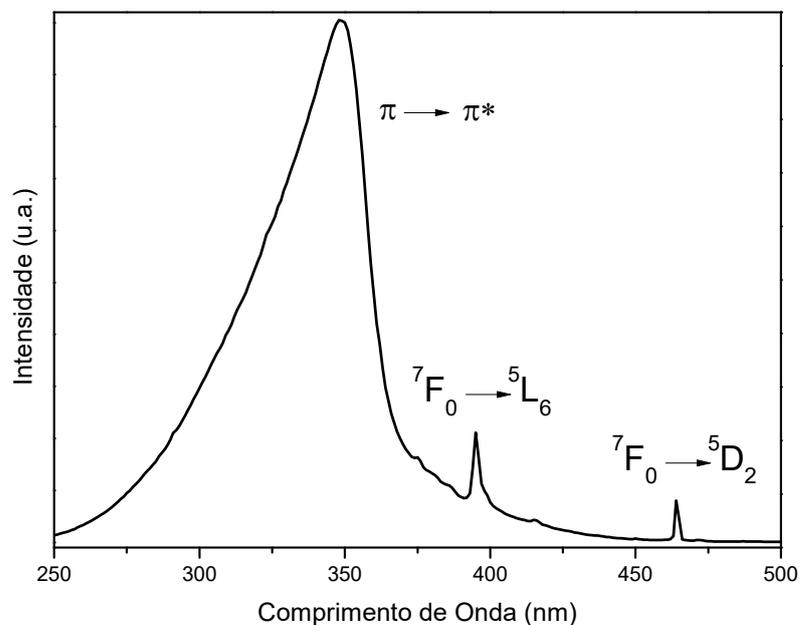


Fonte: O Autor, 2018.

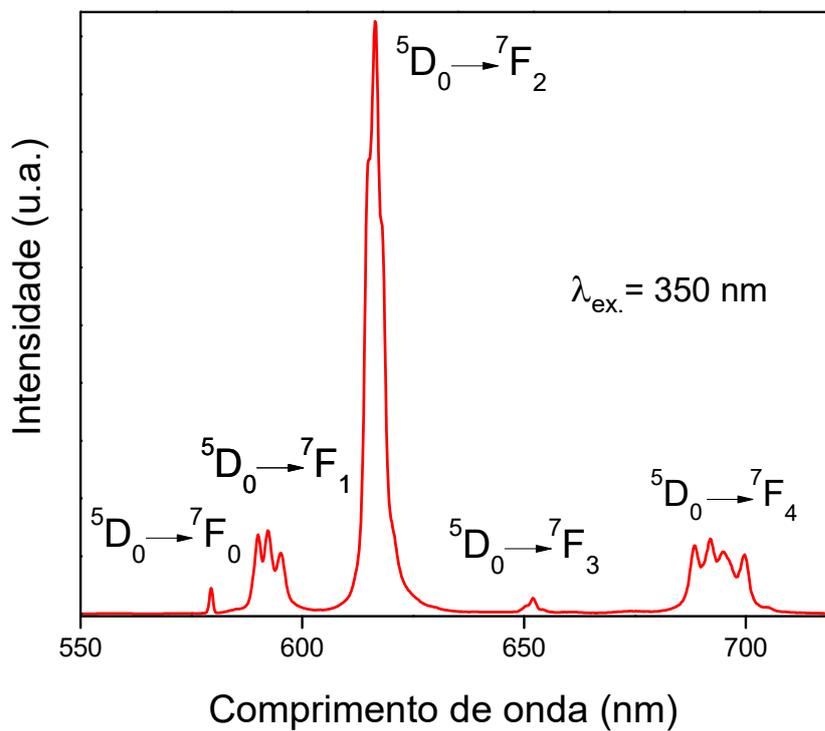
4.1.5.2 Espectro de excitação, emissão e tempo de vida do polímero de coordenação **5b**

O espectro de excitação do polímero de coordenação **5b** foi obtido na faixa de 250 a 550 nm com um máximo de emissão observado em 616 nm (Figura 39). A banda larga com o máximo em 350 nm corresponde à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do ligante. Também foram observadas as transições do metal para o ligante, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ em 395 nm e a transição entre os os níveis do Eu^{3+} , ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ em 464 nm. O espectro de emissão (Figura 40) apresentou as transições típicas, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0-4}$ (579 nm, 592 nm, 616 nm, 652 nm, 692 nm), para o íon Eu^{3+} (DANNENBAUER et al., 2014). A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ indica que o íon ocupa um sítio de coordenação com simetria C_{nv} , C_n or C_s . Isto está de acordo com a simetria C_{4v} observada na estrutura cristalográfica. Este resultado associado a uma única banda da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ indica um único centro emissor de Eu^{3+} (BINNEMANS, 2015b). Isto não é esperado, pois os dados cristalográficos exibem dois sítios emissores distintos. Este comportamento foi observado em um PC 2-D que contém os ligante 2-(metiltio)benzoato e dois íons Eu^{3+} com as simetrias D_{4d} e D_{2d} . O estudo das taxas de transferência de energia sugerem que sítios interagem para formar um único estado emissor (OLIVEIRA et al., 2016). Com este comportamento evidente, o tempo de vida da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ foi ajustado para uma função monoexponencial (Figura 41).

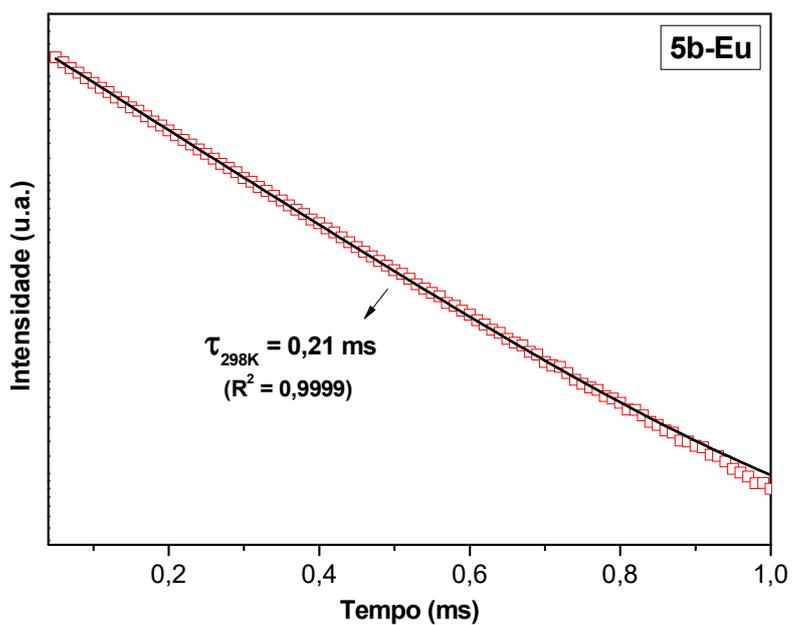
Figura 39- Espectro de excitação do PC **5b** com máximo de emissão em 616 nm .



Fonte: O Autor, 2018.

Figura 40- Espectro de emissão do PC **5b** com máximo de excitação em 350 nm.

Fonte: O Autor, 2018.

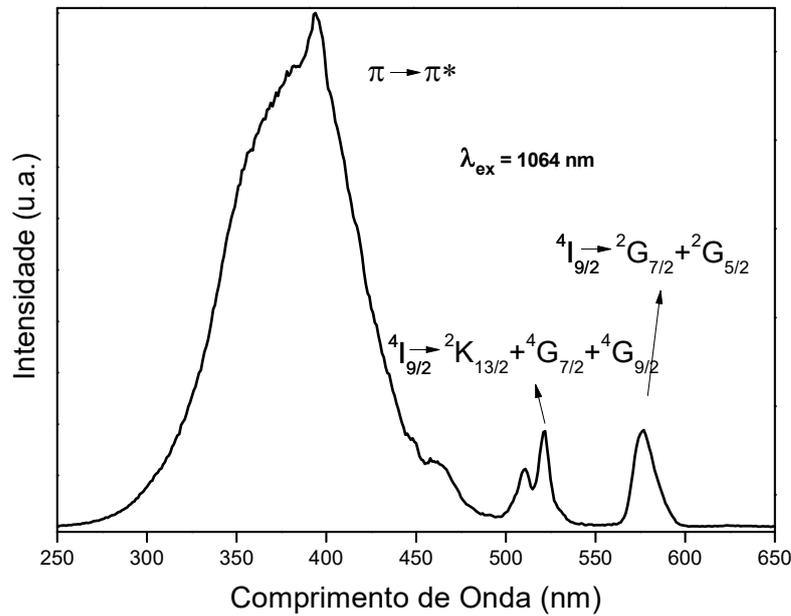
Figura 41- Tempo de vida com ajuste monoexponencial do PC **5b** monitorado na transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$.

Fonte: O Autor, 2018.

4.1.5.3 Espectro de excitação e emissão do polímero de coordenação **3b**

O espectro de excitação na faixa de 250 nm a 600 nm com um máximo de emissão em 1068 nm (Figura 42). O pico máximo da banda de excitação aparece em 394 nm e corresponde à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do ligante. Em 522 nm e 576 nm, observa-se as transições ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2K_{13/2} + {}^4G_{7/2} + {}^4G_{9/2}$ e ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{7/2} + {}^4G_{5/2}$, respectivamente (DANNENBAUER et al., 2014).

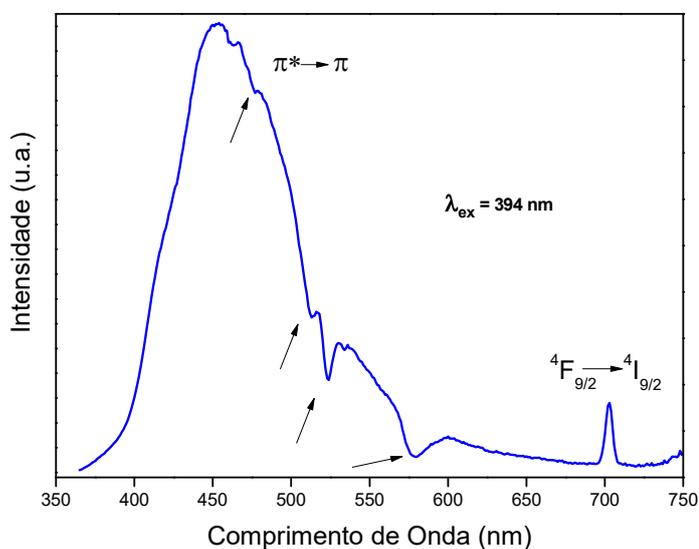
Figura 42- Espectro de excitação do PC **3b** com máximo de emissão em 1064 nm.



Fonte: O Autor, 2018.

O espectro emissão entre 350 e 750 nm do composto **3b** apresentou a banda larga da transição do $\pi^* \rightarrow \pi$ do ligante com o máximo em 455 nm (Figura 43). Também é possível observar a transição ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ em 702 nm. A reabsorção por parte do íon Nd^{3+} é evidente em várias regiões do espectro (setas).

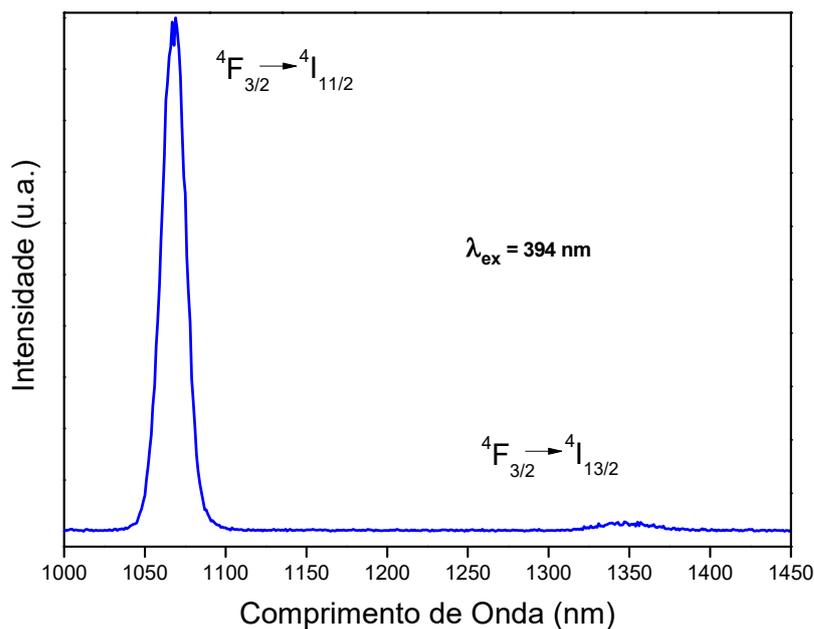
Figura 43- Espectro de emissão na faixa do uv-vis do PC **3b** com máximo de excitação em 394 nm. As setas indicam as regiões de reabsorção.



Fonte: O Autor, 2018.

O espectro de emissão entre 1000 e 1450 nm, região do infravermelho próximo, apresentou as transições ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ (1068 nm) e ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ (1348 nm) (DANNENBAUER; ZOTTNICK; MÜLLER-BUSCHBAUM, 2017) (Figura 44). A transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ é bastante explorada no estudo dos lasers aleatórios, em que a intensidade da banda aumenta exponencialmente e a largura da banda se estreita de 1 a 2 nm (MOURA et al., 2015).

Figura 44- Espectro de emissão do PC **3b** com excitação em 394 nm.

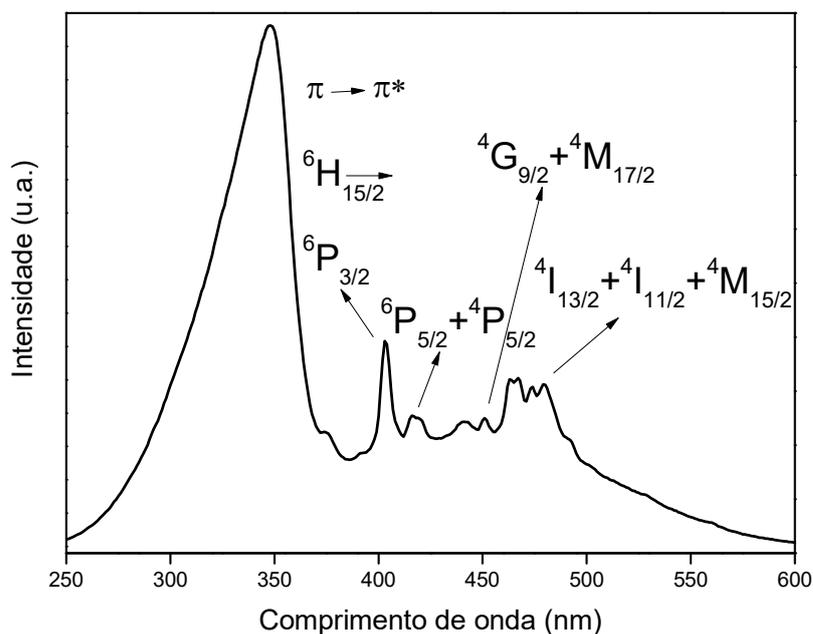


Fonte: O Autor, 2018.

4.1.5.4 Espectro de excitação e emissão do polímero de coordenação **4b**

O espectro de excitação do PC **4b** na faixa de 250 a 500 nm com um máximo em 642 nm foi obtido (Figura 45). Na região em torno de 350 nm a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do ligante é observada. Também é possível observar as transições do íon Sm^{3+} ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6P_{3/2}$, ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6P_{3/2}$, ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6P_{5/2} + {}^4P_{5/2}$, ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6G_{9/2} + {}^4M_{17/2}$, ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2} + {}^4I_{11/2} + {}^4M_{15/2}$ em 403 nm, 416 nm, 449 nm e 480 nm respectivamente

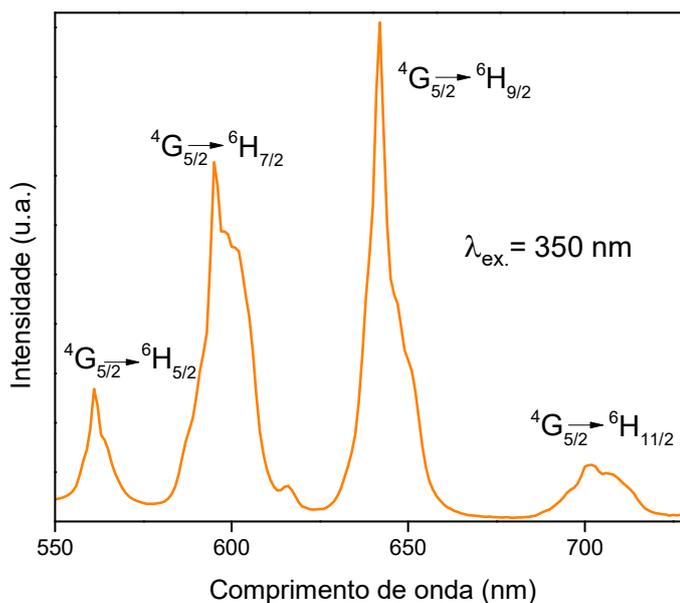
Figura 45- Espectro de excitação do PC **4b** com máximo de emissão em 643 nm.



Fonte: O Autor, 2018.

O espectro de emissão observado na região do visível (550 a 730 nm), com excitação em 350 nm (Figura 46). As transições típicas do íon Sm^{3+} (${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2,7/2,9/2,11/2}$, em 561, 595, 642 e 702 nm) foram observadas.

Figura 46- Espectro de emissão do PC **3b** com máximo de excitação em 350 nm.

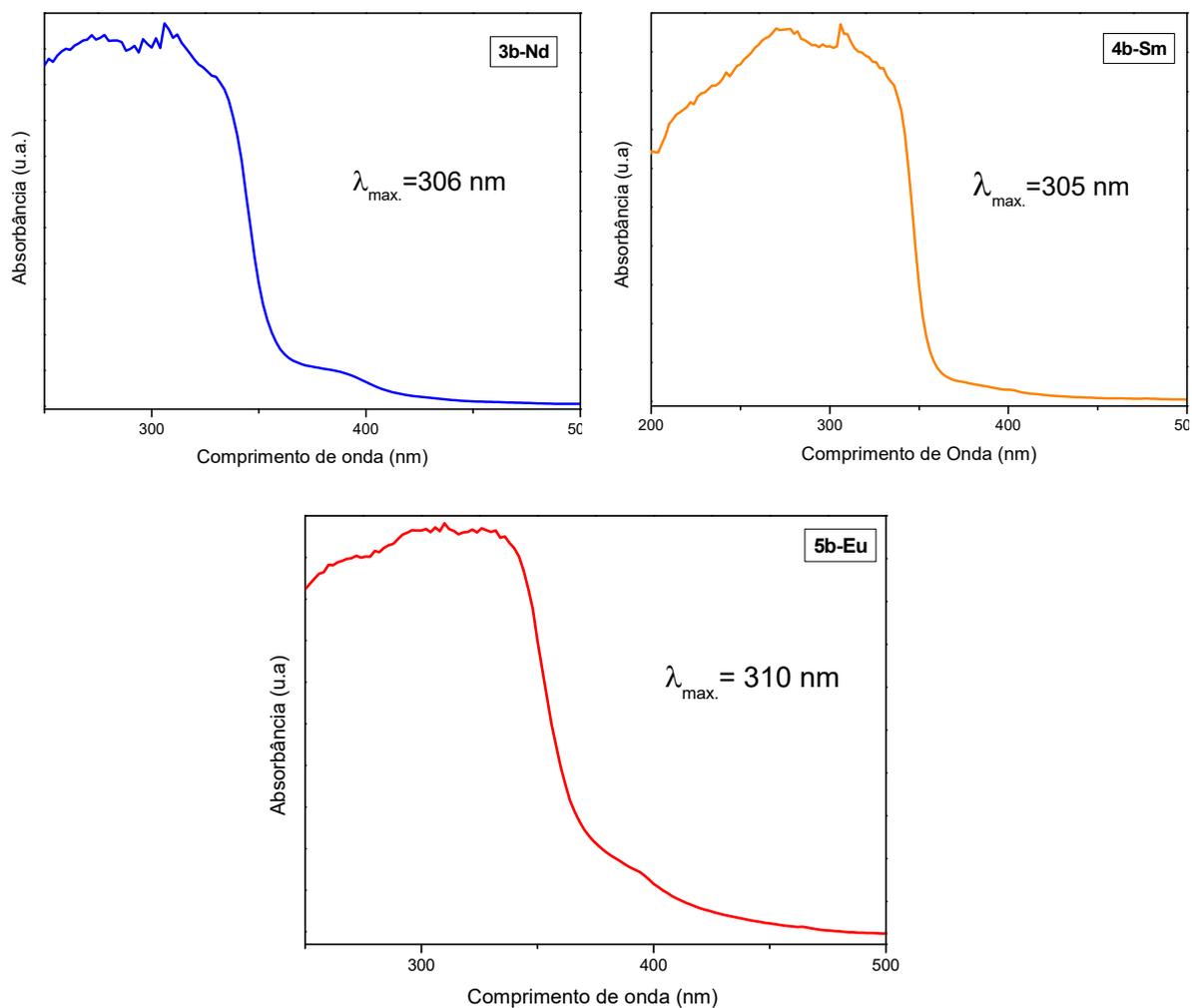


Fonte: O Autor, 2018.

4.1.5.5 Espectroscopia UV-Vis e cálculo do band gap

Os espectros de reflectância difusa no estado sólido, a temperatura ambiente, foram obtidos para as amostras **3b**, **4b** e **5b**. As amostras apresentaram uma banda larga de absorção, com máximos em 306 nm, 305 nm e 310 nm, respectivamente (figura 47).

Figura 47- espectro de absorção no UV-Vis dos PCs **3b,4b** e **5b**.

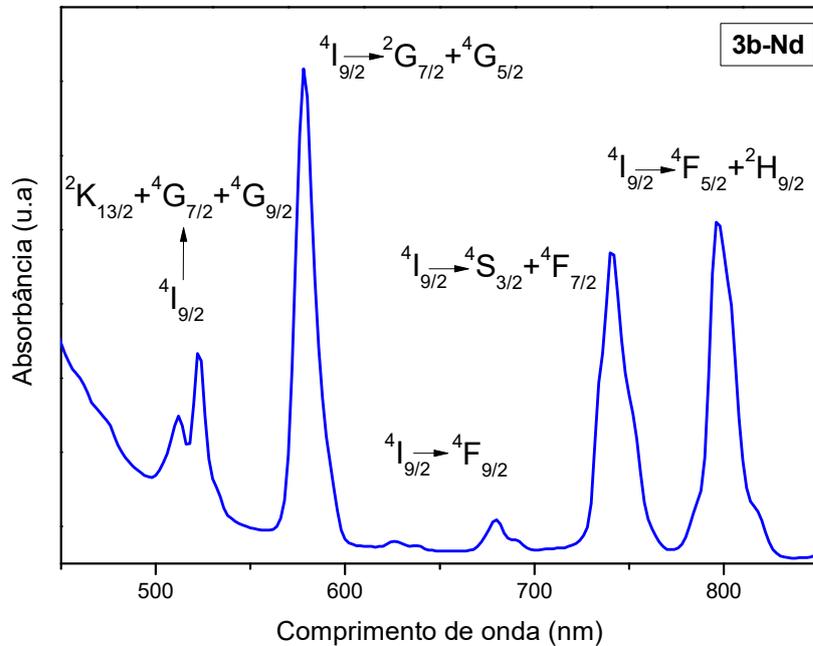


Fonte: O Autor, 2018.

Os polímeros de coordenação **4b** e **5b** não apresentaram as transições típicas do Sm^{3+} e Eu^{3+} , respectivamente, na região estudada. Estas são difíceis de serem observadas devido ao baixo coeficiente de absorvância molar destes metais. Por outro lado, para o polímero de coordenação contendo o íon Nd^{3+} , foram observadas as transições típicas, espectros ampliados

(figura 48): ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2K_{13/2} + {}^4G_{7/2} + {}^4G_{9/2}$ (522 nm), ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{7/2} + {}^4G_{5/2}$ (578 nm), ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$ (680 nm), ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4S_{3/2} + {}^4F_{7/2}$ (740 nm), ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$ (796 nm).

Figura 48- Espectro de absorção ampliado da amostra **3b** e as atribuições das transições eletrônicas.



Fonte: O Autor, 2018.

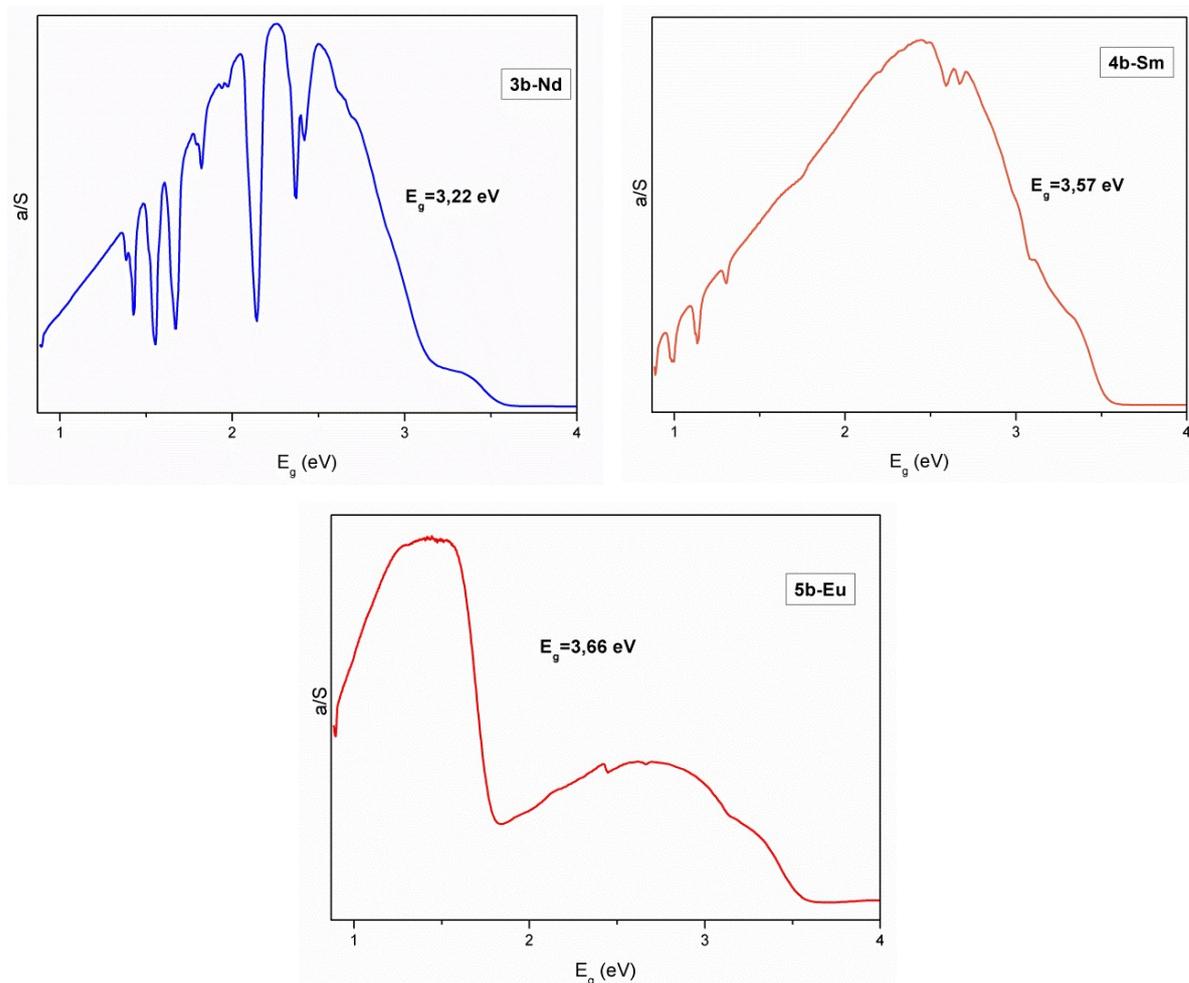
Para o cálculo do *band gap* estes materiais foram considerados como semicondutores orgânicos (LUO et al., 2018). O ligante Thz^{2-} deve ser o responsável por esta propriedade. A função de Kubelka-Munk (ABDULLAHI et al., 2016) foi usada para estimar o valor do *band gap* dos materiais:

$$\frac{a}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (\text{Equação 2})$$

Nesta equação, a é o coeficiente de absorção, S o coeficiente de espalhamento e R a reflectância medida pelo equipamento. Se o espectro é plotado em termos de a/S em função de E_g (eV) (figura 49), e extrapolando uma linha até o eixo x que seja tangente ao início da banda de absorção, o *band gap* pode ser estimado diretamente. Com isto, os valores para os PCs **3b**, **4b** e **5b** encontrados foram 3,22 eV, 3,57 eV e 3,66 eV, respectivamente.

Figura 49- Espectro de reflectância difusa no estado sólido na região do UV-Vis dos PCs

3b, 4b e 5b.

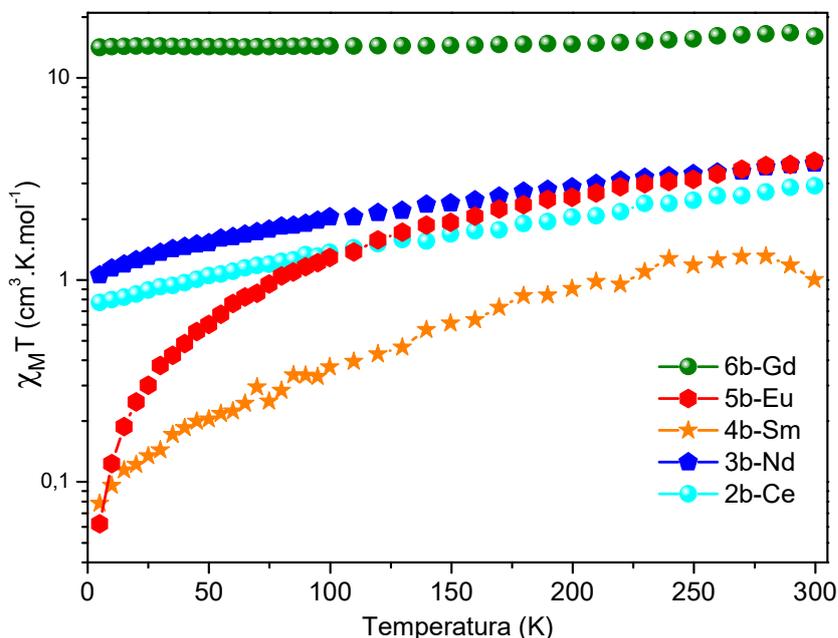


Fonte: O Autor, 2018.

4.1.5.6 Propriedades magnéticas

As medidas de magnetometria foram obtidas para os compostos $[\text{Ln}_2(\text{Thz})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Ce, Nd, Sm, Eu, Gd). A medida foi feita para o PC contendo La^{3+} , mesmo este apresentando a distribuição eletrônica $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^6$. A amostra não apresentou sinal, mostrando que não havia momento de spin resultante. Esta medida foi realizada para observar se havia presença de impurezas significativas, que porventura viessem a causar o aparecimento de algum sinal estranho à amostra. Por outro lado, os íons trivalentes dos outros metais apresentam momento de spin resultante, sendo possível então, investigar o seu comportamento magnético. A dependência da suscetibilidade magnética dc em função da temperatura foi estudada em uma faixa de 5 a 300 K sob condição de *field cooling* com um campo aplicado de 1 kOe (figura 50).

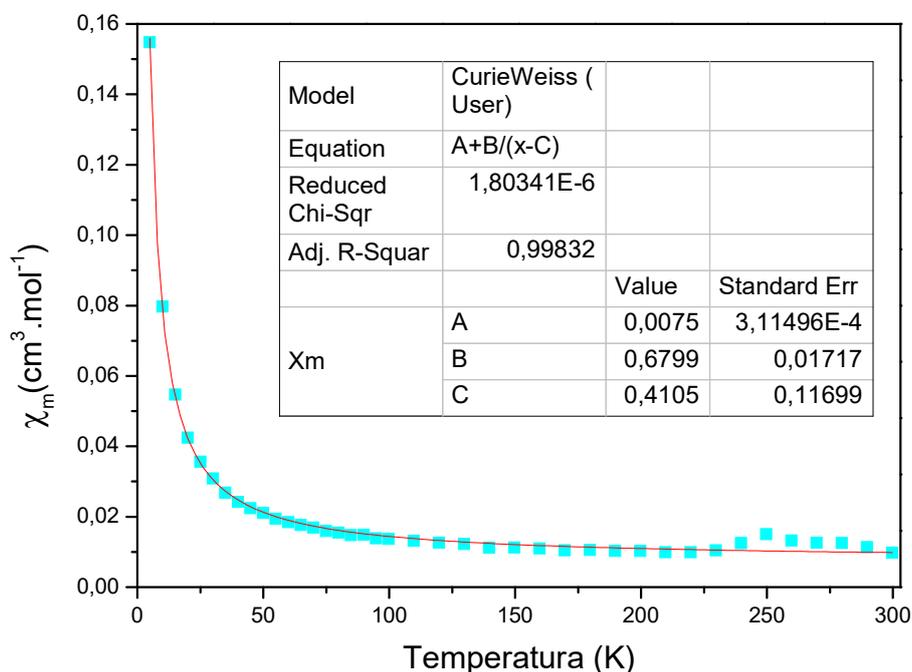
Figura 50- Gráfico de $\chi_m T$ vs. T para os compostos **2b**, **3b**, **4b**, **5b** e **6b** a 1 kOe sob condição de *field cooling*.



Fonte: O Autor, 2018.

Estas curvas foram ajustadas com o modelo de Curie-Weiss (Equação 1) para obtenção dos valores experimentais de $\chi_m T$ dos polímeros, exceto o PC **1b** (Figura 50). O polímero coordenação **2b** apresentou o valor $\chi_m T=2,91 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ (a $T=300 \text{ K}$), que é um pouco maior em relação ao valor para dois íons Ce^{3+} livres ($S = 1/2$, $L = 3$, $^2F_{5/2}$, $g = 6/7$) não interagentes, $\chi_m T= 1,60 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ (a $T=300 \text{ K}$). Este valor é próximo do observado para o PC 2-D contendo Ce^{3+} e pirazina-2,5-dicarboxilato, com valor $\chi_m T=0,86 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ (a $T=300 \text{ K}$) (GU; GAO, 2012). Se considerarmos o dobro deste valor, ele estará próximo do valor obtido para o PC **2b**. Esta diferença de valores é devido à energia térmica da população de elétrons que ocupa níveis excitados. A curva χ_m vs. T foi ajustada à equação de Curie-Weiss (Figura 51), e este PC apresentou um valor de $T_c=0,4 \text{ K}$. Isto significa que o material apresenta interações de troca a baixas temperaturas ($T=5 \text{ K}$), resultando em um comportamento fracamente ferromagnético.

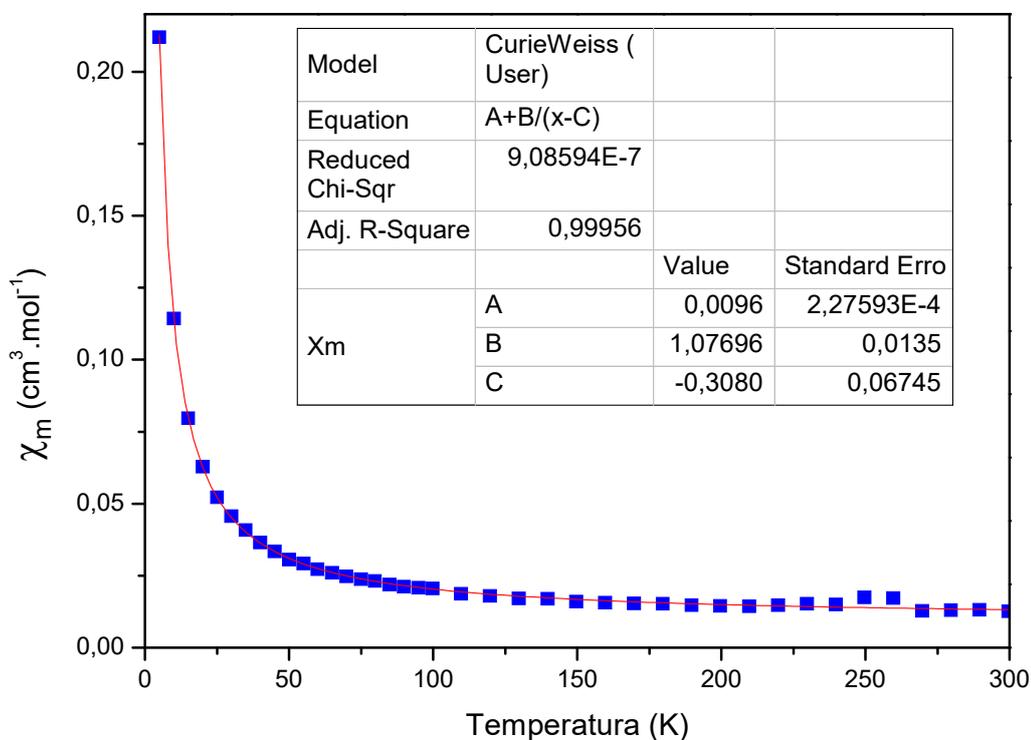
Figura 51- Suscetibilidade DC para o PC **2b** em função da temperatura e ajuste da equação de Curie-Weiss (curva vermelha).



Fonte: O Autor, 2018.

O polímero coordenação **3b** apresentou $\chi_m T = 3,78 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ (a $T = 300 \text{ K}$). Este valor é um pouco maior que o valor para dois íons livres de Nd^{3+} ($S = 9/2$, $L = 6$, $^4I_{9/2}$, $g = 8/11$) não interagentes, $\chi_m T = 3,28 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ (a $T = 300 \text{ K}$). Esse valor é também maior que o observado para um composto de coordenação dimérico contendo íons Nd^{3+} e o ligante N-metildietanolamina, $\chi_m T = 2,93 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ (a $T = 300 \text{ K}$) (ABBAS et al., 2008). Esta diferença de valores é devido à energia térmica, que promove os elétrons a níveis excitados. A curva χ_m vs. T foi ajustada à equação de Curie-Weiss (Figura 52), e este PC apresentou um valor de $T_N = -0,3 \text{ K}$. Isto significa que o material apresenta interações de troca a baixas temperaturas ($T = 5 \text{ K}$), com um comportamento fracamente antiferromagnético.

Figura 52- Suscetibilidade DC para o PC **3b** em função da temperatura e ajuste da equação de Curie-Weiss (curva vermelha).

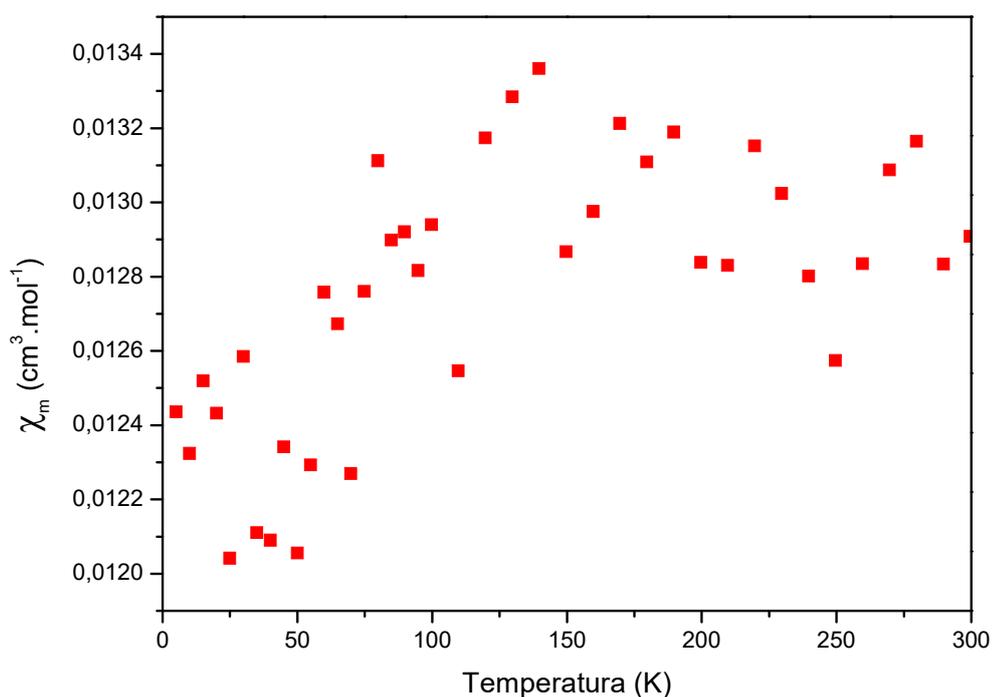


Fonte: O Autor, 2018.

Polímeros de coordenação contendo íons de Sm^{3+} ou Eu^{3+} podem apresentar um comportamento magnético de difícil interpretação, devido à proximidade dos níveis eletrônicos. Para os íons livres, valores típicos de separação de níveis são de cerca de 1000 cm^{-1} e 300 cm^{-1} , respectivamente (KAHN, 1993b). Com a influência da repulsão eletrônica, do campo ligante, e outros fatores, a diferença de energia entre os níveis pode facilmente estar próxima ou mesmo ser inferior à energia térmica. Para uma temperatura de 298 K, a energia térmica é próxima dos 200 cm^{-1} . Com isto, os elétrons podem ocupar níveis mais energéticos, influenciando assim na magnetização. Por este motivo, não foi possível determinar a natureza magnética do PC **5b** (Figura 53). Contudo o produto apresentou um valor de $\chi_m T = 3,87 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, diferente do valor calculado de $0.0 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ para dois íons livres de Eu^{3+} ($S = 3$, $L = 3$, 7F_0) (TANG; ZHANG, 2015). O valor obtido experimentalmente se aproxima do valor obtido para um composto de coordenação dimérico contendo o ligante N1,N3-bis(3-metil-oxisalicilideno)dietilenetriamina e dois íons Eu^{3+} , cujo valor medido foi de $\chi_m T = 3,20 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ (LONG et al., 2011). Para o polímero **4b**, a influência térmica na população dos níveis foi menos evidente, sendo possível o ajuste da curva de susceptibilidade de forma aproximada

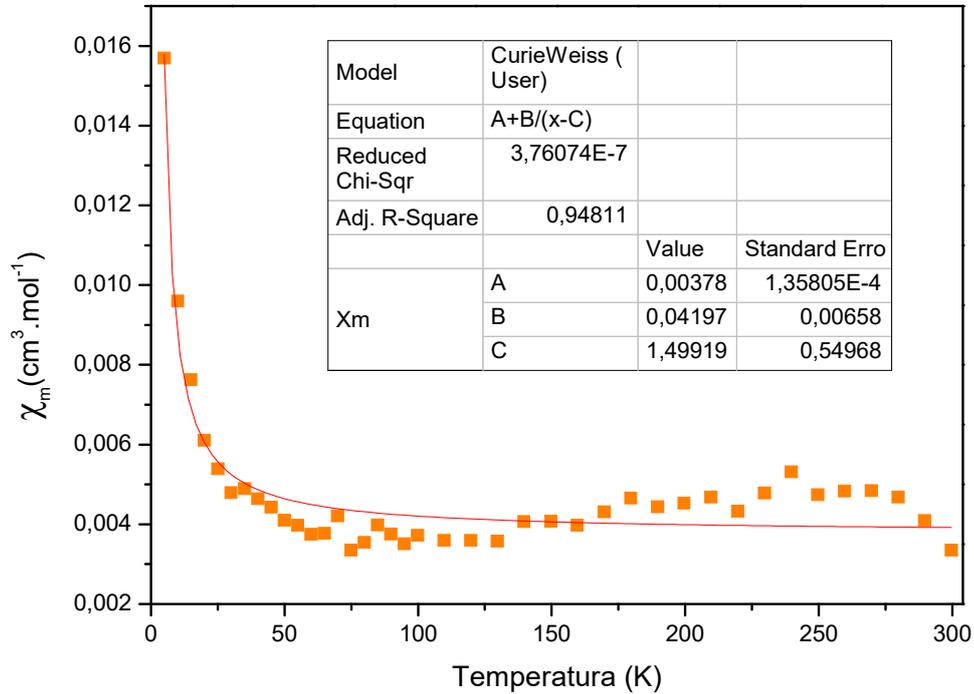
(Figura 53). Este composto apresentou $\chi_m T = 1,00 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, que difere um pouco do valor de $0,18 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ esperado para dois íons livres de Sm^{3+} ($S = 5/2$, $L = 5$, ${}^6\text{H}_{5/2}$, $g = 2/7$). O valor experimental se aproxima muito do medido, $\chi_m T = 3,28 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ (a $T=300 \text{ K}$), para um complexo de coordenação contendo N,N-bis(salicylidene)-1,2-phenylenediamine e dois íons de Sm^{3+} (MIKHALYOVA et al., 2014).

Figura 53- Suscetibilidade DC para o PC **5b** em função da temperatura.



Fonte: O Autor, 2018.

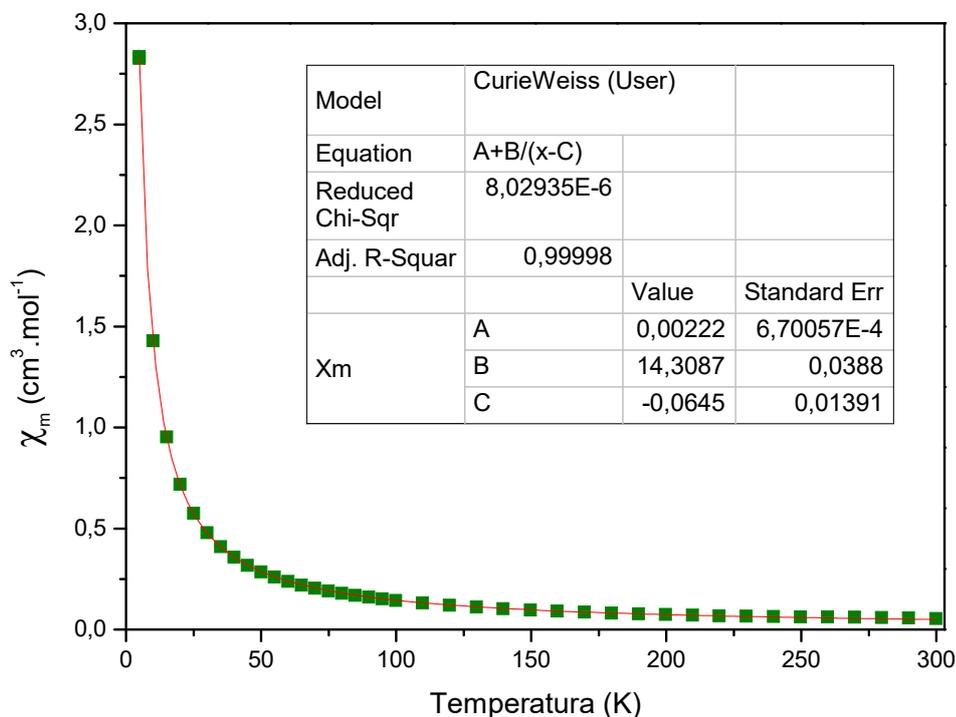
Figura 54- Suscetibilidade para o PC **4b** em função da temperatura e ajuste da equação de Curie-Weiss (curva vermelha).



Fonte: O Autor, 2018.

O polímero coordenação **6b** apresentou, à temperatura ambiente, $\chi_m T = 16,04 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ valor próximo ao esperado para dois íons Gd^{3+} ($S = 7/2$, $L = 0$, $^8S_{7/2}$, $g = 2$) não interagentes na molécula, $\chi_m T = 15,75 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. Este valor permanece constante quando a temperatura é diminuída para 5 K, indicando a ausência de interações significantes entre os íons Gd^{3+} na faixa de temperatura investigada. Nesta faixa de 5 a 300 K, os valores de C_M e θ para este PC são $14,30 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ e 0 K. Isto implica em um comportamento linear na curva χ_m^{-1} vs. T (Figura 55), ou seja, o material apresenta um caráter puramente paramagnético. O valor do momento angular total $L=0$, implica que não existe acoplamento spin-orbital, e o primeiro estado excitado tem energia de 30000 cm^{-1} (KAHN, 1993b). Portanto, o campo magnético externo provoca uma quebra muito fraca dos níveis de energia dos orbitais f sendo detectável somente com temperaturas próximas a 0 Kelvin. O paramagnetismo e a suscetibilidade isotrópica confirmam o comportamento magnético esperado de *spin only*, dependente apenas de S.

Figura 55- Suscetibilidade do PC **6b** em função da temperatura e ajuste da equação de Curie-Weiss (curva vermelha).



Fonte: O Autor, 2018.

A tabela 4 resume os valores encontrados com as medidas experimentais de magnetometria, os valores encontrados para PCs contendo íon lantanídeos e os valores esperados para os íons livres.

Tabela 4- Valores de $\chi_m T$ obtidos para os CPs deste trabalho e alguns valores da literatura.

	Curie-Weiss fit		Aproximação para o íon livre				
	$C_M(\text{cm}^3 \cdot \text{K/mol})$	θ (K)	χ_{VV} (cm^3/mol)	$\chi_m T$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{K/mol}$) exp (5 K)	$\chi_m T$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{K/mol}$) exp (300 K)	$\chi_m T^{(a)}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{K/mol}$) (300 K)	$\chi_m T^{(b)}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{K/mol}$) (300K)
2b	0,680	0,4	0,0076	0,78	2,91	0,86	1,60
3b	1,077	-0,3	0,0096	1,06	3,78	1,61	3,28
4b	0,042	1,5	0,0038	0,08	1,00	1,16	0,18
5b	-	-	-	0,06	3,87	3,20	0
6b	14,30	0	0,0022	14,15	16,04	16,36	15,75

(a) Valores reportados na literatura (YU et al., 2016).

(b) Valores esperados para dois íons Ln^{3+} livres (TANG; ZHANG, 2015).

Estes resultados evidenciam que, mesmo distantes, os sítios de coordenação mostram alguma interação, como mencionado na discussão da cristalografia. Os comportamentos fracamente antiferromagnético e fracamente ferromagnético não seriam esperados já que, para isto, a distância entre os íons metálicos deve ser entre 3-4 Å. Esta interação pode ser responsável pela formação de apenas um estado emissor observado nas medidas de luminescência.

4.2 Preferência de sítios de coordenação

Os polímeros de coordenação, em diversos casos, podem apresentar mais de um sítio de coordenação metálico. Estes sítios podem ser iguais ou se distinguem em termos de simetria, geometria e esfera de coordenação. Quando a resolução estrutural por difração de raios-X de monocristal ou refinamento de Rietveld é possível, a preferência dos íons adicionados pode ser determinada. Entretanto, nem sempre é possível se obter a resolução estrutural do material através de técnicas de difração, com precisão necessária. Isto pode ser devido à qualidade do monocristal obtido ou pela presença de mais de uma fase cristalina, quando o material é obtido na forma policristalina. Além disso, os íons metálicos presentes na estrutura podem apresentar raios iônicos de densidades eletrônicas muito semelhantes. Este fato pode dificultar a distinção em qual sítio o metal está presente. Ademais, outras técnicas de caracterização podem ser aplicadas para contornar estes problemas. Neste trabalho, as misturas dos lantanídeos La^{3+} e Eu^{3+} e Eu^{3+} e Gd^{3+} na matriz do PC contendo Thz^2 foram exploradas.

A determinação da estrutura através dos dados de DRX de monocristal mostrou que há dois sítios com simetria local D_{4h} . Porém, os ambientes químicos são distintos em cada sítio. Portanto, esperava-se a observação de dois tempos de vida emissores referentes aos dois sítios. Este fator poderia ser usado para observar a presença de um ou dois sítios, mas esta ferramenta foi descartada devido à discriminação de apenas um tempo de vida pelo ajuste de uma função monoexponencial.

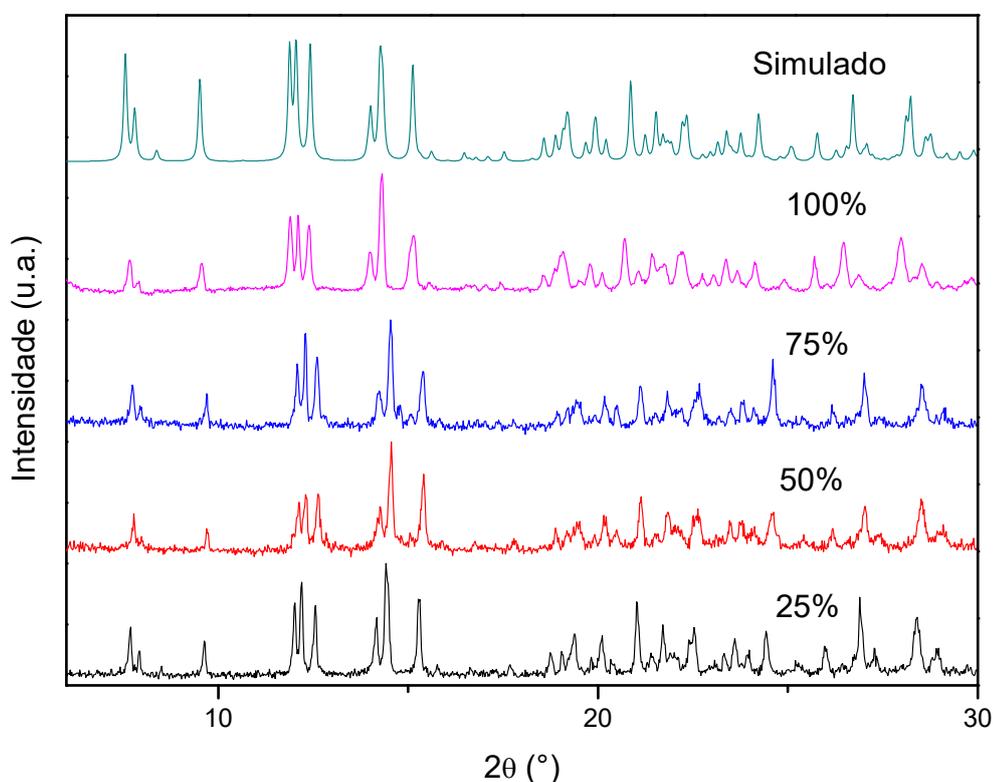
Esta sessão versa sobre o estudo das preferências de ocupação de sítios de coordenação do íon európio, em uma rede de coordenação bidimensional contendo európio, lantânio, ambos com valência 3+, e o ligante orgânico tiazolo[5,4-*d*]tiazol-2,5-dicarboxilato. Para isto, proporções diversas de európio e lantânio foram utilizadas na cristalização do material. A quantidade de ligante foi mantida fixa. A preferência de ocupação foi acompanhada por espectroscopia de luminescência, principalmente através da observação da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, característica do íon Eu^{3+} . Um entendimento sistemático desta ocupação neste e em outros

sistemas permitirá o controle da ocupação de sítios mais eficientes de acordo com a necessidade da aplicação.

4.2.1 Difração de raios-X de pó

Baseado na premissa de que as estruturas contendo apenas íons La^{3+} ou Eu^{3+} apresentam o mesmo de padrão de DRX, espera-se que a mistura dos dois lantanídeos na rede apresente a mesma estrutura. Isto realmente procede, como mostrado nos difratogramas (figura 56) dos percentuais de Eu^{3+} adicionados à rede de La^{3+} . Estes difratogramas, quando comparados ao padrão simulado do monocristal, mostram que se trata da mesma estrutura. Esta ideia sugere que outros lantanídeos da rede contendo Thz^{2-} podem ser misturados, no intuito de se estudar outras propriedades de luminescência e magnetismo. A mistura de outros metais provenientes de uma rede não isoestrutural pode ser aplicada, porém há um limite percentual em que esta propriedade é perdida (CHEN et al., 2016). Neste caso a cela unitária pode se converter em uma estrutura diferente.

Figura 56- Difratogramas das soluções sólidas $[(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)_2(\text{Thz})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($x=0,25$; 0,50; 0,75; 1,00) em relação ao padrão simulado da rede $[\text{La}_2(\text{Thz})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.



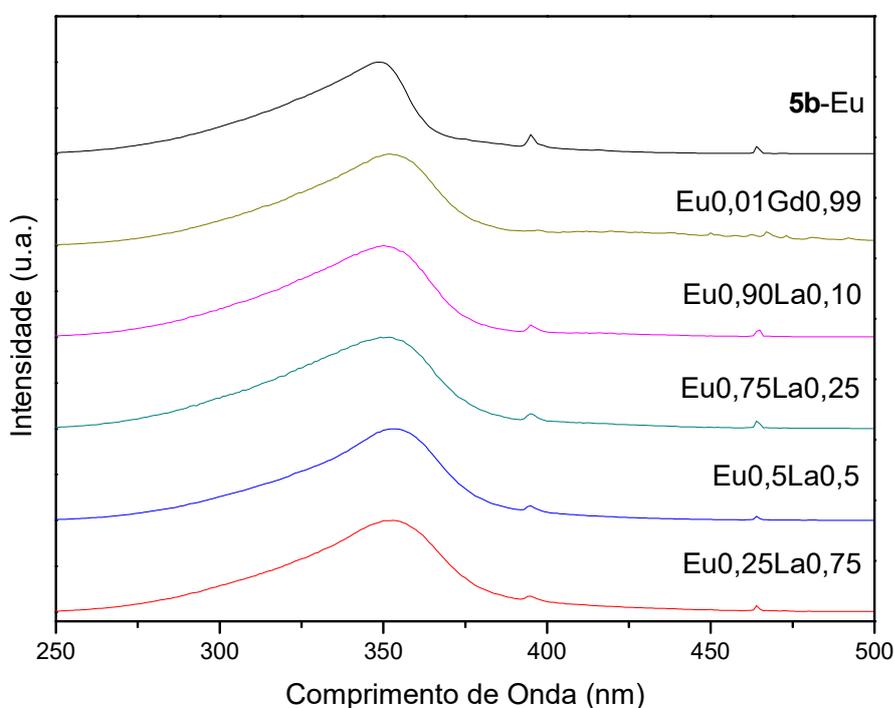
Fonte: O Autor.

4.2.2 Luminescência

4.2.2.1 Espectro de excitação

O espectro de excitação (figura 57) foi medido em uma faixa de 200 a 550 nm para as amostras contendo as misturas de La^{3+} e Eu^{3+} e para a amostra contendo Eu^{3+} e Gd^{3+} . A medida foi monitorada em 615 nm a temperatura ambiente e no comprimento de onda máximo de 350 nm, correspondente à emissão $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. A banda larga entre 250 e 375 nm, com máximo em 336 nm, corresponde à transição $\pi-\pi^*$ dos anéis de tiazol pertencentes ao ligante Thz^{2-} . Os espectros de excitação de todas as misturas Eu e La apresentaram o mesmo perfil de bandas. Por outro lado, a amostra de Eu e Gd apresentou uma pequena variação entre 400 e 500 nm que pode ser referente à fosforescência do íon Gd^{3+} . As transições na amostra **5b**, do metal para o ligante, $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ em 395 nm e a transição entre os níveis do Eu^{3+} , $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$ em 464 nm, também são observadas nas misturas. Portanto, nenhuma mudança em relação à amostra contendo apenas o íon Eu^{3+} é observada.

Figura 57- Espectro de excitação monitorado em 615 nm com o comprimento de onda máximo em 350 nm.

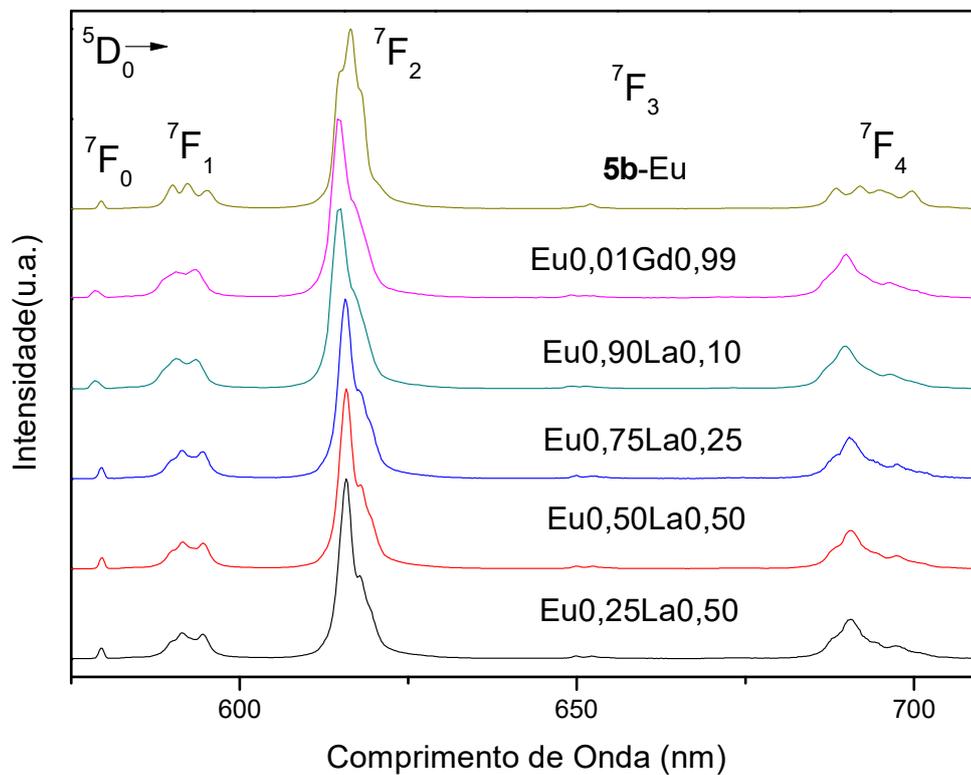


Fonte: O Autor, 2018.

4.2.2.2 Espectro de emissão

Os espectros de emissão (figura 58) apresentaram as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J=0-4$) características do íon Eu^{3+} , como esperado. Contrariamente em relação dos espectros de excitação para as misturas de lantanídeos, que não mostraram nenhuma mudança significativa. A comparação entre os espectros de emissão mostrou algumas diferenças. A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ está presente em todas as medidas, o que mostra que a simetria C_{4v} torno do íon Eu^{3+} é preservada em todas as amostras.

Figura 58- Espectro de emissão com excitação em 350 nm das misturas em comparação com a amostra **5b**.

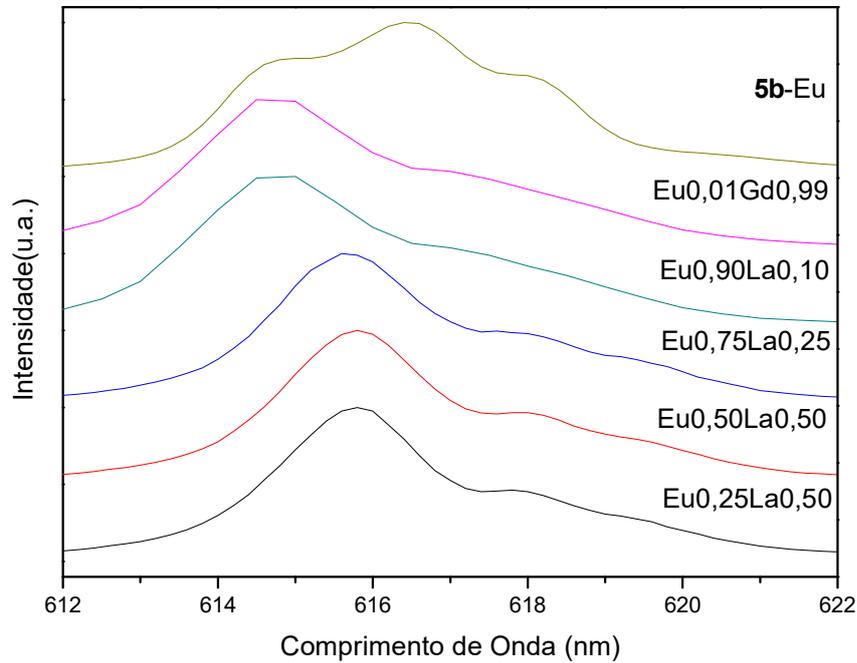


Fonte: O Autor, 2018.

A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ é sensível quanto à simetria dos sítios presentes na estrutura. Quando a transição apresenta uma banda de emissão simétrica, significa que há apenas um sítio de coordenação. Por outro lado, quando a banda é assimétrica, a presença de mais de um sítio é constatada (BINNEMANS, 2015a). Um espectro de excitação com um máximo de emissão nesta região deveria mostrar alguma diferença para estrutura com sítios metálicos com vizinhanças diferentes.

O perfil das transições observadas nas amostras contendo misturas de diferentes lantanídeos apresentou um padrão diferente no espectro de emissão. De forma mais evidente é possível observar diferença das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ das misturas em relação à amostra **5b**, que contém apenas íons Eu^{3+} . A maior diferença pode ser observada com a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ que apresenta três bandas bem definidas para a amostra **5b**, enquanto as demais parecem apresentar apenas duas bandas para a mesma transição. A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ é uma transição de natureza magnética dipolar e independente das espécies que envolvem o íon lantanídeo. Por este motivo, a presença de mais que $J+1$ linhas, ou seja, $J>2$, indica a presença de mais de um sítio metálico não equivalente. A amostra **5b** apresentou três bandas na transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$. Este fato condiz com os dados cristalográficos, que mostraram dois sítios distintos presentes na estrutura do PC. Por outro lado, as misturas contendo Eu^{3+} e La^{3+} e Eu^{3+} e Gd^{3+} apresentaram comportamento similar, com duas bandas em evidência (Figura 59) ou seja $J=2$. Isto sugere a presença do Eu^{3+} em apenas um tipo de sítio. A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, de caráter dipolo elétrico e alta sensibilidade com relação à primeira esfera de coordenação, também apresentou algumas diferenças de comportamento. Desta vez é a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ da amostra **5b** que se diferencia da mesma transição observada nas misturas. Nos espectros de emissão é possível observar três bandas, em 615, 616 e 618 nm, para a amostra **5b**. Por outro lado, as amostras das misturas não apresentaram estas três bandas de forma bem definida. As misturas $\text{Eu}_{0,01}\text{Gd}_{0,99}$ e $\text{Eu}_{0,90}\text{La}_{0,10}$ apresentaram um mesmo perfil de emissão para esta transição, com a banda mais definida e intensa em 615 nm. Para as misturas $\text{Eu}_{0,25}\text{La}_{0,75}$, $\text{Eu}_{0,50}\text{La}_{0,50}$ e $\text{Eu}_{0,75}\text{La}_{0,25}$, a banda em aproximadamente 616 nm apresenta um máximo de emissão mais definido.

Figura 59- Transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ do espectro de emissão de todas as misturas em comparação com a amostra **5b**.

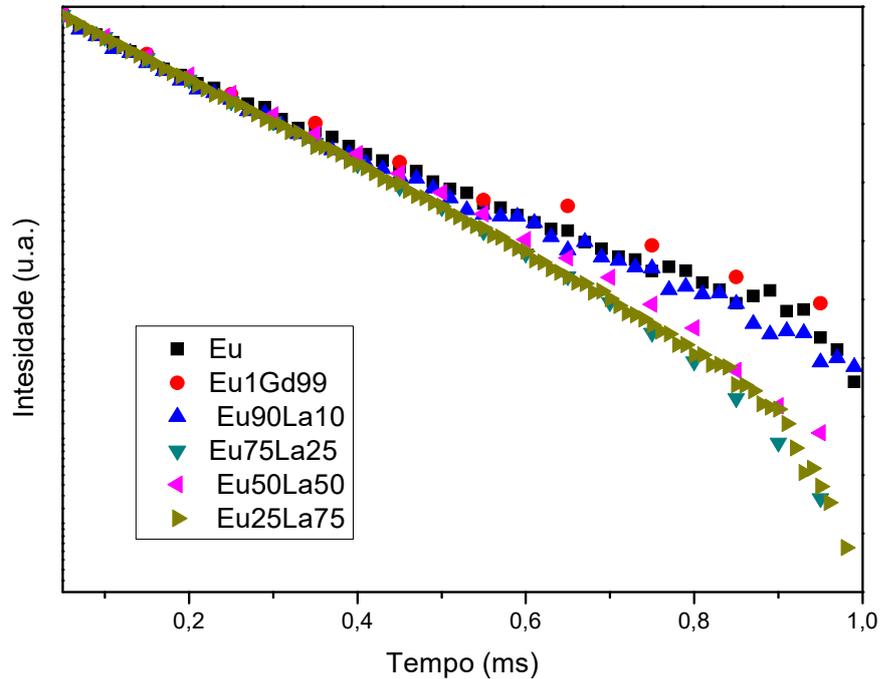


Fonte: O Autor, 2018.

4.2.2.3 Tempo de vida

O tempo de vida do estado emissor 5D_0 foi monitorado no nível 7F_2 , no comprimento de onda máximo das amostras. As curvas de decaimento foram ajustadas para funções mono e biexponenciais. Os valores obtidos com estes ajustes deveriam apresentar o tempo de vida de dois sítios emissores de Eu^{3+} , uma vez que os resultados de difração indicaram a presença de dois centros quimicamente distintos. Porém, o que se observou das misturas contendo Eu^{3+} e La^{3+} e Eu^{3+} e Gd^{3+} foi a presença de apenas um estado emissor, como na amostra **5b**. Os valores encontrados para o tempo de vida com ajuste monoexponencial foram $\tau=0,21$ ms ($R^2=0,998$), $\tau=0,20$ ms ($R^2=0,999$), $\tau=0,19$ ms ($R^2=0,999$), $\tau=0,20$ ms ($R^2=0,999$), e $\tau=0,22$ ms ($R^2=0,999$) para $\text{Eu}_{25}\text{La}_{75}$, $\text{Eu}_{50}\text{La}_{50}$, $\text{Eu}_{75}\text{La}_{25}$, $\text{Eu}_{90}\text{La}_{10}$ e $\text{Gd}_{99}\text{Eu}_1$ respectivamente (Figura 60).

Figura 60- Tempos de vida da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ dos PCs contendo diferentes misturas de lantanídeos e a da amostra **5b**.



Fonte: O Autor, 2018.

Apesar da observação de algumas diferenças nos espectros, não foi possível distinguir os sítios observando a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ com as medidas à temperatura ambiente. Apesar dessa transição apresentar assimetria, todos os tempos de vida apresentaram apenas um centro emissor em todas as amostras.

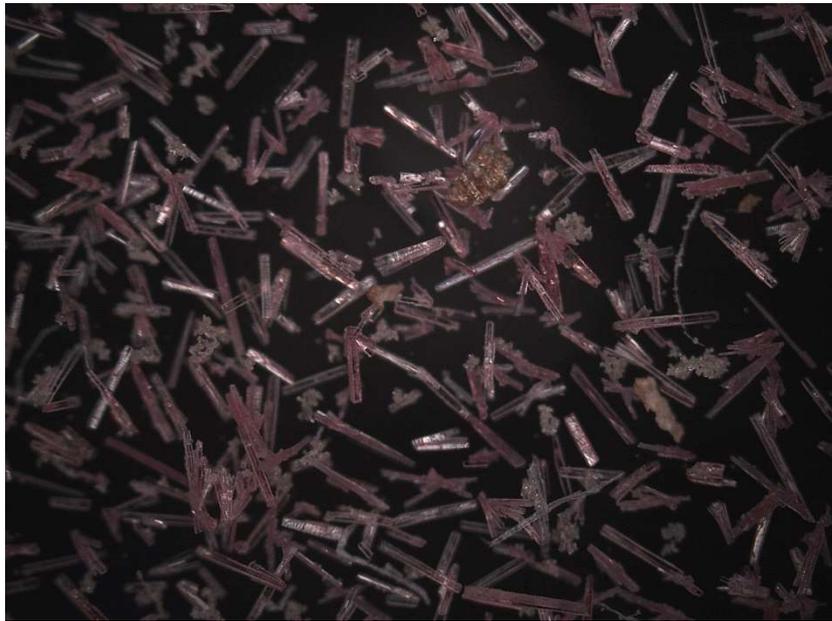
4.3 Novo composto

Esta seção aborda a síntese de uma nova estrutura utilizando o ligante Thz^{2-} e o íon Eu^{3+} (Eu-Thz-HT). A mudança nas condições de síntese pode levar à obtenção de novas fases. Estes materiais podem apresentar novas estruturas e diferentes propriedades químicas e físicas. Para isto, utilizou-se o método de síntese solvotermal, bastante reportado na literatura para a obtenção de PCs.

4.3.1 Microscopia óptica

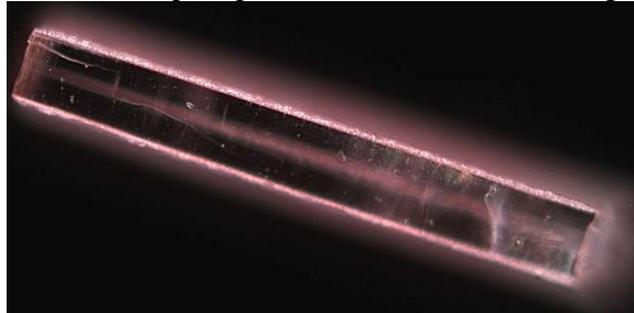
A microscopia óptica da amostra Eu-Thz-HT revelou cristais róseos, como observado na Figura 61. Alguns cristais em forma de prisma tetragonal com facetas regulares e outros defeituosos foram observados. O cristal da Figura 62, por exemplo, apresentou um comprimento de 0,2 mm, mostrando-se com tamanho e forma adequados para medidas de raios-X de monocristal.

Figura 61- Microscopia óptica dos cristais róseos obtidos da amostra Eu-Thz-HT.



Fonte: O Autor, 2018.

Figura 62- Microscopia óptica do cristal em maior magnificação



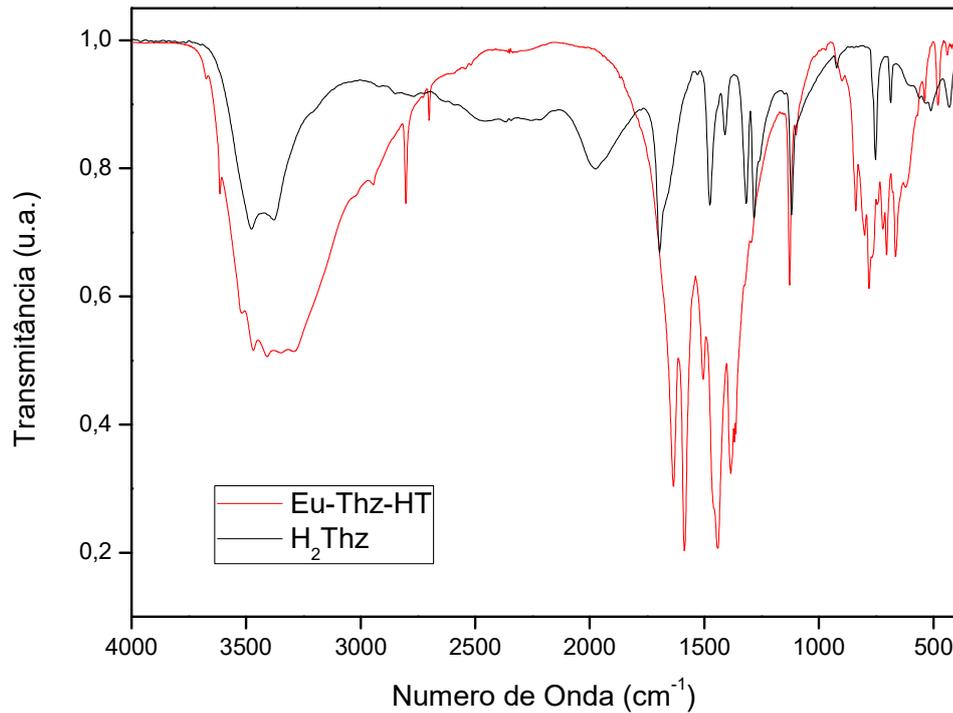
Fonte: O Autor, 2018.

4.3.2 Espectroscopia no Infravermelho

A espectroscopia no infravermelho (figura 63) revelou que a identidade do ligante foi preservada, mesmo sendo submetido a condições solvotermiais. A primeira evidência da coordenação é o surgimento de uma banda adicional simétrica e outra assimétrica do carboxilato. As duas bandas referentes aos estiramentos assimétricos, em 1635 cm^{-1} e 1587 cm^{-1} , sofrem um deslocamento para energias menores em relação ao ligante livre. Este apresenta uma banda em 1695 cm^{-1} . A duas bandas referentes aos estiramentos simétricos do carboxilato, em 1442 cm^{-1} e 1385 cm^{-1} , sofrem um deslocamento para região de menor energia (DEACON, 1980). Para o ligante livre, a banda do estiramento simétrico está presente em 1317 cm^{-1} . Por outro lado, esta atribuição pode ser mascarada pela banda da carbonila, proveniente do DMF. As bandas em 2803 cm^{-1} e 2701 cm^{-1} , referentes aos estiramentos C-H, sugerem que este grupo

está presente na estrutura. Além disso, há o surgimento de outra banda na região do estiramento OH em torno de 1500 cm^{-1} . Isto sugere que moléculas de água podem apresentar o modo de coordenação ponte. O deslocamento das bandas simétricas da carboxila para energias maiores reforça a ligação da mesma com o íon (DEACON, 1980).

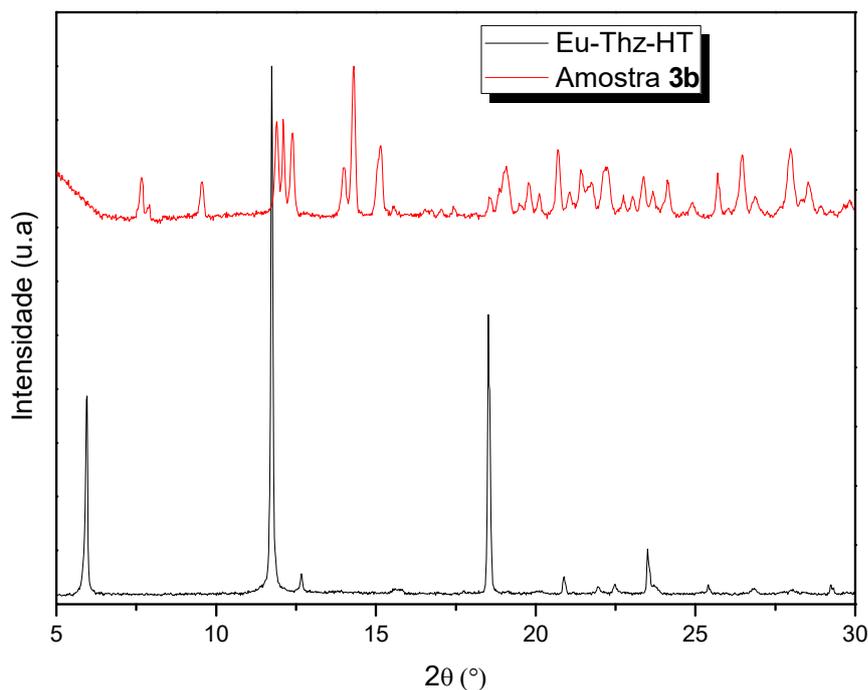
Figura 63- Espectros no IV do H_2Thz e do composto Eu-Thz-HT.



4.3.3 Difratometria de raios-X de pó

O difratograma de raios-X de pó (Figura 64) de uma amostra de Eu-Thz-HT apresentou picos de difração bem definidos. Isto indica que a estrutura possui uma alta cristalinidade (CULLITY; STOCK, 2001). Outra informação que pode ser extraída é sobre a simetria. A nova estrutura apresenta menos picos de difração em relação à estrutura **3b**. Esta última apresenta um sistema cristalino monoclinico com mais planos de reflexão de índices não equivalentes. Isto sugere que a estrutura Eu-Thz-HT é mais simétrica em relação ao PC **3b**. Esta diferença indica a formação de uma nova fase do polímero de coordenação obtida pela rota solvotermal. O pico intenso em baixo ângulo de 7° indica a formação de um polímero de coordenação. Segundo a lei de Bragg, o ângulo é inversamente proporcional à distância entre os planos cristalográficos (WALTER BORCHARDT-OTT, 1993). Portanto, a presença de um pico intenso em baixo ângulo significa uma cela unitária grande, característica cristalográfica de um polímero de coordenação.

Figura 64- Difratoograma dos compostos Eu-Thz-HT e do polímero de coordenação **3b**.



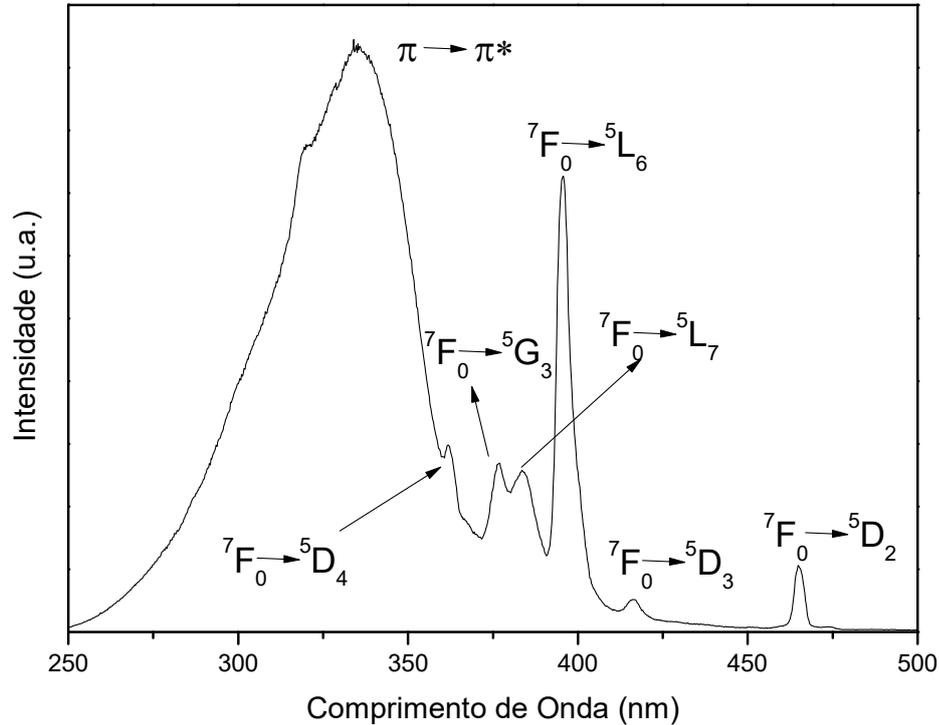
Fonte: O Autor, 2018.

4.3.4. Luminescência

4.3.4.1 Espectro de excitação

O espectro de excitação (Figura 65) foi medido em uma faixa de 200 a 550 nm. A medida foi monitorada em temperatura ambiente e no comprimento de onda máximo de 611 nm, correspondente à emissão ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. A banda larga entre 250 e 375 nm, com máximo em 336 nm, corresponde à transição $\pi-\pi^*$ dos anéis de tiazol pertencentes ao ligante Thz^{2-} (BRILLANTE et al., 1983). Além disto, as transições ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$ (362 nm), ${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_3$ (377 nm), ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_7$ (384 nm), ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ (396 nm), ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$ (416 nm), ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ (465 nm), do íon Eu^{3+} , foram observadas.

Figura 65- Espectro de excitação com máximo em 611 nm.



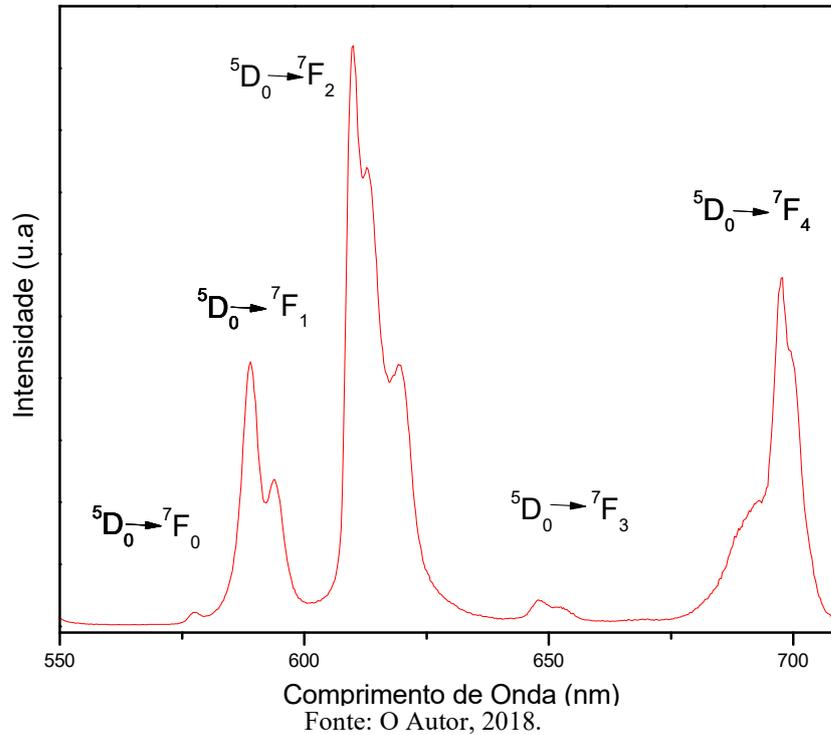
Fonte: O Autor, 2018.

4.3.4.2 Espectro de Emissão

O espectro de emissão (Figura 66) apresentou as transições características ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J=0-4$) do íon Eu^{3+} . A presença da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ (579 nm) indica que o ambiente de coordenação em torno do íon apresenta baixa simetria. Isto corresponde aos grupos de simetria pontual do tipo C_n , C_{nv} e C_s (DE SÁ et al., 2000). A assimetria desta mesma transição indica a presença de mais de um centro de coordenação distinto. Não é possível determinar a quantidade de sítios presentes, pois geometrias de alta simetria em torno do metal não apresentam a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$. A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (591 nm e 595 nm) é independente da geometria em torno do íon Eu^{3+} e provém do dipolo magnético. A presença de dois sinais para esta transição sugere uma classe de simetria hexagonal, tetragonal ou trigonal. (BINNEMANS, 2015a) A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (611 nm, 615 nm e 620 nm) é de natureza dipolo elétrico induzido. Em geral predominante ao longo do espectro, esta é fortemente influenciada pela geometria em torno do íon e pela natureza dos ligantes. Por este motivo, a mesma é conhecida como transição hipersensível. A alta intensidade energética desta transição é normalmente atribuída à baixa simetria em torno do íon Eu^{3+} . A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ (648 nm) é proibida, portanto de baixa intensidade de maneira geral. Em raros casos esta transição fornece informações importantes. A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ (684, 690, 694, 699, 702 e 710 nm), também de dipolo elétrico induzido,

é relativamente intensa, porém menos do que a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, como esperado para casos gerais (BÜNZLI, 2015a).

Figura 66- Espectro de emissão do Eu^{3+} excitado em 336 nm.

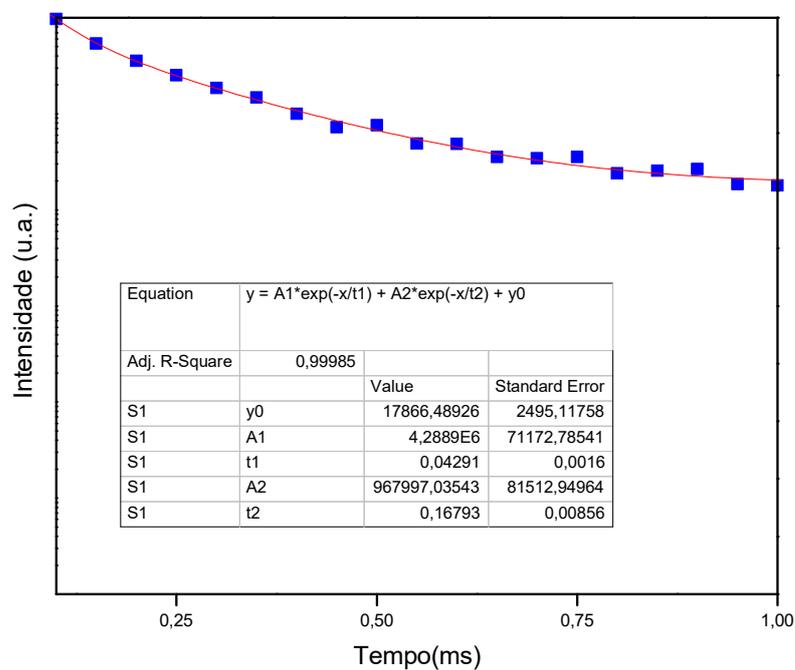
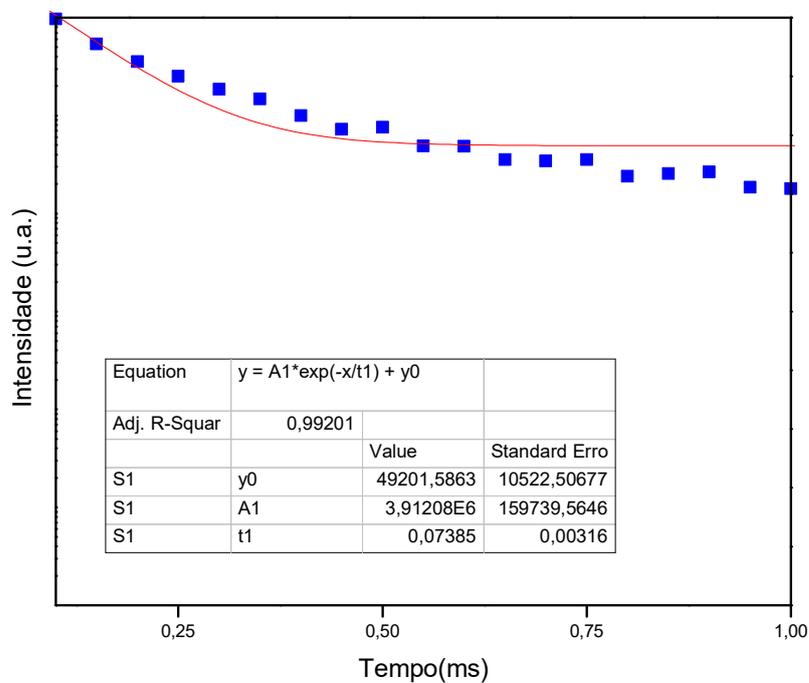


4.3.4.3 Tempo de vida

O tempo de vida do nível emissor (5D_0) (Figura 67) foi obtido, em temperatura ambiente, pelo monitoramento dos máximos da excitação em 350 nm e emissão em 611 nm. A presença de mais de um sítio de coordenação foi sugerida pela assimetria da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ (SHAVALEEV et al., 2015). O ajuste para uma curva exponencial apresentou um tempo de vida para um sítio emissor $\tau=0,07$ ms. Outra possibilidade, o ajuste da curva pela biexponencial mostrou a presença de dois sítios emissores. Os tempos de vida obtidos para cada emissor foram de $\tau_1= 0,043$ ms e $\tau_2=0,168$ ms. Este ajuste para uma função biexponencial ($R^2=0,999$) se apresentou mais adequado que para uma função monoexponencial ($R^2=0,992$). Porém, o aparelho utilizado para a medida apresenta um limite de resolução de 0,05 ms. O valor τ_1 , portanto, não é confiável. Os valores encontrados para o tempo de vida, em todos os ajustes, se apresentam baixos em relação aos valores máximos já observados na literatura. Isto sugere a presença de moléculas coordenadas ao íon Eu^{3+} que contêm grupos desativadores de emissão, como O-H e/ou C-H (WERTS; JUKES; VERHOEVEN, 2002). Como H_2O e DMF foram utilizados como solventes, os baixos tempos de vida sugerem a presença de pelo menos uma

das duas moléculas na primeira esfera de coordenação. Para o sítio com o menor tempo de vida, deve haver a presença maior destes sítios desativadores na mesma esfera.

Figura 67- Tempos de vida da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ da amostra Eu-Thz-HT. Ajuste da curva para uma exponencial (acima) e duas exponenciais para a amostra (abaixo).



Fonte: O Autor, 2018.

5 CONCLUSÕES

Quatro polímeros de coordenação inéditos contendo Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} e Gd^{3+} foram sintetizados. Pelo método de cristalização aberta foram obtidos todos estes compostos exceto o de Nd^{3+} . Pelo método de cristalização em gel, foram sintetizados os quatro PCs, além de outros dois, previamente reportados, contendo La^{3+} e Ce^{3+} . Estes PCs foram reproduzidos com intuito de se estudar propriedades físicas. O método de cristalização em gel permitiu a reprodução com um tempo menor em relação ao método de cristalização aberta, das estruturas conhecidas. As estruturas contendo Eu^{3+} e Gd^{3+} foram resolvidas pela técnica de DRX de monocristal. Com isto, foi possível mostrar a isoestruturalidade em relação aos PCs conhecidos contendo La^{3+} e Ce^{3+} . A técnica de DRX de pó mostrou que os PCs **3b** e **4b** são isoestruturais com relação às estruturas resolvidas **1b**, **2b**, **5b** e **6b**. Estas estruturas não foram determinadas por raios-X de monocristal devido à irregularidade destes. A mesma técnica mostrou também que os PCs sintetizados pelo método de cristalização em gel e pelo método de cristalização aberta são uma mesma fase. A análise termogravimétrica para os PCs **1b**, **2b**, **5b** e **6b** mostrou uma perda de massa inesperada de oito moléculas de água no primeiro evento, mesmo tendo quatro águas de cristalização na estrutura. Todos os perfis da análise foram similares devido à isoestruturalidade das amostras. Os espectros de absorção não apresentaram as bandas características das transições eletrônicas dos íons Eu^{3+} e Gd^{3+} para os PCs **4b** e **5b** respectivamente. Por outro lado, as transições características de absorção do íon Nd^{3+} foram observadas na amostra **3b**. Os valores dos *band gaps* das amostras foram extraídos dos espectros de reflectância difusa. Os valores estimados foram de 3,22 eV; 3,57 eV e 3,66 eV, para as amostras **3b**, **4b**, **5b** respectivamente. As medidas de luminescência mostraram as transições características dos PCs **3b**, **4b**, **5b** nos espectros de excitação e emissão. O tempo de vida para o PC **5b** foi melhor ajustado com uma função monoexponencial, sugerindo a existência de apenas um tempo de vida. De acordo com a estrutura do PC, o esperado seria um ajuste biexponencial, devido à presença de dois sítios metálicos diferentes. Isto sugere que níveis virtuais estão sendo criados pela interação dos sítios, mesmo estes estando a uma distância não favorável para interagirem entre si. As medidas de magnetometria mostraram o comportamento magnético das amostras. Os PCs **2b** e **4b** mostraram um comportamento ferromagnético fraco, enquanto **3b** apresentou um comportamento antiferromagnético fraco. Por fim, o PC **6b** apresentou um comportamento puramente paramagnético. Para o PC **5b** não foi possível determinar o comportamento magnético, devido à baixa diferença entre as energias dos estados excitados do íon Eu^{3+} . Polímeros de coordenação com diferentes misturas de $\text{La}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Eu}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ foram obtidos em

sua forma policristalina através do método de cristalização em gel. A comparação do DRX de pó destes PCs em relação à amostra **1b** confirmou a obtenção da mesma fase cristalográfica. Os espectros de excitação com o máximo em 616 nm apresentaram o mesmo perfil de transições eletrônicas em todas as misturas de lantanídeos. Nada se pôde concluir em relação à ocupação preferencial dos sítios metálicos. Os espectros de emissão das misturas, com excitação em 350 nm, apresentaram um perfil em concordância com as transições eletrônicas do íon Eu^{3+} , porém levemente diferente em relação à amostra **5b**. A presença do La^{3+} ou do Gd^{3+} na matriz do PC exerce alguma influência na luminescência, porém não foi possível concluir algo em relação à ocupação dos sítios. Os tempos de vida para todas as misturas foram ajustados com funções monoexponenciais e biexponenciais, porém apenas um tempo de vida foi observado. Os tempos apresentaram valores em torno de 0,20 ms, mesmo tempo encontrado para o ajuste da amostra **5b**. Este resultado indica a presença de apenas um sítio emissor ou a ocupação de apenas um deles, embora de acordo com os dados cristalográficos existam dois sítios com ambientes químicos distintos. Acredita-se que este único tempo de vida emissor se origine da interação dos dois centros emissores Eu^{3+} para a formação de níveis virtuais, dando a impressão de que há emissão apenas por parte de um sítio. Na busca de se obter novas fases de PCs contendo o ligante Thz^{2-} e Eu^{3+} , o método solvotermal rendeu cristais com facetas bem definidas e coloração rosa. O espectro no infravermelho mostrou que o ligante estava presente nos cristais. O deslocamento das bandas de estiramento assimétrica e simétrica do carboxilato em relação ao sal do ligante foi uma evidência para sugerir a formação de um composto de coordenação. A difratometria de raios-X de pó mostrou a presença de um pico de difração intenso em baixo ângulo. Segundo a lei de Bragg, isso significa que o cristal apresenta uma cela unitária grande, algo característico nos polímeros de coordenação. A quantidade de picos de difração foi menor do que o esperado para um PC contendo um íon lantanídeo, que em geral apresentam diversos picos, devido à baixa simetria da cela unitária. Por fim, faz-se necessária uma solução estrutural por difração de monocristal para elucidação completa do composto. A análise do espectro de luminescência apresentou as transições características esperadas para o íon Eu^{3+} . As duas e três linhas bem definidas para as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ sugerem um ambiente de alta simetria em torno do íon. As medidas de tempo de vida indicaram a presença de dois sítios emissores.

6 PERSPECTIVAS

- Estudo da porosimetria e adsorção de gás em nos PCs 2-D obtidos. O CO₂ tem se apresentado promissor para estes testes. Na literatura tem sido reportado que este gás interage bem com o anel tiazol, presente de forma abundante nos PCs sintetizados.
- Síntese de um PC contendo percentuais variados dos íons La³⁺, Eu³⁺ e Tb³⁺, para a produção de materiais que emitam luz branca.
- Síntese dos PCs contendo outros lantanídeos além do Gd³⁺, para observar a influência da contração lantanídica em relação à estrutura e às propriedades físico-químicas.
- Resolução estrutural dos PCs **3b** e **4b** através do refinamento de Rietveld ou com a melhora da qualidade dos cristais através da mudança dos parâmetros de síntese, para resolução através da técnica de raios-X de monocristal.
- Resolução da estrutura da amostra Eu-Thz-HT através da técnica de raios-X de monocristal
- Síntese da série de lantanídeos através da técnica de síntese solvotermal e estudo das propriedades estruturais, fotofísicas e magnéticas.
- Realização de medidas das propriedades de luminescência e os efeitos de emissão LASER na amostra **3b**, para buscar possíveis correlações com a estrutura química e cristalográfica.

REFERÊNCIAS

- ABBAS, Ghulam; LAN, Yanhua; KOSTAKIS, George; ANSON, Christopher E.; POWELL, Annie K. An investigation into lanthanide-lanthanide magnetic interactions in a series of $[\text{Ln}_2(\text{mdeaH}_2)_2(\text{piv})_6]$ dimers. **Inorganica Chimica Acta**, [S. l.], v. 361, n. 12–13, p. 3494–3499, 2008. DOI: 10.1016/j.ica.2008.03.024.
- ABDULLAHI, Sabiu Said; GÜNER, Sadik; KOSEOGLU, Yuksel; MURTALA, Ibrahim; ADAMU, Bala Ismail; ABDULHAMID, Mahmud I. Simple Method For The Determination of Band Gap of a Nanopowdered Sample Using Kubelka Munk Theory. **Journal of the Nigerian Association of Mathematical Physics (NAMPA)**, [S. l.], v. 35, p. 241–246, 2016.
- APREA, Alessia; COLOMBO, Valentina; GALLI, Simona; MASCIOCCHI, Norberto; MASPERO, Angelo; PALMISANO, Giovanni. Thiazolo[5,4-d]thiazole-2,5-dicarboxylic acid, $\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$, and its coordination polymers. **Solid State Sciences**, [S. l.], v. 12, n. 5, p. 795–802, 2010. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2010.02.016. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1293255810000804>.
- ATKINS, Peter; OVERTON, Tina; JONATHAN, Rourke; WELLER, Mark; AMSTRONG, Frase; HAGERMAN, Michael. **Inorganic Chemistry**. 5a. ed. [s.l.] : Oxford University Press, 2010.
- BATTEN, Stuart R.; CHAMPNESS, Neil R.; CHEN, Xiao-Ming; GARCIA-MARTINEZ, Javier; KITAGAWA, Susumu; ÖHRSTRÖM, Lars; O'KEEFFE, Michael; PAIK SUH, Myunghyun; REEDIJK, Jan. Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013). **Pure Appl. Chem.**, [S. l.], v. 85, n. 8, p. 1715–1724, 2013. DOI: 10.1351/PAC-REC-12-11-20. Disponível em: <http://www.degruyter.com/view/j/pac.2013.85.issue-8/pac-rec-12-11-20/pac-rec-12-11-20.xml>.
- BEVK, David; MARIN, Lidia; LUTSEN, Laurence; VANDERZANDE, Dirk; MAES, Wouter. Thiazolo[5,4-d]thiazoles – promising building blocks in the synthesis of semiconductors for plastic electronics. **RSC Advances**, [S. l.], v. 3, n. 29, p. 11418–11431, 2013. DOI: 10.1039/c3ra40851e. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c3ra40851e>.
- BINNEMANS, Koen. Interpretation of europium (III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews**, [S. l.], v. 295, p. 1–45, 2015. a. DOI: 10.1016/j.ccr.2015.02.015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2015.02.015>.
- BINNEMANS, Koen. Interpretation of europium(III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews**, [S. l.], v. 295, n. FEBRUARY, p. 1–45, 2015. b. DOI: 10.1016/j.ccr.2015.02.015.
- BISWAL, Bishnu P. et al. Exploration of Thiazolo[5,4- d]thiazole Linkages in Conjugated Porous Organic Polymers for Chemoselective Molecular Sieving. **Chemistry - A European Journal**, [S. l.], v. 24, n. 42, p. 10868–10875, 2018. DOI: 10.1002/chem.201802631. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/chem.201802631>.
- BRILLANTE, A.; SAMORÌ, B.; STREMMENOS, C.; ZANIRATO, P. Electronic Spectra of Thiazolo[5,4- d]Thiazole. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, [S. l.], v. 100, n. 3–4, p. 263–274, 1983. DOI: 10.1080/00268948308075356. Disponível em: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00268948308075356>.

BÜNZLI, Jean-Claude G. On the design of highly luminescent lanthanide complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, [*S. l.*], v. 293–294, p. 19–47, 2015. a. DOI: 10.1016/j.ccr.2014.10.013. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010854514002860>.

BÜNZLI, Jean-Claude G. On the design of highly luminescent lanthanide complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, [*S. l.*], v. 293–294, p. 19–47, 2015. b. DOI: 10.1016/j.ccr.2014.10.013. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010854514002860>.

BUNZLI, Jean-claude G.; ELISEEVA, Svetlana V. Basics of Lanthanide Photophysics. **Springer Series on Fluorescence**, [*S. l.*], n. July 2010, p. 1–45, 2011. DOI: 10.1007/4243. Disponível em: http://infoscience.epfl.ch/record/174014/files/Springer_Series_Basics-10.pdf.

CHEN, Daqin; XU, Wei; ZHOU, Yang; CHEN, Yan. Lanthanide doped BaTiO₃SrTiO₃ solid-solution phosphors: Structure, optical spectroscopy and upconverted temperature sensing behavior. **Journal of Alloys and Compounds**, [*S. l.*], v. 676, p. 215–223, 2016. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.03.201. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092583881630785X>.

CHEN, Wenwei; ZHUANG, Yixi; WANG, Le; LV, Ying; LIU, Jianbin; ZHOU, Tian Liang; XIE, Rong Jun. Color-Tunable and High-Efficiency Dye-Encapsulated Metal-Organic Framework (MOF) Composites Used for Smart White LEDs. **ACS Applied Materials and Interfaces**, [*S. l.*], v. 10, p. 18910–18917, 2018. DOI: 10.1021/acsami.8b04937.

CHENG, Qiu Xia; LAN, Jin Ji; CHEN, Ying Qian; LIN, Jia; CHENNA KRISHNA REDDY, R.; LIN, Xiao Ming; CAI, Yue Peng. 1D helical silver(I)-based coordination polymer containing pyridyl diimide ligand for Fe(III) ions detection. **Inorganic Chemistry Communications**, [*S. l.*], v. 96, n. I, p. 30–33, 2018. DOI: 10.1016/j.inoche.2018.07.038. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2018.07.038>.

COLINAS, Ian R.; ROJAS-ANDRADE, Mauricio D.; CHAKRABORTY, Indranil; OLIVER, Scott R. J. Two structurally diverse Zn-based coordination polymers with excellent antibacterial activity. **CrystEngComm**, [*S. l.*], v. 20, n. 24, p. 3353–3362, 2018. DOI: 10.1039/c8ce00394g. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/C8CE00394G>.

COTTON, Albert Frank; WILKINSON, Geoffrey. **Advanced Inorganic Chemistry**. third edit ed. [s.l.] : Interscience Publishers, 1972.

CUI, Yuanjing et al. A luminescent mixed-lanthanide metal-organic framework thermometer. **Journal of the American Chemical Society**, [*S. l.*], v. 134, n. 9, p. 3979–3982, 2012. DOI: 10.1021/ja2108036.

CULLITY, Bernard; STOCK, Stuart. **Elements of X-ray Diffraction**. 3^a ed. New Jersey: Prentice Hall, 2001.

CURTIS, M. David; CAO, Jie; KAMPF, Jeff W. Solid-State Packing of Conjugated Oligomers: From π -Stacks to the Herringbone Structure. **Journal of the American Chemical Society**, [*S. l.*], v. 126, n. 13, p. 4318–4328, 2004. DOI: 10.1021/ja0397916.

DANNENBAUER, Nicole; KUZMANOSKI, Ana; FELDMANN, Claus; MÜLLER-

BUSCHBAUM, Klaus. 1,3-thiazole as suitable antenna ligand for lanthanide photoluminescence in $[\text{LnCl}_3(\text{thz})_4] \cdot 0.5\text{thz}$, Ln = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy. **Z. Naturforschung**, [*S. l.*], v. 69b, n. 2, p. 255–262, 2014. DOI: 10.5560/ZNB.2014-3292.

DANNENBAUER, Nicole; MATTHES, Philipp R.; SCHELLER, Thomas P.; NITSCH, Jörn; ZOTTNICK, Sven H.; GERNERT, Markus S.; STEFFEN, Andreas; LAMBERT, Christoph; MÜLLER-BUSCHBAUM, Klaus. Near-Infrared Luminescence and Inner Filter Effects of Lanthanide Coordination Polymers with 1,2-Di(4-pyridyl)ethylene. **Inorganic Chemistry**, [*S. l.*], v. 55, n. 15, p. 7396–7406, 2016. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b00447.

DANNENBAUER, Nicole; ZOTTNICK, Sven H.; MÜLLER-BUSCHBAUM, Klaus. Sensitization of NIR photoluminescence of lanthanides in $[\text{LnCl}_3(\text{tppe})_2(\text{thz})_2]$ by trans-1-(2-pyridyl)-2-(pyridyl)ethylene. **Z. Anorg. Allg. Chem.**, [*S. l.*], v. 643, p. 1991–1996, 2017. DOI: 10.1002/zaac.201700273.

DE SÁ, G. F.; MALTA, O. L.; DE MELLO DONEGÁ, C.; SIMAS, A. M.; LONGO, R. L.; SANTA-CRUZ, P. a.; DA SILVA, E. F. **Spectroscopic Properties and Design of Highly Luminescent Lanthanide Coordination Complexes**. [s.l.: s.n.]. v. 196 DOI: 10.1016/S0010-8545(99)00054-5. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010854599000545>.

DEACON, G. B. RELATIONSHIPS BETWEEN THE CARBON-OXYGEN STRETCHING FREQUENCIES OF CARBOXYLATO COMPLEXES AND THE TYPE OF CARBOXYLATE COORDINATION. **Coord. Chem. Rev.**, [*S. l.*], v. 33, p. 227–250, 1980. DOI: 10.1016/S0010-8545(00)80455-5.

ELISEEVA, Svetlana V.; BÜNZLI, Jean Claude G. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences. **Chemical Society Reviews**, [*S. l.*], v. 39, n. 1, p. 189–227, 2010. DOI: 10.1039/b905604c.

FALCÃO, Eduardo H. L.; NARASO; FELLER, Russell K.; WU, Guang; WUDL, Fred; CHEETHAM, Anthony K. Hybrid organic-inorganic framework structures: Influence of cation size on metal-oxygen-metal connectivity in the alkaline earth thiazolothiazolidedicarboxylates. **Inorganic Chemistry**, [*S. l.*], v. 47, n. 18, p. 8336–8342, 2008. DOI: 10.1021/ic8009173.

FAN, Congbin; YE, Changqing; WANG, Xiaomei; CHEN, Zhigang; ZHOU, Yuyang; LIANG, Zuoqin; TAO, Xutang. Synthesis and Electrochromic Properties of New Terpyridine-Triphenylamine Hybrid Polymers. **Macromolecules**, [*S. l.*], v. 48, n. 18, p. 6465–6473, 2015. DOI: 10.1021/acs.macromol.5b00493.

FURUKAWA, H.; CORDOVA, K. E.; O'KEEFFE, M.; YAGHI, O. M. The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks. **Science (New York, N.Y.)**, [*S. l.*], v. 341, n. 6149, p. 1230444–1230444, 2013. DOI: 10.1126/science.1230444. Disponível em: <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1230444>.

GOLE, Bappaditya; SANYAL, Udishnu; BANERJEE, Rahul; MUKHERJEE, Partha Sarathi. High Loading of Pd Nanoparticles by Interior Functionalization of MOFs for Heterogeneous Catalysis. **Inorganic Chemistry**, [*S. l.*], v. 55, n. 5, p. 2345–2354, 2016. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b02739.

GU, Jin-Zhong; GAO, Zhu-Qing. Synthesis, Crystal Structures and Magnetic Properties of Two Three-Dimensional Cerium(III) and Erbium(III) Coordination Polymers. **Journal of Chemical Crystallography**, [S. l.], v. 42, n. 3, p. 283–289, 2012. DOI: 10.1007/s10870-011-0241-1. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s10870-011-0241-1>.

HENISCH, H. K.; DENNIS, J.; HANOKA, J. I. Crystal growth in gels. **J. Phys. Chem. Solids**, [S. l.], v. 26, n. 3, p. 493–496, 1965. DOI: 10.1016/0022-3697(65)90123-X.

HUANG, Xiao-feng; MA, Jing-xin; LIU, Wei-sheng. Lanthanide Metalloligand Strategy toward d – f Heterometallic Metal – Organic Frameworks: Magnetism and Symmetric-Dependent Luminescent Properties. **Inorganic Chemistry**, [S. l.], v. 53, p. 5922–5930, 2014.

HUANG, Xing; ZHANG, Shuai; LIU, Liyao; YU, Lei; CHEN, Genfu; XU, Wei; ZHU, Daoben. Superconductivity in a Copper(II)-Based Coordination Polymer with Perfect Kagome Structure. **Angewandte Chemie - International Edition**, [S. l.], v. 57, n. 1, p. 146–150, 2018. DOI: 10.1002/anie.201707568.

HUANG, You Gui; JIANG, Fei Long; HONG, Mao Chun. Magnetic lanthanide-transition-metal organic-inorganic hybrid materials: From discrete clusters to extended frameworks. **Coordination Chemistry Reviews**, [S. l.], v. 253, n. 23–24, p. 2814–2834, 2009. DOI: 10.1016/j.ccr.2009.05.007.

JASSAL, Amanpreet Kaur; SRAN, Balkaran Singh; SUFFREN, Yan; BERNOT, Kevin; POINTILLART, Fabrice; CADOR, Olivier; HUNDAL, Geeta. Structural diversity and photo-physical and magnetic properties of dimeric to 1D polymeric coordination polymers of lighter lanthanide(III) dinitrobenzoates. **Dalton Transactions**, [S. l.], v. 47, n. 13, p. 4722–4732, 2018. DOI: 10.1039/c7dt04596d.

JIANG, D. M.; BURROWS, A. D.; EDLER, K. J. Size-controlled synthesis of MIL-101(Cr) nanoparticles with enhanced selectivity for CO₂ over N₂. **CrystEngComm**, [S. l.], v. 13, n. 23, p. 6916–6919, 2011. DOI: Doi 10.1039/C1ce06274c.

JOHNSON, John R.; ROTENBERG, Don H.; KETCHAM, Roger. Thiazolothiazoles. The parent heterocycle and its carboxylic and amino derivatives. **Journal of the American Chemical Society**, [S. l.], v. 92, n. 13, p. 4046–4050, 1970. DOI: 10.1021/ja00716a036.

KAHN, Olivier. Molecules containing a unique magnetic center with a first-order orbital momentum. In: **Molecular Magnetism**. [s.l: s.n.]. p. Ch. 3, 45,51.

KAHN, Olivier. Molecules containing a unique magnetic center without first-order orbital momentum. In: **Molecular Magnetism**. [s.l: s.n.]. p. Ch. 2 26,27.

LI, Ji; HUANG, Wan-Yun; QIAN, Shao-Song; LI, Qing-Yun; ZHU, Hai-Liang. Two novel 2D waves copper(II) coordination polymer with the quinolone antimicrobial drugs ciprofloxacin: Synthesis, structure and biological evaluation. [S. l.], v. 435, p. 16–24, 2015. DOI: 10.1016/j.ica.2015.06.001.

LI, Mian; LI, Dan; KEE, Michael O.; YAGHI, Omar M. Topological Analysis of Metal – Organic Frameworks with Polytopic Linkers and / or Multiple Building Units and the Minimal Transitivity Principle. [S. l.], 2014.

LI, Wei; HENKE, Sebastian; CHEETHAM, Anthony K. Research Update: Mechanical properties of metal-organic frameworks – Influence of structure and chemical bonding. **APL Materials**, [S. l.], v. 2, n. 12, p. 123902, 2014. DOI: 10.1063/1.4904966. Disponível em: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/aplmater/2/12/10.1063/1.4904966>.

LIU, Jian-Jun; HONG, Yu-Jian; GUAN, Ying-Fang; LIN, Mei-Jin; HUANG, Chang-Cang; DAI, Wen-Xin. Lone pair- π interaction-induced generation of non-interpenetrated and photochromic cuboid 3-D naphthalene diimide coordination networks. **Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)**, [S. l.], v. 44, n. 2, p. 653–8, 2014. DOI: 10.1039/c4dt03124e. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25385547>.

LIU, Kai; JIA, Guang; ZHENG, Yuhua; SONG, Yanhua; YANG, Mei; HUANG, Yeju; ZHANG, Lihui; YOU, Hongpeng. Room-temperature synthesis and luminescence properties of Eu³⁺/Tb³⁺-doped La(1,3,5-BTC)(H₂O)₆. **Inorganic Chemistry Communications**, [S. l.], v. 12, n. 12, p. 1246–1249, 2009. DOI: 10.1016/j.inoche.2009.09.033. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.inoche.2009.09.033>.

LONG, Jérôme; HABIB, Fatemah; LIN, Po Heng; KOROBKOV, Ilia; ENRIGHT, Gary; UNGUR, Liviu; WERNSDORFER, Wolfgang; CHIBOTARU, Liviu F.; MURUGESU, Muralee. Single-molecule magnet behavior for an antiferromagnetically superexchange-coupled dinuclear dysprosium(III) complex. **Journal of the American Chemical Society**, [S. l.], v. 133, n. 14, p. 5319–5328, 2011. DOI: 10.1021/ja109706y.

LU, Wen Guan; JIANG, Long; LU, Tong Bu. Lanthanide contraction and temperature-dependent structures of lanthanide coordination polymers with imidazole-4,5-dicarboxylate and oxalate. **Crystal Growth and Design**, [S. l.], v. 10, n. 10, p. 4310–4318, 2010. DOI: 10.1021/cg100196j.

LUCENA, Marcella A. M.; OLIVEIRA, Marina F. L.; AROUCA, Aline M.; TALHAVINI, Márcio; FERREIRA, Eduardo A.; ALVES, Severino; VEIGA-SOUZA, Fabiane H.; WEBER, Ingrid T. Application of the Metal-Organic Framework [Eu(BTC)] as a Luminescent Marker for Gunshot Residues: A Synthesis, Characterization, and Toxicity Study. **ACS Applied Materials and Interfaces**, [S. l.], v. 9, n. 5, p. 4684–4691, 2017. DOI: 10.1021/acsami.6b13474.

LUO, Jian; HU, Bo; DEBRULER, Camden; LIU, Tianbiao Leo. A π -Conjugation Extended Viologen as a Two-Electron Storage Anolyte for Total Organic Aqueous Redox Flow Batteries. **Angewandte Chemie - International Edition**, [S. l.], v. 57, n. 1, p. 231–235, 2018. DOI: 10.1002/anie.201710517.

MALTA, O. L. Mechanisms of non-radiative energy transfer involving lanthanide ions revisited. **Journal of Non-Crystalline Solids**, [S. l.], v. 354, n. 42–44, p. 4770–4776, 2008. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2008.04.023. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2008.04.023>.

MAMADA, Masashi; NISHIDA, Jun-ichi; KUMAKI, Daisuke; TOKITO, Shizuo; YAMASHITA, Yoshiro. n-Type organic field-effect transistors with high electron mobilities based on thiazole–thiazolothiazole conjugated molecules. **Chemistry of Materials**, [S. l.], v. 19, p. 5404–5409, 2007. DOI: 10.1021/cm071505s.

MANI, Prabu; SHEELAM, Anjaiah; DAS, Shubhajit; WANG, Guanxiong; RAMANI, Vijay K.; RAMANUJAM, Kothandaraman; PATI, Swapan K.; MANDAL, Sukhendu. Cobalt-Based Coordination Polymer for Oxygen Reduction Reaction. **ACS Omega**, [S. l.], v. 3, n. 4, p. 3830–3834, 2018. DOI: 10.1021/acsomega.8b00088.

MARINELA, M. D.; SAIZ-POSEU, Javier; ROBLES, Roberto; ORDEJO, Pablo; RUIZ-MOLINA, Daniel. Spin-Crossover in an Exfoliated 2D Coordination Polymer and Its Implementation in Thermochromic Films. [S. l.], 2018. DOI: 10.1021/acsanm.8b00341.

MASOOMI, Mohammad Yaser; MORSALI, Ali. Morphological study and potential applications of nano metal–organic coordination polymers. **RSC Advances**, [S. l.], v. 3, n. 42, p. 19191, 2013. DOI: 10.1039/c3ra43346c. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c3ra43346c>.

MEILIKHOV, Mikhail; YUSENKO, Kirill; ESKEN, Daniel; TURNER, Stuart; VAN TENDELOO, Gustaaf; FISCHER, Roland A. Metals@MOFs - Loading MOFs with metal nanoparticles for hybrid functions. **European Journal of Inorganic Chemistry**, [S. l.], n. 24, p. 3701–3714, 2010. DOI: 10.1002/ejic.201000473.

MIKHALYOVA, Elena A.; YAKOVENKO, Anastasiya V.; ZELLER, Matthias; GAVRILENKO, Konstantin S.; LOFLAND, Samuel E.; ADDISON, Anthony W.; PAVLISHCHUK, Vitaly V. Structure, magnetic and luminescence properties of the lanthanide complexes $\text{Ln}_2(\text{Salphen})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$; $\text{H}_2\text{Salphen}=\text{N}, \text{N}'\text{-bis}(\text{salicylidene})\text{-1,2-phenylenediamine}$). **Inorganica Chimica Acta**, [S. l.], v. 414, p. 97–104, 2014. DOI: 10.1016/j.ica.2014.01.034. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0020169314000644>.

MILLAN, Simon; MAKHLOUFI, Gamall; JANIYAK, Christoph. Incorporating the Thiazolo[5,4-d]thiazole Unit into a Coordination Polymer with Interdigitated Structure. **Crystals**, [S. l.], v. 8, n. 1, p. 30, 2018. DOI: 10.3390/cryst8010030. Disponível em: <http://www.mdpi.com/2073-4352/8/1/30>.

MOURA, André L.; JEREZ, Vladimir; MAIA, Lauro J. Q.; GOMES, Anderson S. L.; DE, Cid B. Multi-wavelength emission through self-induced second-order wave-mixing processes from a Nd³⁺ doped crystalline powder random laser. **Nature Publishing Group**, [S. l.], n. August, p. 1–7, 2015. DOI: 10.1038/srep13816. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1038/srep13816>.

NAZIM, M.; AMEEN, Sadia; AKHTAR, M. Shaheer; SEO, Hyung-Kee; SHIN, Hyung-Shik. Furan-bridged thiazolo [5,4-d]thiazole based D– π –A– π –D type linear chromophore for solution-processed bulk-heterojunction organic solar cells. **RSC Adv.**, [S. l.], v. 5, n. 9, p. 6286–6293, 2014. DOI: 10.1039/C4RA13655A. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4RA13655A>.

O'KEEFFE, Michael; PESKOV, Maxim A.; RAMSDEN, Stuart J.; YAGHI, Omar M. The Reticular Chemistry Structure Resource (RCSR) database of, and symbols for, crystal nets. **Accounts of Chemical Research**, [S. l.], v. 41, n. 12, p. 1782–1789, 2008. DOI: 10.1021/ar800124u.

OLIVEIRA, Cristiane K.; DE SOUZA, Viviane P.; DA LUZ, Leonis L.; DE MENEZES VICENTI, Juliano R.; BURROW, Robert A.; SEVERINO ALVES; LONGO, Ricardo L.;

MALVESTITI, Ivani. Synthesis, crystal structure and luminescent properties of lanthanide extended structure with asymmetrical dinuclear units based on 2-(methylthio)benzoic acid. **Journal of Luminescence**, [S. l.], v. 170, p. 528–537, 2016. DOI: 10.1016/j.jlumin.2015.06.037. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.06.037>.

OLLIER, Nadège; PANCZER, Gérard; CHAMPAGNON, Bernard; BOULON, Georges; JOLLIVET, Patrick. Europium as a luminescent probe of an aluminoborosilicate nuclear glass and its weathering gels. **Journal of Luminescence**, [S. l.], v. 94–95, p. 197–201, 2001. DOI: 10.1016/S0022-2313(01)00277-0.

PHATAK, R.; GUPTA, S. K.; KRISHNAN, K.; SALLI, S. K.; GODBOLE, S. V.; DAS, A. Crystallographic site swapping of La³⁺ ion in BaA'LaTeO₆ (A' = Na, K, Rb) double perovskite type compounds: diffraction and photoluminescence evidence for the site swapping. **Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)**, [S. l.], v. 43, n. 8, p. 3306–12, 2014. DOI: 10.1039/c3dt52032c. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24363108>.

PI, Yunhong; LI, Xiyi; XIA, Qibin; WU, Junliang; LI, Yingwei; XIAO, Jing; LI, Zhong. Adsorptive and photocatalytic removal of Persistent Organic Pollutants (POPs) in water by metal-organic frameworks (MOFs). **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 337, n. December 2017, p. 351–371, 2018. DOI: 10.1016/j.cej.2017.12.092. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.12.092>.

REGINATO, Gianna; MORDINI, Alessandro; ZANI, Lorenzo; CALAMANTE, Massimo; DESSÌ, Alessio. Photoactive compounds based on the thiazolo[5,4- d]thiazole Core and their application in organic and hybrid photovoltaics. **European Journal of Organic Chemistry**, [S. l.], v. 2016, n. 2, p. 233–251, 2016. DOI: 10.1002/ejoc.201501237. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/ejoc.201501237>.

ROBIN, Adeline Y.; FROMM, Katharina M. Coordination polymer networks with O- and N-donors: What they are, why and how they are made. **Coordination Chemistry Reviews**, [S. l.], v. 250, n. 15–16, p. 2127–2157, 2006. DOI: 10.1016/j.ccr.2006.02.013.

ROSSIN, A.; GIAMBASTIANI, G. Structural features and applications of metal–organic frameworks containing thiazole- and thiazolidine-based spacers. **CrystEngComm**, [S. l.], p. 218–228, 2014. DOI: 10.1039/c4ce00896k. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c4ce00896k>.

RUBIO-GIMÉNEZ, Víctor et al. Bottom-Up Fabrication of Semiconductive Metal–Organic Framework Ultrathin Films. **Advanced Materials**, [S. l.], v. 30, n. 10, p. 1–8, 2018. DOI: 10.1002/adma.201704291.

RUIZ-MARTÍNEZ, Antonio; CASANOVA, David; ALVAREZ, Santiago. Polyhedral structures with an odd number of vertices: Nine-coordinate metal compounds. **Dalton Trans.**, [S. l.], n. 19, p. 2583–2591, 2008. DOI: 10.1002/chem.200701137.

SANCHEZ, Clément; SHEA, Kenneth J.; KITAGAWA, Susumu. Hybrid materials themed issue. [S. l.], n. 2, 2011. DOI: 10.1039/c0cs00130a.

SCALDINI, Felipe Mageste; RAMALHO FREITAS, Maria Clara; DE SOUZA REIS, Mario; YOSHIDA, Maria Irene; KRAMBROCK, Klaus; MACHADO, Flávia Cavalieri. A Co(ii) 1D

coordination polymer constructed from 1,3-bisbenzyl-2-oxoimidazoline-4,5-dicarboxylic acid: Crystal structure and magnetic properties. **New Journal of Chemistry**, [*S. l.*], v. 42, n. 2, p. 1216–1222, 2018. DOI: 10.1039/c7nj04564f.

SHAVALEEV, Nail M.; ELISEEVA, Svetlana V.; SCOPELLITI, Rosario; B??NZLI, Jean Claude G. Influence of Symmetry on the Luminescence and Radiative Lifetime of Nine-Coordinate Europium Complexes. **Inorganic Chemistry**, [*S. l.*], v. 54, n. 18, p. 9166–9173, 2015. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b01580.

SHELDRICK, George M. **Program for crystal structure resolution**, 1997. a.

SHELDRICK, George M. **Program for empirical absorption correction of area detector data**, 1997. b.

SHELDRICK, George M. Crystal structure refinement with SHELXL. **Acta Cryst.**, [*S. l.*], v. C71, n. Md, p. 3–8, 2015. DOI: 10.1107/S2053229614024218.

SHENG, Jianping; WANG, Liqiang; DENG, Liu; ZHANG, Min; HE, Haichuan; ZENG, Ke; TANG, Feiying; LIU, You Nian. MOF-Templated Fabrication of Hollow Co₄N@N-Doped Carbon Porous Nanocages with Superior Catalytic Activity. **ACS Applied Materials and Interfaces**, [*S. l.*], v. 10, n. 8, p. 7191–7200, 2018. DOI: 10.1021/acsami.8b00573.

SONG, Yuqi; WANG, Xiaoling; ZHANG, Sheng; WANG, Jiwu; GAO, Shengli; CHEN, Sanping. Lanthanide-Coordination polymers with pyridinedicarboxylic acids: syntheses, structures, and luminescent properties. **Z. Anorg. Allg. Chem.**, [*S. l.*], v. 642, n. 11–12, p. 681–691, 2016. DOI: 10.1002/zaac.201600135.

TANG, Jinkui; ZHANG, Peng. A basis for lanthanide single-molecule magnets. *In: Lanthanide Single Molecule Magnets*. [s.l: s.n.]. p. Ch. 1, 4.

TANG, Qun; LIU, Shuxia; LIU, Yiwei; HE, Danfeng; MIAO, Jun; WANG, Xingquan; JI, Yujuan; ZHENG, Zhiping. Color tuning and white light emission via in situ doping of luminescent lanthanide metal-organic frameworks. **Inorganic Chemistry**, [*S. l.*], v. 53, n. 1, p. 289–293, 2014. DOI: 10.1021/ic402228g.

TORAD, Nagy L. et al. Facile synthesis of nanoporous carbons with controlled particle sizes by direct carbonization of monodispersed ZIF-8 crystals. **Chemical communications (Cambridge, England)**, [*S. l.*], v. 49, n. 3, p. 2521–3, 2013. DOI: 10.1039/c3cc38955c. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23423451>.

WALTER BORCHARDT-OTT. **Crystallography**. [s.l: s.n.].

WANG, Lei; ZHENG, Min; XIE, Zhigang. Nanoscale metal-organic frameworks for drug delivery: A conventional platform with new promise. **Journal of Materials Chemistry B**, [*S. l.*], v. 6, n. 5, p. 707–717, 2018. DOI: 10.1039/c7tb02970e.

WANG, Su-na; SUN, Ran; WANG, Xiao-shi; LI, Yi-zhi; PAN, Yi; BAI, Junfeng. Versatile lanthanide coordination assemblies due to the synergistic effect of lanthanide contraction and flexibility of a flexible tricarboxylate ligand { . [*S. l.*], v. 2, p. 1051–1061, 2007. DOI: 10.1039/b708104a.

WERTS, Martinus H. V.; JUKES, Ronald T. F.; VERHOEVEN, Jan W. The emission spectrum

and the radiative lifetime of Eu³⁺ in luminescent lanthanide complexes. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [S. l.], v. 4, n. 9, p. 1542–1548, 2002. DOI: 10.1039/b107770h.

WU, Meng Ke; CHEN, Chen; ZHOU, Jiao Jiao; YI, Fei-Yan Y.; TAO, Kai; HAN, Lei. MOF-derived hollow double-shelled NiO nanospheres for high-performance supercapacitors. **Journal of Alloys and Compounds**, [S. l.], v. 734, p. 1–8, 2018. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.10.171. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.10.171>.

XIONG, Gang; QI, Dan; HE, Yongke; YOU, Lixin; REN, Baoyi; SUN, Yaguang. Lanthanide contraction and anion-controlled structure diversity in two types of novel 3d-4f heterometallic coordination polymers: Crystal structure and magnetic properties. **Inorganica Chimica Acta**, [S. l.], v. 483, n. August, p. 299–304, 2018. DOI: 10.1016/j.ica.2018.08.044. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.08.044>.

YANG, Qing Yuan et al. Reversible Switching between Highly Porous and Nonporous Phases of an Interpenetrated Diamondoid Coordination Network That Exhibits Gate-Opening at Methane Storage Pressures. **Angewandte Chemie - International Edition**, [S. l.], v. 57, n. 20, p. 5684–5689, 2018. DOI: 10.1002/anie.201800820.

YANG, Ting-Hai; SILVA, Ana Rosa; SHI, Fa-Nian. Two dimensional porous 3d-4f heterometallic coordination polymers constructed by pyridine- 2,3-dicarboxylic acid. **CrystEngComm**, [S. l.], v. 17, p. 3852–3858, 2015. DOI: 10.1039/c5ce00009b. Disponível em: www.rsc.org/crystengcomm.

YIN, Wen Yu et al. Structural diversification and photocatalytic properties of three Cd(II) coordination polymers decorated with different auxiliary ligands. **Journal of Solid State Chemistry**, [S. l.], v. 235, p. 93–99, 2016. DOI: 10.1016/j.jssc.2015.12.020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2015.12.020>.

YU, Wen et al. Single-molecule magnet behavior in 2,2'-bipyrimidine-bridged dilanthanide complexes. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, [S. l.], v. 7, n. 1, p. 126–137, 2016. DOI: 10.3762/bjnano.7.15.

ZHANG, S.; CHENG, P. Recent advances in the construction of lanthanide-copper heterometallic metal-organic frameworks. **CrystEngComm**, [S. l.], v. 17, n. 23, p. 4250–4271, 2015. DOI: 10.1039/c5ce00237k. Disponível em: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84930935358&partnerID=40&md5=9cb792aea074a8b3ba9f1e57244b30c7>.

ZHU, Qi-Long; XU, Qiang. Metal-organic framework composites. **Chemical Society reviews**, [S. l.], v. 43, n. 16, p. 5648–5512, 2014. DOI: 10.1039/c3cs60472a. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24638055>.

ZOU, Shuzhi; LI, Qipeng; DU, Shaowu. Efficient and tunable multi-color and white light Ln-MOFs with high luminescence quantum yields. **RSC Adv.**, [S. l.], v. 5, n. 44, p. 34936–34941, 2015. DOI: 10.1039/C5RA03710G. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5RA03710G>.