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

KAROLYNE SANTOS DA SILVA

POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO DO TIAZOLO[5,4-*d*]TIAZOL-2,5-DICARBOXILATO COM ÍONS TERRAS-RARAS: ESTUDOS FOTOFÍSICOS E APLICAÇÃO EM TERMOMETRIA LUMINESCENTE

Recife, 2025

KAROLYNE SANTOS DA SILVA

POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO DO TIAZOLO[5,4-*d*]TIAZOL-2,5-DICARBOXILATO COM ÍONS TERRAS-RARAS: ESTUDOS FOTOFÍSICOS E APLICAÇÃO EM TERMOMETRIA LUMINESCENTE

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Ciência de Materiais junto ao Programa de Pós-graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco.

.

Orientador: Eduardo H. L. Falcão
Coorientador: Severino Alves Júnior
Coorientador externo: Leonis Lourenço da Luz

Recife, 2025

Catalogação de Publicação na Fonte. UFPE - Biblioteca Central

Silva, Karolyne Santos da.
Polímeros de coordenação do tiazolo(5,4-d)tiazol-2,5-dicarboxilato com íons terras-raras: estudos fotofísicos e aplicação em termometria luminescente / Karolyne Santos da Silva. - Recife, 2025.
104f.: il.

Tese (Doutorado)- Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Programa de Pós-graduação em Ciência de Materiais, 2025.
Orientação: Eduardo Henrique Lago Falcão.

1. Terras raras; 2. Propriedades fotofísicas; 3. Termometria de luminescência. I. Falcão, Eduardo Henrique Lago. II. Título.

UFPE-Biblioteca Central

KAROLYNE SANTOS DA SILVA

Polímeros de coordenação do tiazolo[5,4-d]tiazol-2,5-dicarboxilato com íons terras-raras: Estudos fotofísicos e aplicação em termometria luminescente

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 Doutora em Ciência de Materiais.

Aprovada em: 20 / 05 / 2025

BANCA EXAMINADORA

_____

Profº. Drº. Eduardo Henrique Lago Falcão (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

_____

Profº. Drº. Edilson Lucena Falcão Filho (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

_____

Profª. Drª. Marcella Auxiliadora de Melo Lucena (Examinadora Interna)
Universidade Federal de Pernambuco

_____

Profº. Drº. Ricardo Oliveira da Silva (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

_____

Profª. Drª. Lidiane Macêdo Alves de Lima (Examinadora Externa)
Universidade Federal Rural de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

Primeiro, agradeço a *Deus* por me dar força, saúde e perseverança na caminhada para realização desse trabalho e por todas as graças que me concede em todos os momentos da minha vida.

A todos que de alguma forma contribuíram com este trabalho, meus sinceros agradecimentos, em particular;

À minha mãe Irani e meu irmão José Carlos por todo amor, companheirismo, apoio e acolhida, sem vocês eu não teria conseguido;

Ao Prof. Eduardo Falcão, pela orientação desde mestrado, paciência, pela contribuição em minha formação profissional, por não ter desistido de mim e ter me guiado até aqui;

Ao Dr. Leonis Luz, pela orientação, por sua confiança, amizade, paciência, parceria, incentivo profissional e pessoal, e pelo seu exemplo de competência e dedicação que levarei por toda minha vida;

Ao Prof. Severino Júnior, pela contribuição em minha formação profissional;

Aos amigos e colegas do grupo do professor Eduardo;

As minhas amigas Maysa, Simone e Júlia que tiveram sempre ao meu lado me apoiando e nunca largaram minha mão nos diversos momentos difíceis que passamos juntas, vocês são muito importantes para mim;

A minha grande amiga Ana Rosa (*in memoria*m) a quem tive o prazer de conviver e aprender tantas lições;

Aos amigos do CRCN Amanda, Raphael, Neura, Matheus, Amaral, Ayrton que fizeram parte das minhas conquistas e me apoiaram, me acalmara e estiveram sempre ao meu lado;

A professora Mary por sempre se preocupar comigo, torcer por mim, por seu incentivo e amizade de sempre;

Ao Dr. Elvis França coordenador do SEAMB do Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste, pela bolsa de pesquisa e por proporcionar interações científicas com diferentes grupos de pesquisa, além das conversas, conselhos e amizade;

A CAPES, pela concessão de Bolsa concedida;

Enfim, a todas e todos que ajudaram, direta ou indiretamente, a chegar até aqui.

Muito obrigada!

Se ao menos o medo me fizesse recuar, pelo contrário, avanço mais e mais na mesma proporção desse medo. É como se o medo fosse uma coragem ao contrário.”

Conceição Evaristo

RESUMO

Devido à grande versatilidade e potencial aplicação em diferentes áreas, os polímeros de coordenação (PCs) têm atraído a atenção de diversos pesquisadores. Suas propriedades são provenientes não apenas da combinação de características intrínsecas de cada unidade de construção, orgânica (ligante, isto é, espécie com pelo menos dois sítios doadores de elétrons) e inorgânica (centros metálicos), s também de novas funções obtidas pela combinação desses blocos e estrutura resultante. PCs combinando o ligante tiazolo[5,4-*d*]tiazolato (Thz^{2-}) e lantanídeos, especificamente Sm^{3+}-Eu^{3+}, foram previamente sintetizados por cristalização aberta, e cristalizam na estrutura bidimensional, com fórmula $Ln_2(C_6N_2S_2O_4)_3.(H_2O)_8].4H_2O$. O presente trabalho reporta a síntese hidrotermal e caracterização de novos polímeros de coordenação utilizando o tiazolo[5,4-*d*]tiazol-dicarboxilato de sódio (Na_2Thz) e sais terras raras (Sm^{3+}, Eu^{3+}, Tb^{3+} e Y^{3+}). Os espectros de infravermelho (FTIR) confirmaram a preservação do ligante Thz e sua coordenação com os íons em todas as estruturas. A difração de raios-X de pó forneceu evidência de que os compostos são todos isoestruturais com os previamente reportados, com a possibilidade de uma fase secundária em alguns dos produtos. Os PCs de Eu^{3+}, Sm^{3+} e Tb^{3+} mostraram características luminescentes específicas dos íons em seus respectivos sistemas. Para o sistema $Sm_{1-x}Eu_x$-Thz, a análise de espectros de absorção e fotoluminescência indicou uma sensibilidade térmica significativa, com os compostos mostrando promissora dependência térmica de suas emissões. Os espectros de excitação e emissão de Gd-Thz, utilizados como controle, permitiram a identificação dos estados excitados e suas transições. O espectro de excitação em estado estacionário (EE) de Gd-Thz foi adquirido monitorando a emissão a 450 nm. O espectro de emissão em estado estacionário (EE) correspondente (λ_{Ex} = 340 nm) exibe duas bandas largas sobrepostas, em contraste, o espectro de emissão resolvido no tempo (RT) (λ_{Ex} = 340 nm) mostra apenas uma banda larga na mesma região espectral da segunda banda de emissão SS (550 - 750 nm). Em particular, o sistema $Sm_{0.9}Eu_{0.1}$-Thz demonstrou ser altamente eficaz como termômetro luminescente, com um coeficiente de sensibilidade térmica superior a 1% K^{-1}.

Palavras-Chave: Terras Raras, Propriedades Fotofísicas, Termometria de Luminescência

ABSTRACT

Due to their great versatility and potential application in different areas, coordination polymers (PCs) have attracted the attention of several researchers. Their properties come not only from the combination of intrinsic characteristics of each building block, organic (ligand, i.e., species with at least two electron donor sites) and inorganic (metal centers), but also from new functions obtained by the combination of these blocks and the resulting structure. PCs combining the ligand thiazolo[5,4-*d*]thiazolate (Thz^{2-}) and lanthanides, specifically Sm3+-Eu3+, were previously synthesized by open crystallization, and crystallize in the two-dimensional structure, with formula $Ln_2(C_6N_2S_2O_4)_3.(H_2O)_8].4H_2O$. This work reports the hydrothermal synthesis and characterization of novel coordination polymers using sodium thiazolo[5,4-*d*]thiazole dicarboxylate (Na2Thz) and rare earth salts (Sm^{3+}, Eu^{3+}, Tb^{3+} and Y^{3+}). Infrared spectra (FTIR) confirmed the preservation of the Thz ligand and its coordination with the ions in all structures. Powder X-ray diffraction provided evidence that the compounds are all isostructural with those previously reported, with the possibility of a secondary phase in some of the products. The Eu^{3+}, Sm^{3+} and Tb^{3+} PCs showed ion-specific luminescent characteristics in their respective systems. For the $Sm_{1-x}Eu_x$-Thz system, absorption and photoluminescence spectra analysis indicated significant thermal sensitivity, with the compounds showing promising thermal dependence of their emissions. The excitation and emission spectra of Gd-Thz, used as controls, allowed the identification of the excited states and their transitions. The steady-state excitation spectrum of Gd-Thz was acquired by monitoring the emission at 450 nm. The corresponding steady-state (SS) emission spectrum (λ_{Ex} = 340 nm) exhibits two overlapping broad bands, in contrast, the time-resolved (TR) emission spectrum (λ_{Ex} = 340 nm) shows only one broad band in the same spectral region as the second SS emission band (550 - 750 nm). In particular, the $Sm_{0.9}Eu_{0.1}$-Thz system has been shown to be highly effective as a luminescent thermometer, with a thermal sensitivity coefficient higher than 1% K^{-1}.

Keywords: Rare Earths, Photophysical Properties, Luminescence Thermometry.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Representação das definições de PCs, RCs e MOFs.....	21
Figura 2 -	Representação do ligante tiazolo[5,4-d]tiazol-dicarboxilato (Thz^{2-})	24
Figura 3-	Diagrama parcial de energia de alguns lantanídeos.....	27
Figura 4 -	Diagrama de nível de energia de Jablonski representando o processo de transferência de energia ligante-metal.....	32
Figura 5 -	Processos radiativos e não-radiativos de transferência de energia entre ligante cromóforo e Ln^{3+}.....	33
Figura 6 -	Diferentes estratégias para se medir a temperatura na luminescência termométrica. a) Intensidade; b) deslocamento; c) largura; d) polarização; e) forma; f) tempo de vida.....	43
Figura 7 -	Padrões de DRX para (a) Eu-Thz, $Y_{90}Eu_{10}$-Thz, Y-Thz e (b) Tb-Thz, $Y_{90}Tb_{10}$-Thz.....	54
Figura 8 -	Amostras de MEV: (a) $Y_{90}Tb_{10}$-Thz, (b) $Y_{90}Eu_{10}$-Thz e EDS (c)$Y_{90}Tb_{10}$-Thz, (d) $Y_{99}Eu_{1}$-Thz, (e) $Y_{99}Tb_{1}$-Thz.....	566
Figura 9 -	STEM/EDS (a)Y-Thz e (b) $Y_{99}Tb_{1}$-Thz…….	57
Figura 10 -	Espectros FTIR do Na_2Thz, Eu-Thz, $Y_{90}Eu_{10}$-Thz, Tb-Thz e $Y_{90}Tb_{10}$-Thz.....	59
Figura 11-	Espectros de emissão de PCs Ln-Thz (Ln = Eu, Tb, Y). Comprimento de onda de excitação λ = 340 nm.....	60

Figura 12- Padrões experimentais de DRX em pó para os compostos sintetizados e padrão de DRX simulado para o Eu-Thz. 61

Figura 13- Micrografias de (a)$Sm_{0,9}Eu_{0,1}$-Thz, (b) Sm-Thz, (c)Eu-Thz, e (d) $Sm_{0,8}Eu_{0,2}$-Thz. 63

Figura 14 - Espectros de FTIR de Na_2Thz, Sm-Thz, $Sm_{0,9}Eu_{0,1}$-Thz, $Sm_{0,8}Eu_{0,2}$-Thz e Sm-Thz..... 64

Figura 15 - TGA dos compostos de Eu-Thz, $Sm_{0,8}Eu_{0,2}$-Thz, $Sm_{0,9}Eu_{0,1}$-Thz e Sm-Thz..... 65

Figura 16 - Espectros de absorção no estado sólido de PCs Ln-Thz (Ln = Eu, Sm e Gd) e $Sm_{1-x}Eu_x$-Thz (x = 0,1 e 0,2)..... 67

Figura 17 - Espectros de excitação e absorção em estado estacionário (a) e espectros de emissão em estado estacionário e resolvidos no tempo (b) para Gd-Thz..... 68

Figura 18 - Diagrama de coordenadas de cores da Comissão Internacional de Iluminação (CIE) para os espectros de emissão SS e TR para Gd-Thz..... 69

Figura 19 - Diagrama de Jablonski modificado para (a) Ligante Thz em PC Gd-Thz, (b) PC Eu-Thz e (c) PC Sm-Thz. As setas pretas retas representam transições radiativas, as setas onduladas representam transições sem radiatividade, as setas tracejadas representam transferência de energia não radiativa (preta) e transferência de energia reversa não radiativa (cinza), e a seta roxa reta representa o processo de excitação..... 70

Figura 20 - Espectros de emissão de PCs de Ln-Thz (Ln = Eu, Sm, Gd) e $Sm_{1-x}Eu_x$-Thz (x = 0,1 e 0,2) no estado sólido. Comprimento de onda de excitação λ = 340 nm..... 73

Figura 21 - Dependência da temperatura dos espectros de emissão de $Sm_{0,9}Eu_{0,1}$-Thz após excitação a 340 nm..... 74

Figura 22 - (a) Intensidade integrada das bandas de emissão do ligante ($\pi^* \rightarrow \pi$), Eu^{3+} ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$) e Sm^{3+} ($^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ e $^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$) do $Sm_{0,9}Eu_{0,1}$-Thz, (b) Dependência da temperatura do LIR ($R = I_{Sm}/I_{Eu}$) com base na razão $^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}/{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e $^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}/{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ na faixa de 298-403 K..... 76

Figura 23 - (a) Regressão linear do parâmetro termométrico de $R = I_{Sm}/I_{Eu}$ das transições $^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}/{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ na faixa de 298-405 K, e (b) Sensibilidades térmicas relativas correspondentes na mesma faixa de temperatura..... 79

Figura 24 - (a) Ajuste exponencial do parâmetro termométrico de $R = I_{Lig}/I_{Eu}$ das transições $^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}/{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ na faixa de 298-405 K, e (b) Sensibilidades térmicas relativas correspondentes na mesma faixa de temperatura..... 81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Configurações eletrônicas e valores de raios atômicos e iônicos dos lantanídeos..... 25

Tabela 2 - Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt Ω_λ (λ = 2 e 4), taxas de decaimento radiativo (A_{rad}) e não radiativo (A_{nr}), rendimentos quânticos intrínsecos η e tempo de vida do PC Eu-Thz..... 72

Tabela 3 - Sensibilidades de detecção de termômetros luminescentes típicos com íons Ln^{3+} dopados..... 82

LISTA DE SIGLAS

CCDC	CAMBRIDGE CRYSTALLOGRAPHIC DATA CENTRE
CI	CONVERSÃO INTERNA
CIE	COMISSÃO INTERNACIONAL DE ILUMINAÇÃO (L'ECLAIRAGE)
CIF	CRYSTALLOGRAPHIC INFORMATION FILE
CIS/ISC	CRUZAMENTO INTERSISTEMA/INTER-SYSTEM CROSSING
DRX	DIFRATÔMETRO DE RAIOS-X
EDS	ESPECTROSCOPIA DE DISPERSÃO EM ENERGIA
EE	ESPECTRO DE EMISSÃO EM ESTADO ESTACIONÁRIO
FTIR	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER
H_2Thz	TIAZOLO[5,4-*d*]TIAZOL-2,5-DICARBOXÍLICO
LIR	RAZÃO DE INTENSIDADE DE LUMINESCÊNCIA
MEV	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA
MOF	METAL-ORGANIC FRAMEWORKS
Na_2Thz	DICARBOXILATO DE SÓDIO
OLED	DIODOS ORGÂNICO EMISSORES DE LUZ
PC	POLÍMERO DE COORDENAÇÃO
RT	ESPECTROCOPIA DE EMISSÃO RESOLVIDA NO TEMPO

STEM	MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA POR TRANSMISSÃO
TGA	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA
Thz^{2-}	2,5-TIAZOL[5,4-*d*]TIAZOLEDICARBOXILATO
TR	TERRA RARA

SUMÁRIO

1 **INTRODUÇÃO** 18
2 **OBJETIVOS** 20
2.1 OBJETIVO GERAL 20
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 20
3 **FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA** 21
3.1 POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO 21
3.2 POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO CONTENDO ANÉIS TIAZOL 23
3.3 POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO COM ÍONS LANTANÍDEOS 24
3.4 LUMINESCÊNCIA 26
3.5 PROCESSOS DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA 29
3.6 APLICAÇÕES DE POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO 36
3.6.1 Termômetros e termometria 39
3.6.2 Termômetros ópticos 41
3.6.3 Termometria luminescente 43
4 **MATERIAIS E MÉTODOS** 50
4.1 SÍNTESE DO LIGANTE 50
4.2 SÍNTESE HIDROTERMAL 51
4.3 CARACTERIZAÇÃO 51
4.4 ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO, EXCITAÇÃO E TEMPO DE VIDA 52
4.5 ENSAIO DE TERMOMETRIA ÓPTICA 52
5 **RESULTADOS E DISCUSSÃO** 54
5.1 POLÍMERO DE COORDENAÇÃO $Y_{100-x}Tb_x$-Thz e $Y_{100-x}Eu_x$-Thz 54
5.1.2 Propriedades ópticas 60
5.2 POLÍMERO DE COORDENAÇÃO Sm_xEu_Y-Thz 61

5.2.1 Propriedades ópticas 66
5.2.2 Ensaio de termometria óptica 73
6 **CONCLUSÕES** 84
7 **REFERÊNCIAS** 86
8 **APÊNDICE – CARACTERIZAÇÃO COMPLEMENTAR DO SISTEMA Sm_xEu_Y-Thz** 94

1 INTRODUÇÃO

Terras raras (TRs), constituídas pelo escândio (Sc), ítrio (Y) e os lantanídeos (La a Lu), desempenham um papel central no desenvolvimento de materiais funcionais aplicados em tecnologias avançadas. Os íons lantanídeos trivalentes (Ln^{3+}) se destacam por apresentarem transições eletrônicas intraconfiguracionais do tipo (f–f), responsáveis por emissões estreitas e bem definidas, elevada estabilidade térmica e fotoquímica (HUANG, KONG, 2010; FALCÃO *et al*., 2008). Íons Ln^{3+} combinados com ligantes orgânicos tem viabilizado a obtenção de polímeros de coordenação (PCs), cuja estrutura permite explorar de forma ajustável, propriedades luminescentes, magnéticas e químicas. Os polímeros de coordenação, têm sido amplamente investigados nas últimas décadas, com aplicações reportadas em diodos orgânico emissores de luz (OLEDs) (KOK *et al*., 2020; WANG *et al*., 2013), marcadores luminescentes e sensores (LI *et al*., 2020) inclusive na área emergente da termometria óptica (ZHOU *et al*. 2020; YUE *et al*., 2020).

Dentre as abordagens empregadas a termometria luminescente baseada em íons Ln^{3+}, destaca-se a técnica ratiométrica, que utiliza a razão entre intensidades de emissão de dois centros emissores distintos para medir variações de temperatura (TIAN *et al*., 2024). Esse método apresenta vantagens em relação à termometria de contato convencional, a exemplo: alta precisão, resposta rápida, não invasividade e sensibilidade espacial em escala submicrométrica. Alterações em parâmetros ópticos podem ser correlacionados com variações térmicas, como intensidade, largura e deslocamento das bandas de emissão, polarização e tempo de vida, dessa forma permite o desenvolvimento de sensores eficientes e inovadores (KOK *et al*., 2020).

Apesar do avanço científico nessa área de estudo, observa-se ainda escassez de aprofundamentos sobre polímeros de coordenação contendo simultaneamente Sm^{3+} e Eu^{3+}, especialmente, voltados à aplicação como termômetros luminescentes. Trabalhos anteriores de

nosso grupo relataram a síntese de PCs baseados no ligante 2,5-tiazol[5,4-*d*]tiazoledicarboxilato (Thz^{2-}) com íons como La^{3+}, Ce^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+} e Gd^{3+}, formando redes bidimensionais isoestruturais no grupo espacial triclínico P-1, com dois sítios cristalográficos distintos para os íons metálicos. A presente tese dá continuidade a esses estudos ao explorar, de forma inédita, a combinação de Sm^{3+} e Eu^{3+} em uma mesma estrutura, avaliando seu comportamento luminescente frente a variações de temperatura.

Também foi investigada a introdução controlada dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} em uma matriz de ítrio, utilizando o mesmo ligante Thz^{2-}, com o intuito de estudar a formação de PCs com propriedades ópticas ajustáveis por dopagem. Dessa forma, o objetivo central deste trabalho é a síntese, caracterização e análise de redes mistas contendo íons lantanídeos, através da investigação de dois sistemas distintos buscando-se ampliar o conhecimento sobre o comportamento luminescente de PCs contendo lantanídeos e suas possíveis aplicações tecnológicas.

2 **OBJETIVOS**

2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho visou a síntese, caracterização estrutural e aplicações de polímeros de coordenação formados a partir do ligante tiazolo[5,4-*d*]tiazol-dicarboxilato com íons terras raras.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar novos polímeros de coordenação partindo de estruturas conhecidas, utilizando íons ainda não explorados (como Tb^{3+}, Y^{3+} e misturas de lantanídeos);

- Caracterizar os compostos de coordenação por técnica de difração de raios-X (DRX) de pó, e por técnicas complementares, como microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS), espectroscopia no infravermelho (FTIR) e análise termogravimétrica (TGA);

- Investigar as propriedades fotofísicas dos polímeros de coordenação (PCs) sintetizados, a partir de espectroscopia de reflectância difusa e espectroscopia de fotoluminescência;

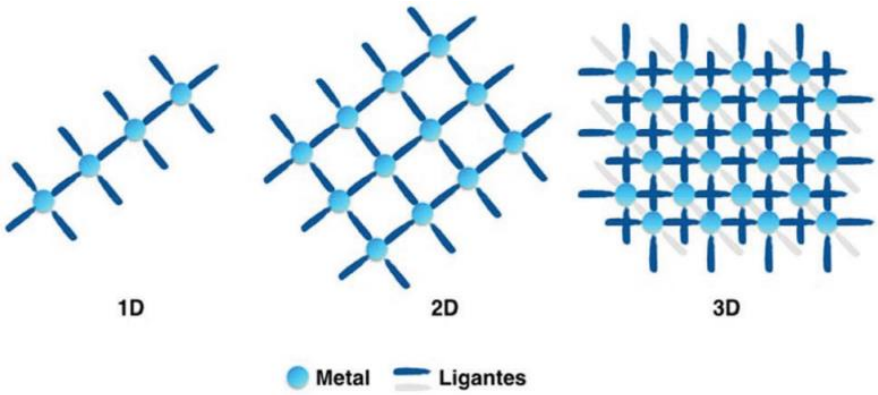
- Investigar a dependência das propriedades fotoluminescentes dos compostos e avaliar seu potencial quanto ao uso como termômetro luminescente raciométrico.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO

Os polímeros de coordenação (PCs) correspondem a compostos de coordenação formados por unidades repetitivas que se expandem em uma, duas ou três dimensões, como pode ser observado na **Figura 1** (BATTEN *et al*., 2013). Essas unidades estruturais são constituídas por um ligante orgânico, geralmente contendo átomos doadores como oxigênio (presente em grupos carboxilato, sulfatos e fosfatos), enxofre e nitrogênio, além de uma unidade de construção de natureza inorgânica, que pode ser um íon metálico ou um arranjo desses íons (BAILAR *et al*., 1964). As redes metalorgânicas, ou *metal-organic frameworks* (MOFs), são classificadas pela IUPAC como polímeros de coordenação bidimensionais ou tridimensionais que possuem poros ou apresentam potencial para porosidade (BATTEN *et al*., 2013). Por essa razão, também são denominados polímeros de coordenação porosos (*porous coordination polymers*).

Figura 1- Representação dos polímeros de coordenação.



Fonte: Adaptado de (Martins & Ronconi, 2017)

Os primeiros relatos sobre polímeros de coordenação na literatura aparecem entre as décadas de 1950 e 1960. O trabalho de Kinoshita *et al.* (1959) foi um dos primeiros a abordar sobre essa classe de compostos, relatando sobre a síntese de um sólido de coordenação construído a partir de interações covalentes entre íons cobre(I) tetraédricos e a diponitrila como ligante. Já o termo "polímero de coordenação" foi primeiramente usado por J. Bailar (1964), o qual fez uma comparação entre os compostos de caráter inorgânico e os polímeros orgânicos. Os trabalhos que relataram a obtenção de polímeros de coordenação porosos foram descritos na literatura nos anos 1980 (AUMÜLLER *et al.,* 1986). No entanto, o interesse por esses compostos híbridos permaneceu limitado até a década de 1990, quando o campo de pesquisa ganhou maior notoriedade com o trabalho de Omar Yaghi e colaboradores, que publicaram um estudo reportando a síntese do MOF-5, um composto de coordenação de Zn(II) contendo 1,4-benzenodicarboxilato (tereftalato) como ligante (YAGHI, 1999).

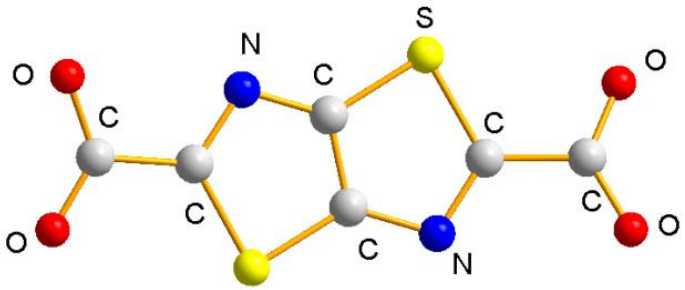
A ampla diversidade de grupos doadores de elétrons nos diferentes ligantes, associada à variedade das esferas de coordenação dos centros metálicos, resulta na versatilidade e na riqueza estrutural dos PCs. Além das propriedades intrínsecas de suas unidades constituintes, fatores como pH, solvente, temperatura, tempo de reação e concentração das espécies influenciam significativamente na estrutura e nas características das redes de coordenação. Dessa forma, a combinação das propriedades inerentes ao ligante e ao metal, aliada a diferentes abordagens sintéticas, permite a obtenção de materiais com propriedades ajustáveis e específicas, como comportamento fotofísico, magnético e mecânico (LI *et al.,*2020).

3.2 POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO CONTENDO ANÉIS TIAZOL

O grupo tiazolo[5,4-*d*]tiazol, comumente referido como tiazolotiazol (TTZ), tem sido alvo de interesse em pesquisas na área de materiais avançados e isso está diretamente relacionado à sua estrutura rígida e coplanar, composta por dois anéis de tiazol fundidos, contendo átomos de nitrogênio e enxofre. Essa estrutura confere ao TTZ uma conjugação π e favorece interações do tipo π–π no estado sólido, resultando em propriedades eletrônicas e ópticas estáveis (APREA *et al*., 2010). Dentre suas principais características destacam-se a elevada mobilidade de carga, a estabilidade oxidativa, a modulação eficiente dos níveis de energia eletrônica e a forte absorção e emissão na região do visível. Essas qualidades tornam o TTZ um ligante promissor para o desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos, como células solares orgânicas, OLEDs, materiais semicondutores e sensores fluorescentes. Além disso, sua síntese pode ser realizada de forma relativamente simples por meio da condensação de dithiooxamida com aldeídos aromáticos, o que facilita sua incorporação em diferentes estruturas (FALCÃO *et al*., 2008; CLEMENTINO *et al*., 2018).

Dentro desse contexto, destaca-se o tiazolo[5,4-*d*]tiazol-dicarboxilato (Thz^{2-}) apresentado na **Figura 2**, que tem se mostrado um ligante promissor pela sua capacidade de originar diferentes PCs. Sua estrutura, composta por anéis fundidos e rígidos de tiazol, favorece a formação de materiais cristalinos e proporciona diferentes sítios de coordenação, devido à presença de pares de Lewis disponíveis. Além disso, o grupo carboxilato oferece diversos modos de coordenação, graças aos pares de elétrons livres em seus átomos de oxigênio (DEACON; PHILLIPS, 1980).

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



Fonte: (CLEMENTINO *et al*., 2018)

3.3 POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO COM ÍONS LANTANÍDEOS

Os elementos da série dos lantanídeos, compreendem o lantânio (La, Z=57) até o lutécio (Lu, Z=71). Em seu estado fundamental, suas configurações eletrônicas podem ser descritas genericamente pela forma $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ 5s^2\ 4d^{10}\ 5p^6\ 4f^N\ 6s^2$, com algumas exceções (La, Ce, Gd e Lu), que apresentam também a ocupação do orbital 5d, resultando em $[Xe]4f^N5d^16s^2$ (N variando de 0 a 14). Por exemplo, o lantânio (La, Z = 57) apresenta configuração $[Xe]5d^16s^2$, sem elétrons no orbital 4f, enquanto o gadolínio (Gd, Z = 64) possui configuração $[Xe]4f^75d^16s^2$, em que o orbital 4f encontra-se semipreenchido, conferindo maior estabilidade. Já em seu estado de oxidação mais comum (+3), o Gd^{3+} apresenta configuração $[Xe]4f^7$, devido à remoção dos elétrons dos orbitais 6s e 5d. De forma análoga, o lutécio (Lu, Z = 71), cuja configuração fundamental é $[Xe]4f^{14}5d^16s^2$, no estado Lu^{3+} adquire a configuração $[Xe]4f^{14}$, evidenciando a completa ocupação da camada 4f. Logo, a configuração eletrônica dos elementos ionizados em seu estado de oxidação mais comum, +3, é dada por $[Xe]4f^{N-1}$ (BETTENCOURT-DIAS, 2014). A **Tabela 1** resume algumas propriedades dos elementos apresentando estado fundamental.

Tabela 1- Configurações eletrônicas e valores de raios atômicos e iônicos dos lantanídeos.

N° atômico	Elemento	Configuração eletrônica (Ln^0)	Raio atômico (Å)	Raio iônico (Å) NC* 8
57	**Lantânio**	**$[Xe]5d^16s^2$**	1,879	1,60
58	**Cério**	**$[Xe]4f^15d^16s^2$**	1,825	1,143
59	**Praseodímio**	**$[Xe]4f^36s^2$**	1,828	1,126
60	**Neodímio**	**$[Xe]4f^46s^2$**	1,821	1,109
61	**Promécio**	**$[Xe]4f^56s^2$**	1,811	1,079
62	**Samário**	**$[Xe]4f^66s^2$**	1,804	1,066
63	**Európio**	**$[Xe]4f^76s^2$**	2,042	1,053
64	**Gadolínio**	**$[Xe]4f^75d^16s^2$**	1,801	1,053
65	**Térbio**	**$[Xe]4f^96s^2$**	1,783	1,040
66	**Disprósio**	**$[Xe]4f^{10}6s^2$**	1,774	1,027
67	**Hólmio**	**$[Xe]4f^{11}6s^2$**	1,766	1,015
68	**Érbio**	**$[Xe]4f^{12}6s^2$**	1,757	1,004
69	**Túlio**	**$[Xe]4f^{13}6s^2$**	1,746	0,994
70	**Itérbio**	**$[Xe]4f^{14}6s^2$**	1,939	0,985
71	**Lutécio**	**$[Xe]4f^{14}5d^16s^2$**	1,734	0,977

Fonte: (A autora, 2024)

De acordo com os dados tabelados, é possível observar a diminuição do raio iônico dos elementos à medida que o número atômico aumenta ao longo da família. Este fenômeno é conhecido como contração lantanídica que se refere a diminuição gradual dos raios atômico e iônico dos lantanídeos à medida que seu número atômico aumenta, como resultado do fraco

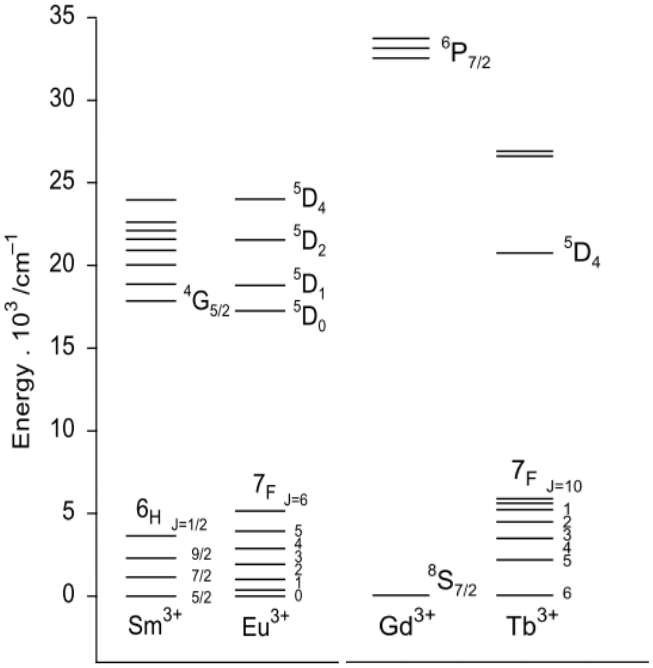
efeito de blindagem dos elétrons 4f, aumentando a carga nuclear efetiva sentida pelos elétrons mais externos (elétrons de valência). O resultado é uma diminuição dos raios atômicos e iônicos em toda a série dos lantanídeos, além do que seria esperado (Wnag *et al.,* 2022).

3.4 LUMINESCÊNCIA

A luminescência pode ser compreendida como a emissão espontânea de radiação eletromagnética resultante de transições eletrônicas em átomos previamente excitados. De forma mais específica, esse fenômeno pode ser descrito como o processo em que um átomo absorve energia externa, promovendo um de seus elétrons a um estado de maior energia, e posteriormente libera essa energia em forma de luz. Em geral, a "luz" mencionada refere-se à radiação emitida na faixa visível do espectro eletromagnético, compreendida entre 400 e 700 nm (BÜNZLI, 2015).

A nomenclatura atribuída à luminescência depende do tipo de fonte utilizada para excitar o átomo. Por exemplo, quando a excitação ocorre pela absorção de fótons, o processo é denominado fotoluminescência. Além disso, a luminescência pode ser subdividida em categorias distintas conforme o tipo de transição eletrônica envolvida, as duas principais são a fluorescência e a fosforescência. Os compostos que possuem íons Ln^{3+} são comumente empregados como estruturas que emitem luz, graças aos seus estados luminescentes. Esses estados podem proporcionar sinais detectáveis através da luminescência dos seus íons. Nesse contexto, os íons Sm^{3+}, Eu^{3+} e Tb^{3+} são particularmente interessantes (BINNEMANS, 2015).

Figura 3- Diagrama parcial de energia de alguns lantanídeos.



Fonte: Adaptado de (BLASSE, 1994).

Os compostos contendo íons Sm^{3+} possuem emissão na região do laranja devido a transições $^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_J$ (J=5/2, 7/2, 9/2 e 11/2). A transição $^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ é permitida pelo mecanismo de dipolo magnético, sendo assim, não depende do campo cristalino, diferente da transição chamada hipersensível ($\Delta J = 2$), $^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$, permitida por dipolo elétrico forçado, que muda de intensidade, forma e número de linhas, conforme há mudanças no ambiente químico em volta do íon (YANG *et al*., 2025). Neste sentido, pode-se realizar um estudo comparando as intensidades das duas transições para determinar a predominância dos

mecanismos de dipolo elétrico ou magnético, e consequentemente obter informações sobre o ambiente químico em volta de Sm^{3+}.

Geralmente, os compostos luminescentes contendo íon Tb^{3+} emitem na região da cor verde, com picos de luminescência entre 480 e 640 nm, onde se observa bandas finas referentes às transições 4f-4f, especificamente: $^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ (J = 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 6), sendo a $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ (544 nm) a mais intensa. As emissões $^5D_4 \rightarrow {}^7F_0$ e $^5D_4 \rightarrow {}^7F_1$ são as mais fracas, e as intensidades relativas das outras transições seguem a ordem $^5D_4 \rightarrow {}^7F_6 > {}^7F_4 > {}^7F_3 > {}^7F_2$ (HASEGAWA *et al*., 2022). As emissões $^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ possuem intensidades consideradas sensíveis, no entanto, tal sensibilidade não alcança o detalhamento da natureza do ambiente do ligante. As transições $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ e $^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$ apresentam forte natureza de dipolo magnético (WERTS, 2000).

Os compostos derivados do íon Eu^{3+} exibem uma forte emissão na região do vermelho. Ao contrário dos compostos com Tb^{3+}, os desdobramentos e intensidades observadas nas transições dos compostos com Eu^{3+} são úteis para a interpretação de vários aspectos, como o ambiente de coordenação, a constante de estabilidade dos complexos a simetria local de coordenação (BINNEMANS, 2015). As transições características dos compostos com íon Eu^{3+} são $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ (J = 0-6). No entanto, muitas vezes, devido à faixa restrita de comprimento de onda dos detectores presentes nos espectrofluorímetros, não se observam as transições de baixa energia para os níveis $^7F_5$ e $^7F_6$ (BINNEMANS, 2015).

A transição considerada como melhor sonda estrutural é a $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, que ocorre numa faixa entre 570-585 nm. Tal transição é regida por dipolo elétrico e proibida pela regra de Laporte. Portanto, presume-se que o metal esteja em um ambiente de baixa simetria e não possui centro de inversão quando esta emissão é observada (BINNEMANS, 2015; WERTS, 2000).

A transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, observada entre 585-600 nm, é regida por dipolo magnético e permitida pela regra de Laporte. Logo, esta transição deve aparecer no espectro de emissão de

compostos de Eu^{3+} independentemente do campo cristalino. Assim, essa transição é utilizada como referência interna, pois apresenta insensibilidade ao campo do ligante e ao ambiente químico (BINNEMANS, 2015).

Ao contrário da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, a transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (ocorrendo na faixa entre 610-630 nm) é sensível ao ambiente químico, e é geralmente a de maior intensidade. Dessa forma, pode ser utilizada como sonda estrutural, já que mudanças na intensidade dessas bandas podem ocorrer conforme muda-se o ambiente de coordenação do íon Eu^{3+} (BINNEMANS, 2015; WERTS, 2000). Assim, as transições observadas no espectro de emissão dos compostos com Eu^{3+} permitem a obtenção de dados significativos sobre o ambiente químico de coordenação que envolve o íon metálico.

3.5 PROCESSOS DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA

A luminescência característica dos íons lantanídeos está diretamente relacionada às transições eletrônicas no subnível 4f, as quais, apesar de fundamentais, são influenciadas por restrições impostas por regras de seleção. Embora as transições por dipolo magnético (DM) sejam permitidas e geralmente apresentem baixa intensidade, as transições por dipolo elétrico (DE), envolvendo elétrons 4f–4f, frequentemente possuem intensidade da mesma ordem de grandeza. No entanto, essas transições por DE são proibidas pela regra de seleção de Laporte, que estabelece que transições eletrônicas entre estados de mesma paridade não são permitidas. Assim, de acordo com essa regra, as transições f–f dos íons lantanídeos, por ocorrerem entre orbitais 4f com mesma paridade, são consideradas proibidas, dificultando a ocorrência de transições diretas no sistema intra-4f. (BINNEMANS, 2015).

Logo, as transições devem envolver uma mudança de paridade ($\Delta L = 1$), ou seja, uma alteração na simetria dos orbitais. No entanto, quando o íon lantanídeo está em um campo

cristalino que não apresenta centro de inversão, a regra de Laporte torna menos restritiva e as transições intra-4f se tornam parcialmente permitidas. Por esta razão, o mecanismo é comumente chamado de dipolo elétrico forçado. Assim, os processos tanto de excitação quanto de emissão nos íons lantanídeos tornam-se possíveis (BÜNZLI, 2015). Assim como as transições de DM, as quadrupolares também são permitidas por paridade, mas são muito mais fracas, de modo que geralmente não são observadas. Algumas transições de DE nos íons Ln^{3+} são altamente sensíveis a pequenas mudanças no ambiente e, portanto, são chamadas de transições hipersensíveis (BÜNZLI, 2016).

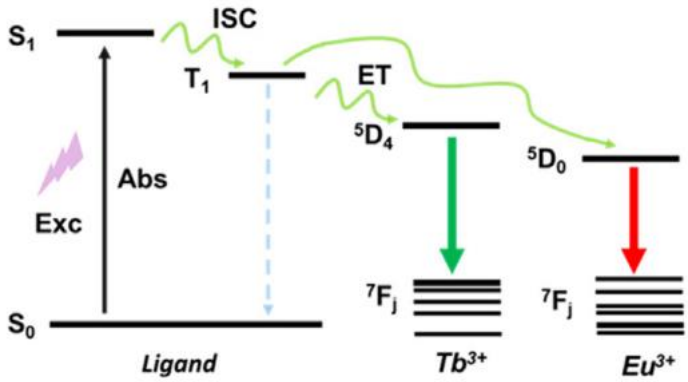
O processo de transferência de energia ocorre por meio da excitação eletrônica de uma espécie (átomo, molécula, íon, radical) e subsequente transferência dessa energia de excitação entre espécies distintas ou entre grupos de uma mesma molécula (SOUZA; SIGOLI, 2012). Os mecanismos de transferência de energia podem ser classificados em processos radiativos e não-radiativos. O processo radiativo de transferência de energia envolve a emissão de radiação (fóton) por parte do íon sensibilizador (ou doador, D) e a posterior absorção dessa radiação pelo íon ativador (ou aceptor/receptor, R). Já no mecanismo não-radiativo, o processo ocorre por meio da interação eletrônica entre os níveis do sensibilizador e do ativador, não envolvendo emissão/absorção de fótons reais. Assim, enquanto o primeiro mecanismo ocorre em duas etapas consecutivas, o mecanismo de transferência não radiativo ocorre em uma única etapa, em que há o decaimento do íon sensibilizador e a excitação do íon ativador de forma simultânea (MIRANDA *et al*., 2015).

Por apresentarem baixas absortividades molares (~10 $mol^{-1}.L.cm^{-1}$), os lantanídeos possuem baixa eficiência na luminescência quando a excitação é realizada diretamente no íon. No entanto, a fim de contornar tal adversidade, tem sido utilizado moléculas orgânicas, que possuem alta absortividade, que podem se ligar a esses íons e transferir energia absorvida de

forma não radiativa (BINNEMANS, 2015; LIS *et al.*, 2002). Tal fenômeno foi observado por Weissman, por volta do início dos anos 40, quando demonstrou que complexos de Eu^{3+} exibiram emissões características do Ln^{3+}, sob excitação na região de absorção dos ligantes (WEISSMAN, 1942). Assim, acentua-se a capacidade de absorção de energia pelos íons lantanídeos, antes limitada em consequência das transições proibidas f-f (BÜNZLI, 2015).

A transferência de energia intramolecular, de forma descendente, do ligante ao íon metálico central, que emite radiação caraterística no ultravioleta-visível-infravermelho próximo é conhecida como "efeito antena" (LIS *et al*., 2002). Este processo ocorre em três etapas: (i) o ligante orgânico absorve a energia óptica, populando seus estados excitados; (ii) ocorre a transferência dessa energia para os estados excitados dos íons coordenados; (iii) e por fim, ocorre o decaimento radiativo dos estados excitados do Ln^{3+} para o fundamental (**Figura 4**). A etapa (i) ocorre quando o ligante cromóforo é excitado do seu estado fundamental S_0 para o estado singleto excitado (S_n), conversão interna (CI), uma vez no estado excitado S_1, pode ocorrer o processo denominado cruzamento intersistema (CIS), ou *inter-system crossing,* (*ISC*), o qual consiste na conversão de energia entre os estados singleto excitado e tripleto excitado ($S_1 \rightarrow T_1$). O processo CIS é o mais comumente observado no processo de sensibilização da luminescência dos íons Ln^{3+}. A ocorrência do processo CIS é altamente dependente da diferença de energia entre os estados S_1 e T_1, além do acoplamento spin-órbita, o qual é altamente influenciado pelo número atômico do átomo (efeito íon pesado). A partir do estado excitado de menor energia (T_1), o ligante transfere energia para os estados excitados do íon, para consequente decaimento radiativo, levando o íon ao estado fundamental (**Figura 5, iii**)). Além do decaimento radiativo do íon, pode ainda haver outros dois processos radiativos envolvendo o ligante, a fluorescência ($S_1 \rightarrow S_0$) e a fosforescência ($T_1 \rightarrow S_0$) (ZHANG; ZHU; YUE, 2023).

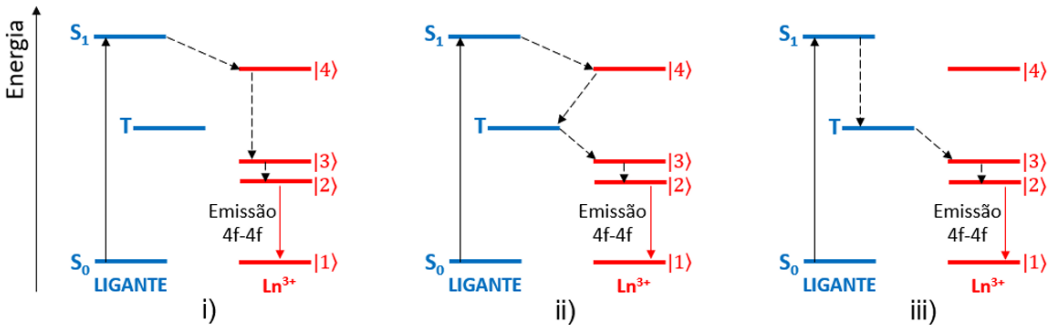
Figura 4 - Diagrama de nível de energia de Jablonski representando o processo de transferência de energia ligante-metal.



Fonte: (Zhang; Zhu; Yue 2023).

No entanto, outros dois processos de transferência de energia entre ligante e íon lantanídeo podem ocorrer, casos em que o estado emissor 4f pode ser populado. Segundo o diagrama de níveis de energia, tem-se: (**Figura 5, i**) a transferência energética pode ocorrer do estado excitado singleto do ligante (S_1) para um outro estado excitado de maior energia do íon lantanídeo (4), seguido de um decaimento não radiativo até outro estado excitado de menor energia, (2) para que em seguida ocorra o decaimento radiativo, alcançando o estado fundamental do Ln^{3+} (1); (**Figura 5, ii**) o segundo mecanismo envolve uma retrotransferência de energia inicialmente do estado excitado S_1 do ligante para um estado excitado do íon Ln^{3+} (4), e em seguida para o estado tripleto de menor energia do ligante (T), sequencialmente repassando a energia para estados excitados do íon (3→2), que decai radiativamente para o seu estado fundamental (BINNEMANS, 2015; BÜNZLI, 2013; TAVARES DE JESUS, 2022).

Figura 5- Processos radiativos e não-radiativos de transferência de energia entre ligante cromóforo e Ln^{3+}.



Fonte: Adaptado de (Tavares de Jesus, 2022).

Os ligantes que apresentam o estado T_1 acima do nível emissor do íon Ln^{3+} ($^{2S+1}L_J$), em termos de níveis de energia, possibilitam o processo de sensibilização da luminescência. Dessa forma, a pesquisa sobre ligantes com excelentes potenciais de atuarem como bons sensibilizadores da luminescência dos íons lantanídeos tem sido intensa, sendo os heteroaromáticos e carboxilatos as classes que mais se destacaram na literatura (BINNEMANS, 2015; LIU *et al*., 2019; MIRANDA *et al*., 2015).

Um exemplo do processo sensibilização da luminescência de íons lantanídeos, a partir de um ligante orgânico, é o trabalho de Salas-Juárez e colaboradores (2020). Eles sintetizaram um filme híbrido transparente obtido do complexo Tb/Eu-TPTZ (TPTZ = 2,4,6-tris(2-piridil)-1,3,5-triazina) incorporado em PMMA. No filme, a banda de excitação localizada na faixa de 260-320 nm é responsável pela absorção de energia do ligante TPTZ, o qual possui 3 sítios de coordenação e um extenso sistema π-conjugado. Essa energia é, posteriormente, transferida

para os íons lantanídeos, resultando nas emissões de característica dos íons Tb^{3+} e Eu^{3+} (SALAS-JUÁREZ *et al*., 2020).

Em 2018, Song e colaboradores reportaram a síntese de três polímeros de coordenação de lantanídeos, $[Ln_2L_3(NO_3)_3]_n \cdot 2CH_3COOCH_2CH_3$ (Ln = Nd, Eu e Tb), utilizando um novo ligante (1,4-bis[(2′-tenilaminoformil)fenoxil]metil-benzeno). Além disso, foram obtidos dois polímeros de coordenação codopados binários, $Tb_{0,965}Eu_{1,035}L_3$ e $Tb_{0,717}Nd_{1,283}L_3$. As análises espectroscópicas de luminescência demonstraram que o composto $Tb_{0,965}Eu_{1,035}L_3$ apresenta comportamento fotoluminescente característicos dos íons Ln^{3+}.

Após excitação em 324 nm, o espectro de emissão do ligante L exibe uma banda larga entre 370 e 540 nm com um máximo em 451 nm, atribuida a transições $\pi \rightarrow \pi^*$. Após coordenação com íons Tb^{3+}, o composto resultante Tb_2L_3 exibe luminescência verde com bandas de missão em 491, 546, 583 e 624 nm atribuídas a transições $^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ (J=6 ~ 3) excitadas no mesmo comprimento de onda. A similaridade entre os espectros de excitação de Tb_2L_3 e do ligante L, bem como o fato de que a emissão centrada no ligante é completamente extinta em Tb_2L_3 prova que os íons Tb^{3+} são sensibilizados efetivamente pelo ligante L por meio do efeito antena (SONG *et al,. 2018)*.

No entanto, no espectro de excitação de Eu_2L_3, a baixa intensidade das bandas do ligante L em comparação com as transições diretas f→f do Eu^{3+}, como $^7F_0 \rightarrow {}^5D_{4-1}$, $^7F_0 \rightarrow {}^5L_{6-7}$ e $^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$, sugere que a excitação direta do Eu^{3+} ocorre de forma mais expressiva do que a sensibilização via ligante. Quando excitado no comprimento de onda máximo de 397 nm, o complexo Eu_2L_3 exibe as transições características do Eu^{3+}, $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ (J = 0–2), em 580, 594 e 618 nm, sendo esta última a mais intensa devido à natureza hipersensível da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. No caso do complexo Nd_2L_3, a introdução dos íons Nd^{3+} nos polímeros resultou em espectros de excitação compostos por uma combinação de uma banda larga intensa centrada no ligante e

múltiplas bandas estreitas associadas às transições f→f diretas do Nd^{3+}. Isso sugere que, nesse sistema, a excitação direta do Nd^{3+} é viável. Após excitação na banda centrada no ligante (324 nm), foram detectadas as transições características do Nd^{3+}, $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_J$ (J = 11, 13), com emissões em 1058 e 1329 nm (SONG *et al,. 2018)*.

Os espectros de excitação dos compostos Nd_2L_3 e Tb_2L_3, registrados ao monitorar as emissões de Tb^{3+} (545 nm) e Nd^{3+} (1058 nm), revelaram perfis similares, ambos dominados por bandas largas centradas no ligante, situadas na região de 320–380 nm. Esses resultados evidenciam que o ligante L pode sensibilizar eficientemente íons Ln^{3+} emissores tanto na região do visível quanto no infravermelho próximo, atribuindo-se esse efeito ao mecanismo de efeito antena associado à estrutura eletrônica do ligante (SONG *et al,2018*).

O trabalho desenvolvido por Chen e colaboradores (2021) reporta a síntese de quatro novos complexos de lantanídeos ($[Ln_2(2,4\text{-DFBA})_6phen_2$, Ln = Tb, Eu, Gd, e o codopado $[Tb_{1,976}Eu_{0,0244}(2,4\text{-DFBA})_6phen_2]$), a partir dos ligantes ácido 2,4-difluorobenzóico (2,4-DFBA) e 1,10-fenantrolina (phen). Os autores comprovaram, a partir do DRX de pó do material, que todos os complexos possuem a mesma estrutura (Figura 8). Para demonstrar a estabilidade estrutural do complexo codopado, os autores reportaram que, após 132 dias de exposição ao ar e 24 h de imersão em água, sua estrutura foi mantida, sugerindo que o complexo de lantanídeos codopado com Eu,Tb é um material estável nesses meios (CHEN *et al.*, 2021).

Seguindo pesquisas anteriores, os autores relataram que o sistema codopado de Tb, Eu^{3+} demonstra variações consistentes em diferentes faixas de temperatura, sugerindo que este possa servir como um termômetro de luminescência confiável. Para tal, a luminescência desse composto foi monitorada de 77 a 300 K (-196,15 °C a 26,85 °C) com uma taxa de aquecimento de 1 K/min. Após 5 minutos de estabilização, registrou-se o comportamento da fotoluminescência em função da temperatura. As intensidades das transições $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ (544 nm)

do Tb^{3+} e $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (612 nm) do Eu^{3+} revelaram tendências inversas conforme a temperatura aumentava: a intensidade de emissão do Eu^{3+} aumentou enquanto a do Tb^{3+} diminuiu significativamente. A 77 K, a intensidade de emissão do Tb^{3+} foi mais forte do que a do Eu^{3+}; já a 300 K, a intensidade de emissão do Eu^{3+} quase dominou todo o espectro, sugerindo uma transferência de energia do Tb^{3+} para o Eu^{3+} em níveis mais elevados de temperatura (CHEN *et al*., 2021).

Esse fenômeno ocorre devido à transferência de energia ser termicamente acionada em altas temperaturas, o que minimiza o processo de retorno de energia. Logo, em temperaturas mais elevadas, a intensidade de luminescência do íon de Eu^{3+} aumenta, enquanto a do íon de Tb^{3+} diminui, sugerindo o aumento da taxa de transferência de energia $Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$ à medida que a temperatura aumenta.

Já no trabalho de Yue e colaboradores (2023), os autores apresentam a síntese de novas MOFs, via método solvotermal, com mistura de lantanídeos $Ce_{1-x}Tb_xFTPTC$ (com x = 0,042, 0,022). Os autores demonstraram que o ligante orgânico estudado, o ácido 2-fluoro-[1,1:4,1-terfenil]-3,3,5,5-tetracarboxílico (H_4FTPTC), foi o responsável por atuar como sensibilizador dos íons Ce^{3+} e Tb^{3+}. Assim, os compostos sintetizados exibiram forte fluorescência característica dos íons Ce^{3+} e Tb^{3+} (YUE *et al*., 2023).

3.6 APLICAÇÕES DE POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO

Os polímeros de coordenação têm despertado grande interesse devido às suas propriedades e ampla versatilidade em diversas aplicações tecnológicas e científicas. Dentre essas aplicações, destaca-se o uso dessas estruturas como sensores químicos e biológicos, onde sua interação com moléculas específicas resulta em mudanças nos sinais de luminescência (CHEN *et al*., 2021). Além disso, a possibilidade de ajustar as cores de emissão e as bandas de excitação por meio da escolha apropriada de íons lantanídeos e ligantes orgânicos faz com que

essas estruturas sejam altamente versáteis no desenvolvimento de dispositivos ópticos para armazenamento e transmissão de informações. A mesma propriedade também tem sido explorada para a criação de sistemas de autenticação e antifalsificação, nos quais assinaturas luminescentes únicas fornecem um método confiável para a verificação de autenticidade de produtos (LI *et al*., 2024).

Outro campo de aplicação importante está na termometria luminescente, onde os polímeros de coordenação atuam como sensores de temperatura com alta precisão, baseando-se na variação da intensidade de luminescência em função da temperatura. Esse fenômeno ocorre devido à transferência de energia entre diferentes íons lantanídeos e tem sido amplamente investigado para aplicações em ambientes industriais e biológicos (JAQUE, VETRONE, 2021; MANSAR *et al*., 2022; DRAMIĆANIN, 2020). Dessa forma, os PCs destacam-se como materiais multifuncionais devido à sua excelente resposta luminescente e capacidade de ajuste estrutural. Esses fatores tornam essas estruturas altamente atrativas para aplicações que vão desde sensores e dispositivos ópticos até tecnologias sustentáveis e biomédicas, reforçando sua relevância em diversas áreas da ciência e da indústria.

A geração de luz branca utilizando polímeros de coordenação com lantanídeos é uma estratégia promissora, pois explora a combinação controlada de emissões individuais de diferentes íons metálicos. Íons como Eu^{3+} (emissão vermelha) e Tb^{3+} (emissão verde) podem ser incorporados em estruturas de polímeros de coordenação para produzir luz branca. Os polímeros de coordenação combinados com lantanídeos resultam em materiais com potencial para aplicações em iluminação, displays e dispositivos optoeletrônicos (MANSAR *et al*., 2022).

Entre as diversas abordagens exploradas nesse contexto, o estudo sobre a síntese, caracterização e possíveis aplicações de polímeros de coordenação de lantanídeos (Ln-PCs) construídos a partir do ácido 2-(3',4'-dicarboxifenoxi)-benzoico (DPBA) e da 1,10-fenantrolina

(phen) foi reportado por Wei e colaboradores (2022). Os autores sintetizaram com sucesso uma série de PCs baseados em diferentes íons lantanídeos, como európio (Eu), térbio (Tb) e gadolínio (Gd), que apresentam estrutura unidimensional (1D), capaz de formar uma rede supramolecular tridimensional (3D) por meio de interações de empilhamento π e aglomerados de moléculas de água. Dentre os compostos estudados, destaca-se o PC à base de Eu, que exibiu um rendimento quântico de fotoluminescência (PLQY) de 86%, um dos mais elevados já relatados para esse tipo de material. Os derivados de Tb e Gd, por sua vez, apresentaram emissões características nas regiões do verde e azul, respectivamente. Em conjunto, os resultados obtidos ressaltam as propriedades versáteis e promissoras desses polímeros de coordenação baseados em lantanídeos, tanto para o desenvolvimento de tecnologias de iluminação quanto para o avanço em sistemas de sensoriamento químico, contribuindo significativamente para a pesquisa em materiais luminescentes multifuncionais (WEI *et al., 2022*).

As propriedades luminescentes personalizáveis das MOFs tornaram-se atraentes também para medidas antifalsificação, onde assinaturas luminescentes exclusivas podem fornecer um método confiável para verificação da autenticidade do produto. Ao coordenar bipiridínio com o íon Eu^{3+} por reações solvotérmicas, Li e colaboradores (2024) produziram duas estruturas à base de európio (Eu-MOFs), formuladas como $Eu_3[(ipbp)_4 \cdot 6H_2O] \cdot 3H_2O$ (1) e $Eu[(ipbp)(p\text{-}BDC)(H_2O)]$ (2), sendo ipbp = 1-(ácido 3,5-isoftálico)-4,4′-bipiridina clorada e p-BDC = tereftalato. Os compostos 1 e 2 apresentam estruturas bidimensional e tridimensional, respectivamente, e possuem centros duais fotocrômicos e luminescentes. O ligante carboxilato-piridina confere comportamento fotocrômico reversível, enquanto o íon európio proporciona forte fluorescência e emissão controlada por luz. Essas propriedades permitem que os compostos atuem como interruptores ópticos reversíveis com capacidades dinâmicas de

antifalsificação multicolorido. O estudo não apenas apresenta materiais bicêntricos emissores de luz e com mudança de cor, como também propõe uma nova estratégia para o desenvolvimento de materiais multifuncionais aplicáveis em óptica e antifalsificação (LI *et al*., 2024).

3.6.1 Termômetros e termometria

O termômetro é um instrumento capaz de medir a temperatura ou variações de temperatura de um determinado sistema (ZHANG, 2015). A trajetória do desenvolvimento de dispositivos para medição da temperatura tem suas raízes no século III a.C., com Fílon de Bizâncio sendo um dos primeiros a documentar um aparelho para essa finalidade (MARCINIAK *et al*., 2022). Desde aquela época, a inovação continuou, e, hoje em dia, novos métodos para avaliar a temperatura estão constantemente surgindo. Atualmente, não apenas se dispõe de termômetros que dependem da expansão térmica de materiais sólidos, líquidos ou gases e de efeitos termoelétricos, mas também se desenvolvem termômetros capazes de medir a temperatura à distância (YANG *et al.*, 2025).

Uma ampla gama de processos físico-químicos tem como um dos principais parâmetros de controle medir temperatura. É de grande importância obter medições precisas e confiáveis de temperatura em várias escalas na produção industrial e na pesquisa científica. Geralmente, existem dois tipos de instrumentos de medição de temperatura, termômetros de contato e sem contato, com base em várias técnicas de medição de temperatura. O termômetro de contato convencional é baseado na expansão e contração térmica do líquido. Esse termômetro precisa estar em contato direto com o objeto a ser medido (ABBAS, *et al*., 2023).

À medida que a ciência e a tecnologia se desenvolveram, a pesquisa científica, a produção industrial e a pesquisa biomédica apresentaram requisitos mais complexos para

controle e medição de temperatura. A medição de temperatura de componentes microeletrônicos, células e objetos em movimento rápido requer resposta rápida e alta resolução espacial, mas os sensores convencionais não atendem ao requisito DO CARMO, 2021). Quanto à interação física com o sistema sob medição, os termômetros podem ser classificados como:

- *Termômetros de contato*: necessitam de contato direto com o sistema cuja temperatura será aferida. Para uma leitura precisa, o termômetro deve alcançar um equilíbrio térmico com o sistema. Exemplos de termômetros de contato incluem termorresistores, termopares, termômetros de mercúrio e termômetros digitais usados para medir a temperatura corporal (DO CARMO, 2021).

- *Pirômetros*: realizam a medição da temperatura sem contato físico com o sistema analisado. Ao contrário dos termômetros de contato, estes aparelhos oferecem medições muito mais rápidas (na ordem de milissegundos), uma vez que não precisam atingir equilíbrio térmico com o sistema. Um exemplo desses dispositivos é o termômetro infravermelho, que é uma forma de pirômetro óptico (DO CARMO, 2021).

Os sensores de temperatura são fundamentais em uma variedade de aplicações cotidianas em campos como metrologia, aerodinâmica, estudos climáticos, medicina, biomedicina e conservação de alimentos (KUMAR *et al*., 2023). A diversidade de usos para a detecção de temperatura exige diferentes tipos de termômetros, adaptados aos vários ambientes em que são empregados. Assim, foram desenvolvidas várias metodologias termométricas para atender às necessidades específicas de cada aplicação (ZHANG *et al*., 2018). Em geral, os métodos de termometria podem ser categorizados em três grupos principais: (i) termômetros de vidro com líquido, que operam com base na expansão térmica dos materiais; (ii) termopares, que funcionam graças ao efeito Seebeck; e (iii) sensores ópticos (WANG; WOLFBEIS; MEIER, 2013).

3.6.2 Termômetros Ópticos

Dentre esses três métodos para aferir temperatura na termometria, os sensores ópticos têm despertado grande interesse devido a várias vantagens. Essas incluem medições sem contato, ausência de conexões elétricas com a sonda, termômetros infravermelhos e aplicabilidade em diversas áreas, como o campo biomédico, observações ambientais e indústrias (VENTURINI *et al*., 2015). Nesse método de detecção da temperatura, é utilizado algum parâmetro óptico, podendo ser a intensidade de luminescência, tempo de vida de luminescência, índice de refração, dentre outros (DO CARMO, 2021).

Os dispositivos ópticos para medição de temperatura, que empregam técnicas de fluorescência e íons lantanídeos trivalentes em estruturas inorgânicas, têm atraído a atenção de pesquisadores em várias áreas, a exemplo da fotônica (BÜNZLI, 2019). Destaca-se a existência de diversas opções de materiais luminescentes para a seleção de sondas de termometria por luminescência, incluindo corantes orgânicos, polímeros luminescentes, pontos de carbono, estruturas metal-orgânicas, pontos quânticos semicondutores, diamantes fluorescentes e materiais inorgânicos dopados com íons opticamente ativos (DRAMIĆANIN, 2020). Entre esses materiais, os materiais inorgânicos dopados com íons de lantanídeos trivalentes (Ln^{3+}) e íons de metais de transição são destacados como sendo intensivamente pesquisados devido às suas propriedades mecânicas, químicas e térmicas superiores, que permitem seu uso em condições extremas e em altas temperaturas (ZHOU et al., 2020). As propriedades luminescentes desses materiais são determinadas pelo tipo de luminóforo ativo, sendo os íons de lantanídeos trivalentes e íons de metais de transição grupos particularmente importantes (BRITES *et al*., 2012). A escolha do material adequado para sondas de termometria por luminescência é crucial para garantir medições da temperatura de maneira precisa e confiável em diferentes aplicações (MARCINIAK *et al*., 2022).

Ademais, os materiais contendo íons de lantanídeos trivalentes (Ln^{3+}) destacam-se como fontes emissoras versáteis, estáveis e de espectro com bandas estreitas, geralmente apresentando elevada eficiência quântica de emissão (>50%) (BÜNZLI, 2015; BÜNZLI, 2019). Juntos, os íons lantanídeos podem cobrir todo o espectro eletromagnético, desde o UV (por exemplo, Gd^{3+}) até IR (a exemplo, os Er^{3+}, Yb^{3+}, Nd^{3+}); assim, é possível projetar sondas luminescentes sob demanda para uma grande variedade de aplicações (Carlos et al., 2009). Muitos termômetros moleculares baseados em Ln^{3+} cobrem temperaturas desde a faixa criogênica (T < 100 K) até a fisiológica (298-323 K). Na literatura, já foram relatados termômetros envolvendo óxidos, complexos, estruturas metal-orgânicas (MOFs) e polímeros de coordenação (UCHIYAMA; PRASANNA DE SILVA; IWAI, 2006).

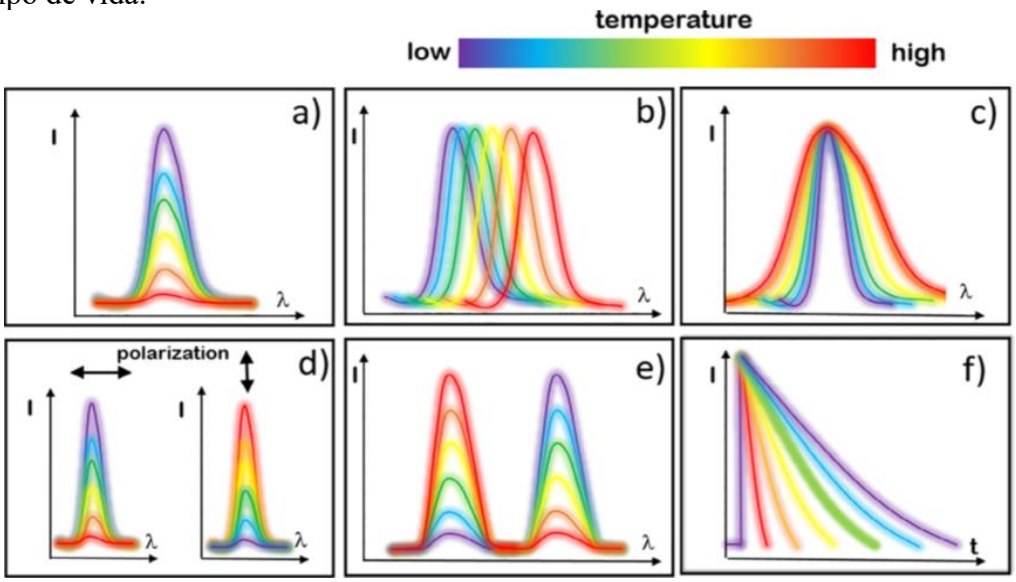
Efeito da temperatura na luminescência

Como visto anteriormente, a luminescência é a emissão de luz por uma substância devido a transições eletrônicas radiativas entre estados excitados e destes para o estado fundamental. Portanto, as propriedades luminescentes dependem fortemente da população de estados eletrônicos excitados e dos processos de desativação não-radiativos destes. Por sua vez, a taxa de desativação não radiativa do estado eletrônico envolvido na emissão de fótons apresentará uma dependência maior ou menor com a temperatura. Consequentemente, a relação entre as propriedades de luminescência e a temperatura local é utilizada para a detecção térmica de uma substância, sendo possível avaliá-la pela técnica denominada termometria de luminescência (JAQUE; VETRONE, 2012). A termometria por luminescência pode fazer uso de diveros parâmetros relacionados a luminescência de um material. Dentre eles, podemos citar: intensidade de emissão, formato (largura) da banda de emissão, posição dos máximos de emissão, polarização, tempo de decaimento de emissão (RAI, 2007).

3.6.3 Termometria luminescente

A termometria luminescente é uma técnica sem contato, de excelente precisão e sensibilidade para medição de temperatura (RAI, 2007). Quase todos os parâmetros relacionados à emissão podem servir para monitoramento de temperatura (MARCINIAK *et al*., 2022). A **Figura 6** mostra como cada um desses parâmetros podem variar com a temperatura. Com isso, vários métodos foram desenvolvidos para termometria utilizando materiais luminescentes. Consequentemente, os métodos de termometria de luminescência podem ser classificados em vários tipos, dependendo da influência da temperatura nas propriedades luminescentes (JAQUE; VETRONE, 2012).

Figura 6- Diferentes estratégias para se medir a temperatura na luminescência termométrica. a) Intensidade; b) deslocamento; c) largura; d) polarização; e) forma; f) tempo de vida.



Fonte: Adaptado de (MARCINIAK, 2022).

Esses diferentes tipos de métodos de termometria de luminescência são definidos a seguir (JAQUE; VETRONE, 2012):

- *Termometria baseada na intensidade de emissão*: a mudança de temperatura altera o número de fótons emissores por segundo, levando à variação na intensidade (aumento ou diminuição) da luminescência. Portanto, a termometria luminescente é determinada por análise da mudança na intensidade de emissão do material (JAQUES; VETRONE, 2012; BRITES, B. C. D.; BALABHADRA, S.; CARLOS, 2019);

- *Termometria baseada no deslocamento da banda de emissão:* concentra-se na determinação da temperatura pela análise da mudança na posição do comprimento de onda máximo da banda de emissão do material, que deve apresentar dependência com a temperatura. À medida que a temperatura do material muda, a posição da banda de emissão também se desloca para comprimentos de onda mais curtos ou mais (JAQUES; VETRONE, 2012; BRITES, C. D.; BALABHADRA, S.; CARLOS, 2019);

- *Termometria baseada na largura da banda de emissão:* a mudança no formato da banda do espectro de emissão do material. Isso ocorre quando os estados eletrônicos atribuídos à emissão estão próximos em energias e termicamente acoplados. Neste método, a mudança na forma do espectro de emissão é explorada para termometria (JAQUES; VETRONE, 2012; BRITES, C. D.; BALABHADRA, S.; CARLOS, 2019);

- *Termometria baseada na polarização:* em meios anisotrópicos, a radiação emitida é geralmente polarizada não isotropicamente e, consequentemente, a forma e a intensidade da radiação emitida são fortemente dependentes de sua polarização. Isto permite a definição do parâmetro "anisotropia de polarização", que é a razão entre as intensidades de luminescência emitidas em dois estados de polarização ortogonais.

Como resultado, a termometria de luminescência de polarização é baseada na influência da temperatura nesta anisotropia de polarização (JAQUES; VETRONE, 2012; BRITES, B. C. D.; BALABHADRA, S.; CARLOS, 2019);

- *Termometria baseada no tempo de vida:* neste método, a temperatura é determinada pela análise do tempo de vida da luminescência, que é influenciado por processos dependentes da temperatura. A relação entre o tempo de vida da luminescência e a temperatura não é linear, o que pode fornecer sensibilidades térmicas em diferentes faixas de temperatura (JAQUES; VETRONE, 2012; BRITES, C. D.; BALABHADRA, S.; CARLOS, 2019);

- *Termometria baseada na razão de intensidades* é o método conhecido na literatura como Lumincescence Intensity Ratio (LIR) ou Ratiometric Method. É usado para estudos que analisam a razão entre duas intensidades (bandas de emissão), ou seja:

$$\Delta = \frac{I_1}{I_2}$$

Com esse método se elimina interferências externas ou de flutuações associadas à fonte de excitação, uma vez que essa mesma informação contida no I_1 e no I_2 se torna unidade na equação. É o mais usado na literatura (DRAMICANIN, 2018; WANG *et al*., 2022).

O que torna esse método LIR interessante é que o indicador da equação pode ser interpretado de acordo com a termodinâmica estatística. Isso é, se o par de níveis de energia associados às emissões escolhido for termicamente acoplado, pode ser usada a distribuição de Boltzmann para descrever a curva experimental da razão de intensidades. Caso não sejam acoplados, busca-se um melhor ajuste a curva experimental (LOJPUR; NIKOLIĆ;

DRAMIĆANIN, 2014; WANG *et al*., 2022). Nesse sentido existem alguns parâmetros que definem e qualificam um termômetro óptico. O primeiro parâmetro utilizado para definir e qualificar um termômetro óptico é a Sensibilidade Térmica (S). A sensibilidade térmica, ou sensibilidade térmica absoluta, é a taxa de variação de um indicador termométrico (genericamente designado por Δ) em relação à variação de temperatura (NEXHA *et al.*, 2021):

$$\mathrm{S} = \frac{\partial \Delta}{\partial T}$$

Para lidar com diferentes naturezas de termômetros, incluindo aqueles que Δ pode ser descrito como uma função contendo uma constante global multiplicativa (NEXHA *et al.*, 2021), usamos a sensibilidade relativa (S_r):

$$S_r = \frac{1}{\Delta}\left|\frac{\partial \Delta}{\partial T}\right|$$

O indicador termométrico Δ pode ser qualquer grandeza que varie de acordo com a mudança de temperatura.

Portanto, a termometria luminescênte oferece diversas opções para a detecção térmica conforme a análise das propriedades luminescentes do sistema em estudo. A sensibilidade térmica varia de um sistema para outro e depende, evidentemente, da magnitude das variações espectrais induzidas termicamente. Sistemas que apresentam mudanças significativas nas propriedades de luminescência para pequenas variações de temperatura oferecerão as maiores sensibilidades térmicas (NEXHA *et al.*, 2021).

Estudos recentes demonstraram o potencial dos íons Sm^{3+} e Eu^{3+} como sondas termométricas, impulsionadas pela necessidade de precisão e aumento de sensibilidade. O estudo desenvolvido por Zhou e colaboradores (2020), mostra que a cor de emissão de

$Ca_2NaMg_2V_3O_{12}:Eu^{3+}$ pode ser ajustada de verde para laranja-avermelhado, enquanto a de $Ca_2NaMg_2V_3O_{12}:Sm^{3+}$ pode mudar de verde para laranja (intervalo de 303K–503K). Além disso, a sensibilidade relativa máxima de $Ca_2NaMg_2V_3O_{12}:Eu^{3+}$ e $Ca_2NaMg_2V_3O_{12}:Sm^{3+}$ é 1,686% K^{-1} (443 K) e 1,889% K^{-1} (463 K), respectivamente. Essa capacidade de ajuste é vantajosa para aplicações em detecção de temperatura colorimétrica e fonte luminosa de estado sólido (ZHOU *et al*., 2020).

Chen et al. (2021) relataram fósforos de perovskita Sr_2GaNbO_6 dopados com Eu^{3+} ou Sm^{3+}. Os resultados apresentados mostraram que a cor de emissão dos fósforos Sr_2GaNbO_6 pode ser ajustada a partir da concentração dos íons Eu^{3+} ou Sm^{3+}. À medida que a concentração desses íons de terras raras aumenta, as coordenadas de cromaticidade da Commission International de l'Eclairage (CIE) mudam, permitindo que os fósforos mudanças na cor de fotoluminescência do azul para a branca. Especificamente, as coordenadas CIEM para luminóforos dopados com Eu^{3+} mudaram de (0,169, 0,1665) para (0,3757, 0,2755) com o aumento da concentração, enquanto para fósforos dopados com Sm^{3+}, elas mudaram para (0,3189, 0,2673). O destaque é a transferência efetiva de energia dos íons Eu^{3+} e Sm^{3+} para o fósforo Sr_2GaNbO_6, que é crucial para melhorar as propriedades luminescentes do material. Na Figura 14 são apresentadas as capacidades de detecção de temperatura do $Sr_2GaNbO_6:Ln^{3+}$ a partir das sensibilidades absolutas e relativas máximas são 0,0193 K^{-1} e 1,86% K^{-1} a 298 K para o fósforo $Sr_2GaNbO_{6:0,018}Eu^{3+}$, respectivamente, bem como 0,00862 K^{-1} e 1,70% K^{-1} a 298 K e 623 K, respectivamente, para o fósforo $Sr_2GaNbO_{6:0,08}Sm^{3+}$ (CHEN *et al*., 2021).

O estudo desenvolvido por Hua et. al. (2022), sintetizou fósforo $Ca_2Y_{0.97}Bi_{0.03}.SbO_6$(CYBS) dopado com íons de terras raras (Eu^{3+} e Sm^{3+}), mostrando propriedades luminescentes aprimoradas. O estudo demonstra efetivamente a eficiência da matriz CYBS em melhorar a eficiência luminescente geral e a sensibilidade de estruturas de

perovskita dupla como materiais hospedeiros para centros luminescentes e conferirem a propriedade de termômetro luminescente para o material. O estudo relata os valores de sensibilidade máxima 0,968×10-2 K^{-1}($CYBS:_{0,05}Eu^{3+}$) e 0,8641×10-2 K^{-1} ($CYBS:_{0,05}Sm^{3+}$), para os termômetros luminescentes desenvolvidos, particularmente na faixa de temperatura de 303 – 483 K. Este desempenho indica o potencial desses materiais para serem usados em medições precisas de temperatura (HUA *et. al*., 2022).

Tian et al. (2024) estudaram a incorporação de Sm^{3+} e Eu^{3+}, simultaneamente, em SrY_2O_4 por meio de um método de reação em estado sólido que depende da mistura dos pós por moagem manual a seco por um período de 30 min antes de serem aquecidos a uma temperatura de 1673 K no ar por um período de 240 min. Posteriormente, os pós resultantes foram retratados por moagem por mais 10 min antes de serem caracterizados. O estudo relatou a composição de 0,03 mol% Sm^{3+} e 0,3 mol% Eu^{3+}. Isso dá uma proporção de Sm^{3+} para Eu^{3+} de 1:10 na composição do fósforo. No composto SrY_2O_4, a transferência de energia entre os íons Sm^{3+} e Eu^{3+} ocorre predominantemente via interações dipolo-dipolo, permitindo uma transferência não radiativa eficiente de Sm^{3+} para Eu^{3+}, revelando um desvio para o vermelho significativo na borda da banda de transferência de carga, um fator-chave para a termometria raciométrica de banda única (298−573K). SrY_2O_4:Sm^{3+}/Eu^{3} demonstrou sensibilidade termométrica de Sr = 1,533% K^{-1} a 298 K (Figura 16), mostrando seu potencial para tecnologias avançadas de termometria óptica (TIAN *et al., 2024*).

Dada a escassez de literatura sobre o desempenho de sensoriamento de temperatura de polímeros de coordenação dopados com Sm^{3+}/Eu^{3+} aplicados em termômetros luminescentes, neste trabalho preparamos e analisamos o polímero de coordenação combinado com Ln^{3+} (Sm^{3+} e Eu^{3+} e Y^{3+} e Tb^{3+}). Relatamos anteriormente a estrutura, a luminescência dos PCs obtidos pela combinação do ligante tiazolo[5,4-d]tiazol-2,5-dicarboxilato (Thz^{-2}) com íons lantanídeos

(La^{3+}, Ce^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+} e Gd^{3+}) [18]. Esses compostos cristalizam em uma rede bidimensional, com dois sítios cristalográficos diferentes para o íon Ln^{3+}.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Utilizou-se os seguintes reagentes: ditiooxiamida (Sigma), furfuraldeído (Aldrich), piridina (Dinâmica – 99%), HCl (37,5%) (Dinâmica), NaOH (Dinâmica), $KMnO_4$ (Dinâmica), éter (Dinâmica), etanol (Dinâmica), $TbCl_3.6H_2O$ (Sigma), $EuCl_3$ $.6H_2O$(Sigma), $GdCl_3$ $.6H_2O$ (Sigma), $TbCl_3$ $.6H_2O$ (Sigma), YCl_3 $.6H_2O$ (Sigma), dimetilformamida (DMF, dinâmica), 2-propanol (Dinâmica). Todas as soluções foram preparadas em água destilada.

4.1 SÍNTESE DO LIGANTE

Síntese dos ligantes tiazolo[5,4-*d*]tiazol-2,5-dicarboxílico(H_2Thz) e o dicarboxilato de sódio (Na_2Thz). A reação para obtenção do ligante foi baseada, na primeira etapa (precursor), no método de Mamada (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 e 30 min. Houve a formação de um sólido roxo brilhoso, este foi filtrado a vácuo e lavado com 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 115º C, agitada em um banho de óleo até a dissolução quase completa do sólido. O sistema foi resfriado até 70º C, e 8 mL de água foram adicionados, observando-se a mudança na coloração depara verde-claro. Em seguida, a mistura foi resfriada até a temperatura ambiente, onde foi adicionado, lentamente, 3,8 g (0,025 mmol) de $KMnO_4$ no meio. Após a adição do permanganato de potássio, o sistema reacional foi mantido sob agitação constante em uma temperatura de 40 °C por 12 h. 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, foi colocado na geladeira. Após por 30 minutos, um 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%. Em um béquer, 150 mg (0,65 mmol) de H_2Thz foi dissolvido em 100 mL de água sob agitação. Em seguida, NaOH foi adicionado até a dissolução completa do H_2Thz e o pH foi ajustado para 7. A temperatura foi aumentada para 100 ºC para reduzir o volume de água até 10 mL. O sistema foi resfriado para temperatura ambiente. Em seguida, 20 mL de etanol foi adicionado para precipitar o sal Na_2Thz. O produto foi filtrado e seco.

4.2 SÍNTESE HIDROTERMAL

Polímeros de coordenação (PCs) foram sintetizados por reação hidrotérmica. Duas soluções separadas foram preparadas, cada uma em 7,5 mL de água destilada: a primeira continha 0,06 mmol de cloreto de Ln^{3+}, enquanto a segunda continha 1 mmol (22 mg) do ligante Na_2Thz. As soluções foram misturadas em um frasco de Teflon de 22 mL, que foi selado dentro de seu invólucro de aço e mantido a 60 °C por seis dias. O produto resultante foi filtrado, lavado com etanol e seco à temperatura ambiente, produzindo sólidos cristalinos amarelos brilhantes.

4.3 CARACTERIZAÇÃO

Inicialmente o material foi analisado utilizando o microscopio óptico da Micromeritcs. Por sua vez, a avaliação morfológica foi feita em um microscópio eletrônico de varredura MEV/EDS Tescan Vega3 (10-25 kV) e o STEM/EDS em um FEI Titan Themis (300 kV). As amostras também foram analisadas sem metalização, pois o intuito era observar superfície a

superfície do material. Os dados do DRX de pó foram realizados a temperatura ambiente em um difratômetro Bruker modelo D8 Advance, com radiação Kα do cobre (1,541 Å). Foram utilizados os seguintes parâmetros: 2θ entre 5° e 90°, incrementos de 0,02° e aquisição de 1s por incremento. As amostras foram maceradas e colocadas em porta-amostras padrão do aparelho. No que refere aos aspectos químicos 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}. Por fim, as análises de termogravimetria foram obtidas sob atmosfera de argônio em um analisador termogravimétrico TGA 50-H da Shimadzu. O aquecimento foi feito a uma taxa de 10 ºC/min até 1000 ºC.

4.4 ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO, EXCITAÇÃO E TEMPO DE VIDA

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 o 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. Medidas de excitação e emissão das amostras dopadas foram realizadas em um espectrofluorímetro Jobin-Yvon Ramanor U-1000 com duplo monocromador. Para excitação foi utilizado um monocromador Jobin-Yvon modelo H-10, usando uma lâmpada de Xe-Hg (150W). As análises foram realizadas para amostras sólidas depositadas em fitas de carbono.

4.5 ENSAIO DE TERMOMETRIA ÓPTICA

A curva de calibração do ensaio de termometria foi realizada em uma placa de aquecimento com um controlador de temperatura com resolução de 0,1 °C, na qual a amostra foi aquecida. Uma fibra bifurcada foi usada para enviar o feixe de excitação até a amostra e coletar a intensidade de emissão em direção ao espectrofluorômetro. O comportamento da fotoluminescência dependente da temperatura, foi medido para cada valor de temperatura para termalização da amostra após 5 min (**Figura A1**). O sinal foi adquirido com um tempo de integração de 0,1 ms (o experimento foi feito em triplicata).

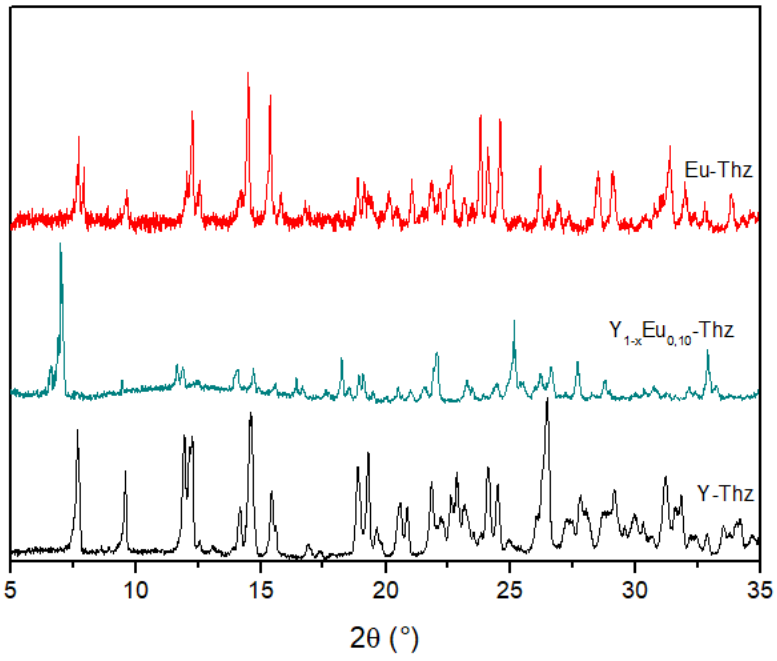
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 POLÍMERO DE COORDENAÇÃO $Y_{100-x}Tb_x$-Thz e $Y_{100-x}Eu_x$-Thz

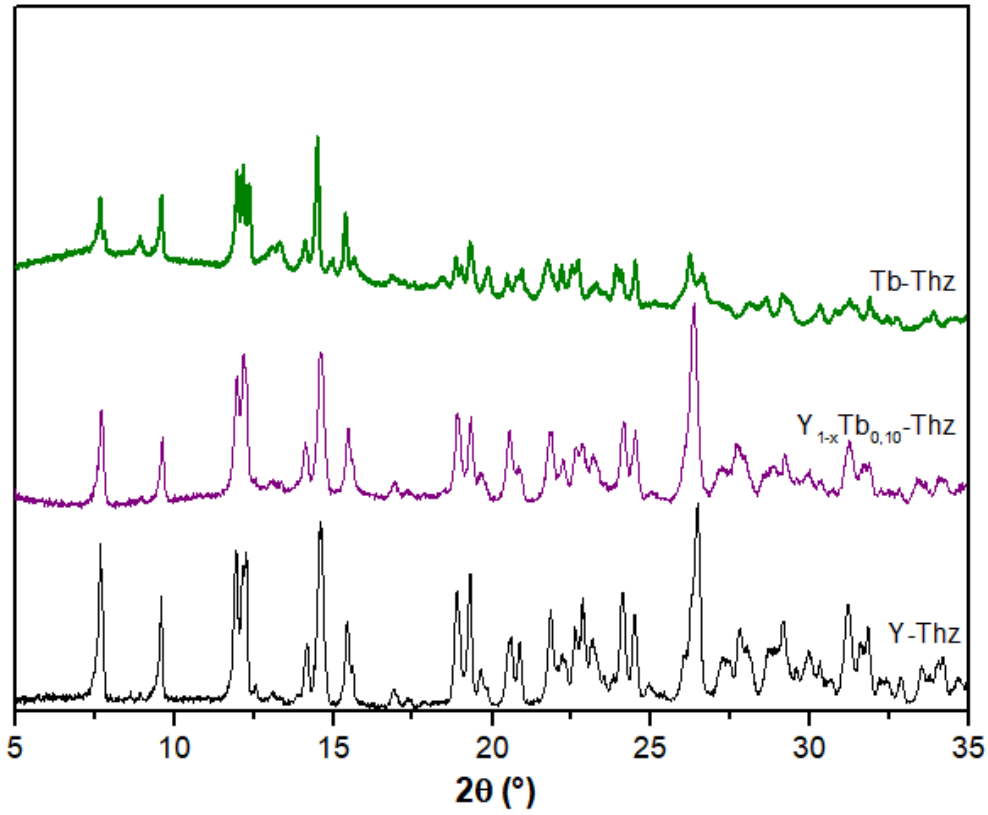
A **Figura 7(a-b)** mostra os padrões de DRX para Y-Thz, $Y_{90}Eu_{10}$-Thz e $Y_{90}Tb_{10}$-Thz, que indicam que os compostos não são isoestruturais entre si. O método hidrotérmico, portanto, provou ser eficaz na produção de Y-Thz puro, Y-Thz com quantidades variáveis de Eu^{3+} e Tb^{3+}e o composto Tb-Thz. No entanto, uma fase secundária foi observada em Y-Thz e Tb-Thz por DRX – mas não em amostras de $Y_{90}Tb_{10}$-Thz e $Y_{90}Eu_{10}$-Thz.

Figura 7 - Padrões de DRX para (a) Eu-Thz, $Y_{90}Eu_{10}$-Thz, Y-Thz e (b) Tb-Thz, $Y_{90}Tb_{10}$-Thz.

(a)



(b)

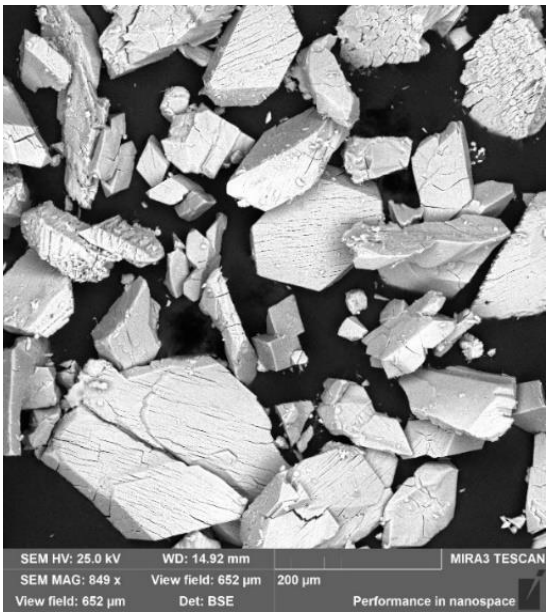


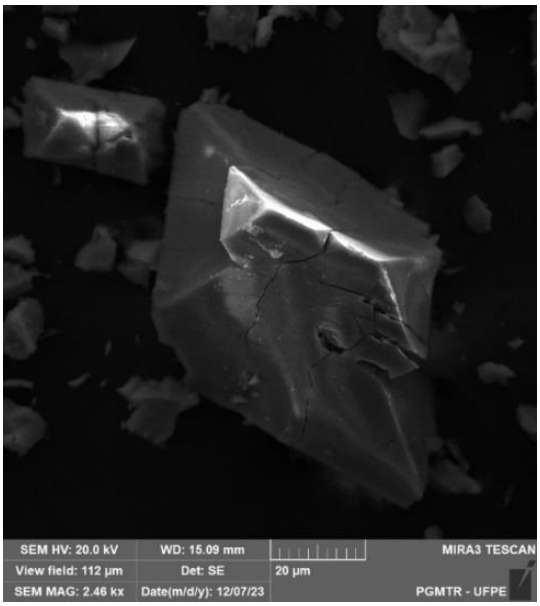
Fonte: (A Autora, 2025)

A **Figura 8(a-b)** mostra a micrografia dos cristais com a composição $Y_{90}Tb_{10}$-Thz e $Y_{90}Eu_{10}$-Thz nos quais a morfologia em bloco pode ser vista. Os dados de espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDS) dos PCs Ln-Thz (Ln = Eu e Tb) $Y_{1-x}Eu_xThz$ (x = 1% e 10%, refere-se ao percentual) confirmam a presença de íons Ln^{3+} e enxofre, do ligante, em todos os espectros, indicando a incorporação bem-sucedida desses íons de maneira homogênea em toda rede.

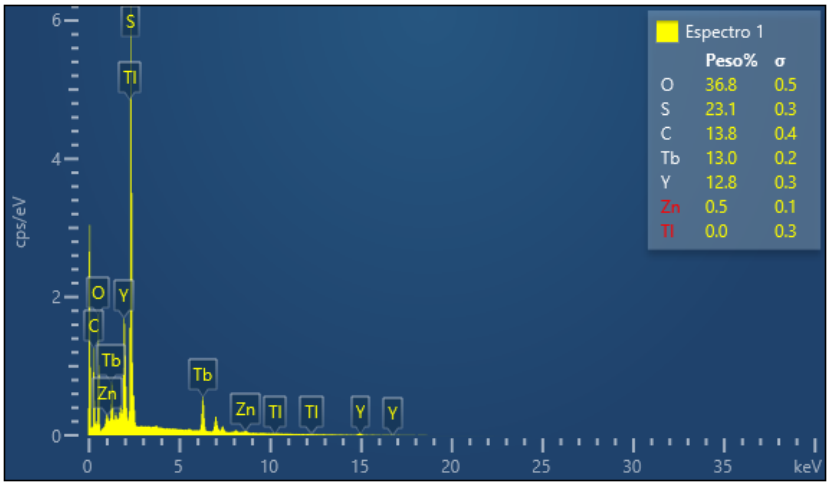
Figura 8 - amostras de MEV: (a) $Y_{90}Tb_{10}$-Thz, (b) $Y_{90}Eu_{10}$-Thz e EDS (c)$Y_{90}Tb_{10}$-Thz, (d) $Y_{99}Eu_{1}$-Thz, (e) $Y_{99}Tb_{1}$-Thz

(a) (b)

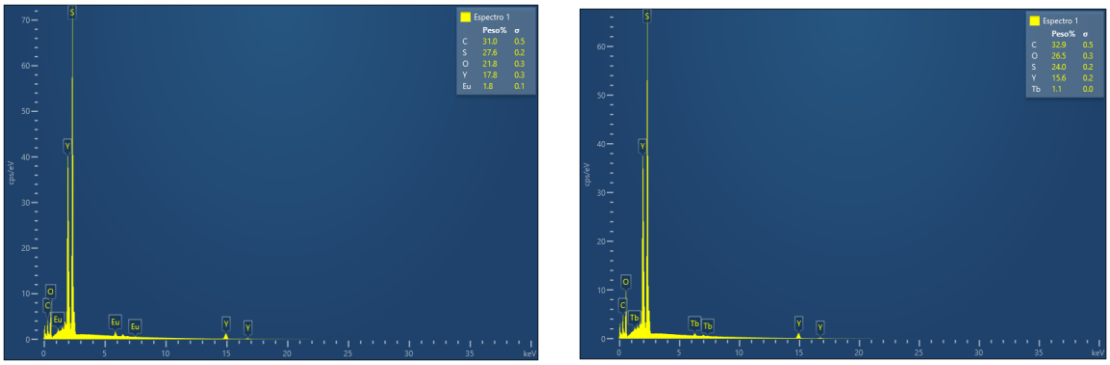




(c)



(d) (e)

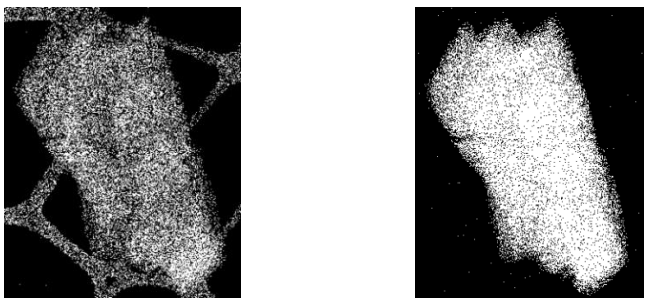


Fonte: (A Autora, 2025)

As quantidades relativas de Tb, Eu e Y em PCs $Y_{100-x}Tb_x$-Thz (x = 1% e 10%) foram determinadas a partir da análise EDS (**Figura 8(c-e)**). Os mapas STEM-EDS para os cristais de Y-Thz e $Y_{99}Tb_1$-Thz são mostrados na **Figura 9.** A distribuição homogênea dos elementos, especialmente Tb, sugere que dentro deste cristal uma única fase com ambos os metais estão presentes na estrutura.

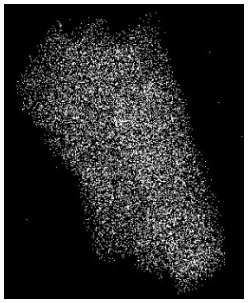
Figura 9 - STEM/EDS (a)Y-Thz e (b) $Y_{99}Tb_1$-Thz.

(a)



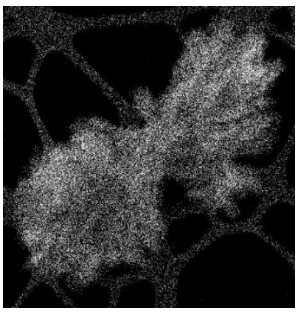
C_Kα S_Kα

N_Kα

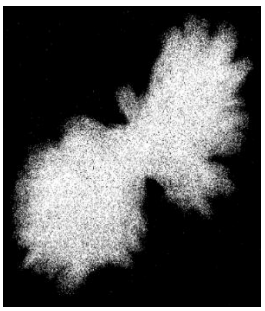


Y_Kα

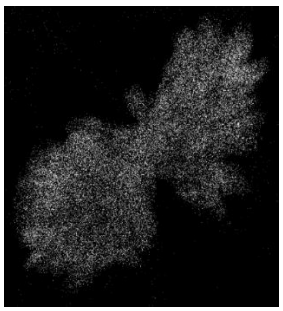
(b)



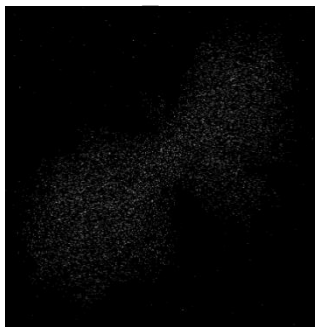
C_Kα



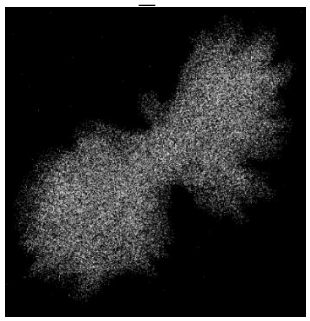
S_Kα



N_Kα



Tb_Lα



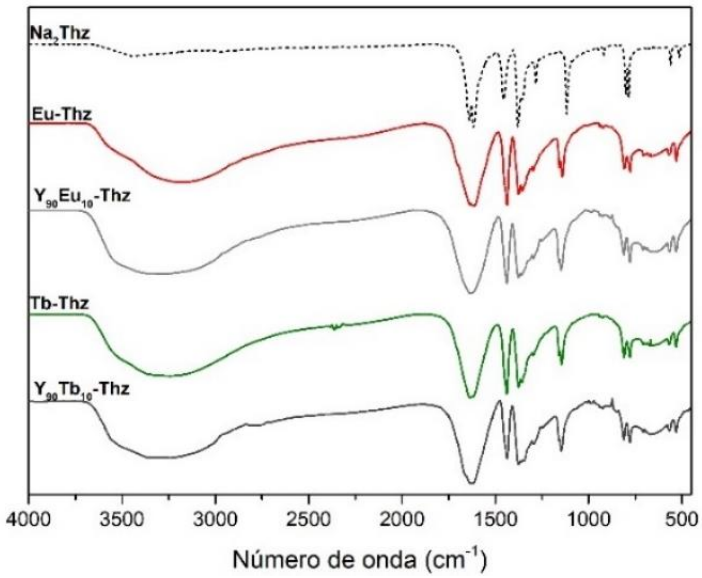
Y_Kα

Fonte: (A autora, 2025)

Os espectros de infravermelho afirmam que a natureza do ligante foi preservada nos compostos (**Figura 10**). A coordenação do metal com o Thz^{2-} é identificada através da presença das bandas de estiramento simétrico e assimétrico do carboxilato. É possível analisar também

prováveis presenças de sítios de complexação característicos dos ligantes. A região de baixa energia entre 1000 e 400 cm^{-1} são utilizadas para descrever os modos normais de metal-ligante, e a região entre 950 e 450 cm^{-1} são escolhidas para análise. Já na região entre 1620 e 1660 cm^{-1}, é comum observar bandas sobrepostas que podem ser atribuídas a modos de estiramento do CO (OHLWEILER, 1980; SALA, 1996). É possível verificar a preservação da identidade do ligante, pois as bandas presentes entre 3756 cm^{-1} e 3000 cm^{-1} correspondem às deformações axial simétrica e assimétrica do OH das moléculas de água presentes na primeira esfera de coordenação e nas cavidades da rede. Essa informação pode ser útil para entender a interação entre o ligante e o metal em complexos metálicos e para caracterizar as propriedades do material obtido.

Figura 10 - Espectros FTIR do Na_2Thz, Eu-Thz, $Y_{90}Eu_{10}$-Thz, Tb-Thz e $Y_{90}Tb_{10}$-Thz

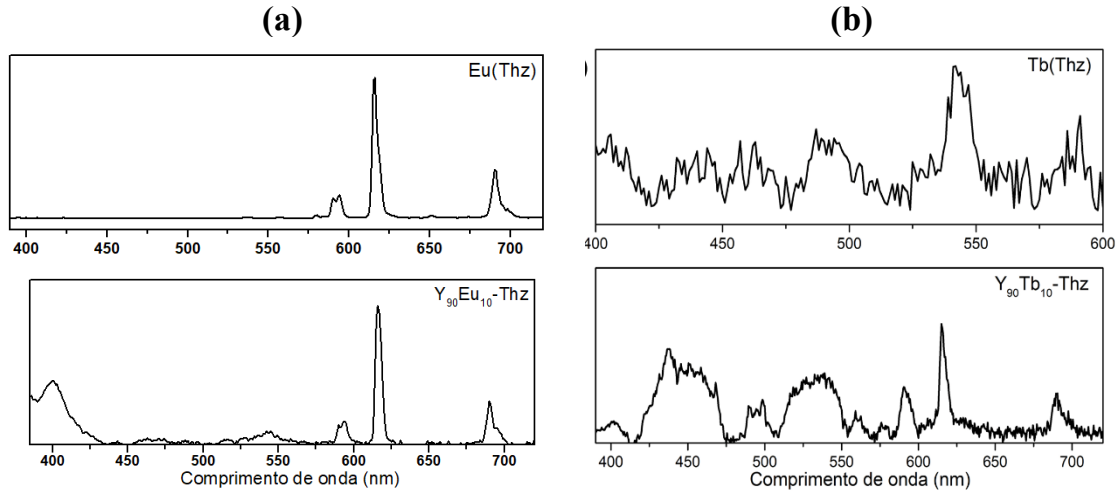


Fonte: (A Autora, 2025)

5.1.2 Propriedades ópticas

Os espectros de emissão à temperatura ambiente de Eu-Thz e $Y_{90}Eu_{10}$-Thz mostraram transições intraconfiguracionais 4f-4f $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ (J = 0, 1, 2, 3 e 4) na região de 570-720 nm (**Figura 11**). A ausência de fluorescência do ligante nos espectros de emissão de Eu-Thz é devido à eficiência da sensibilização de Thz na luminescência de Eu. Por outro lado, os espectros de emissão de $Y_{90}Eu_{10}$-Thz mostram fluorescência de Thz na região de 370-450 nm, que está associada aos centros de Y-Thz. Os espectros de emissão de Tb-Thz e $Y_{90}Tb_{10}$-Thz mostram apenas bandas de emissão relacionadas ao ligante (**Figura 11).** A ausência de bandas de emissão de Tb^{3+} em $Y_{90}Tb_{10}$-Thz exclui a possibilidade de desativação por extinção de concentração. A via de desativação mais provável é através do estado tripleto, com uma energia E(T1) = 17.390 cm^{-1}, abaixo da energia do estado de emissão de Tb^{3+} ($^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$; 18.416 cm^{-1}).

Figura 11- Espectros de emissão de PCs Ln-Thz (Ln = Eu, Tb, Y). Comprimento de onda de excitação λ = 340 nm.

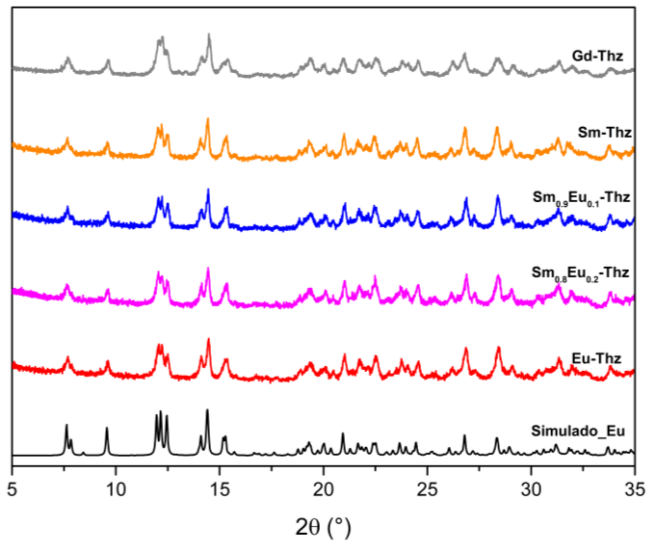


Fonte: (A Autora, 2025)

5.2 POLÍMERO DE COORDENAÇÃO Sm_xEu_y-Thz

Os padrões de DRX em pó dos polímeros de coordenação (**Figura 12**) confirmam que os compostos são isoestruturais, mostrando boa concordância com o padrão simulado do composto Eu (CIF CCDC 1841511), obtido por cristalização aberta com o ligante ácido H_2Thz (CLEMENTINO *et al.,* 2018) (**Tabela A1).** Além disso, os dados de DRX indicam que o método hidrotérmico empregado neste estudo produz produtos relativamente puros com boa cristalinidade. Também pode ser observado que o pico de difração que se desloca sutilmente para um ângulo menor à medida que a concentração de Sm^{3+} aumenta (**Figura A2**). A difração de raios-X de cristal único revelou ainda que o polímero de coordenação cristaliza no grupo espacial triclínico P-1, formando uma rede bidimensional com a estrutura geral dos PCs que pode ser vista na **Figura A3**.

Figura 12- Padrões experimentais de DRX de pó para os compostos sintetizados e padrão de DRX simulado para o Eu-Thz.



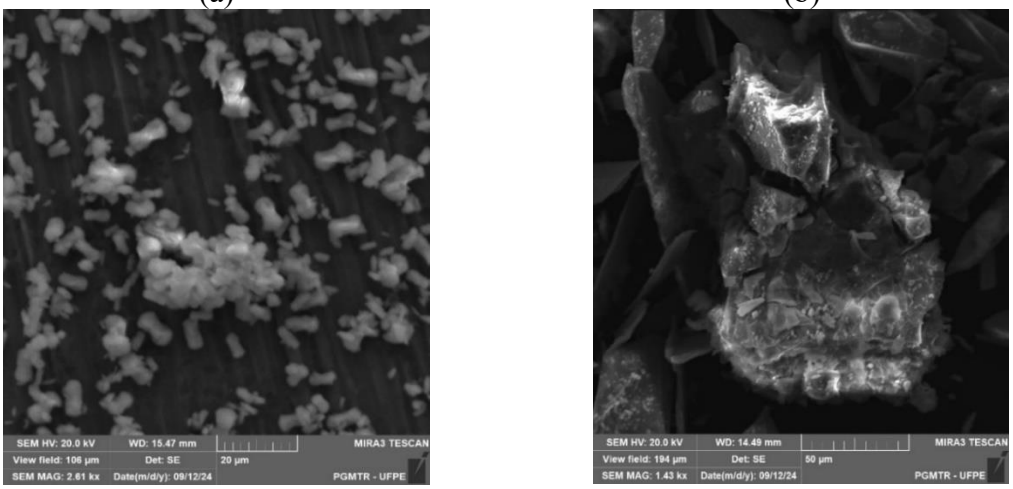
Fonte: (A Autora, 2025)

A **Figura 13(a)** mostram as micrografias dos cristais preparados, com composição $Sm_{0,9}Eu_{0,1}$-Thz, nos quais a morfologia em bloco pode ser observada. O espectro de EDS desta amostra confirma a presença de Sm e Eu, bem como de S, do ligante. Imagens e espectros para outras amostras são mostrados nas **Figuras 13(b-d)** e **Figura A4.**

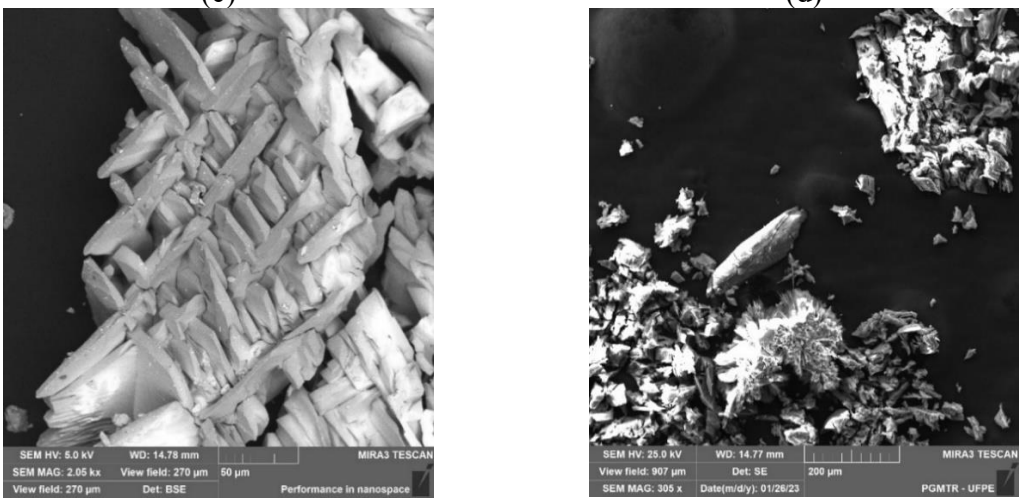
Os dados de EDS dos PCs Ln-Thz (Ln = Eu, Sm e Gd) e $Sm_{1-x}Eu_xThz$ (x = 0,1 e 0,2) confirmam a presença de íons Ln^{3+} em todos os espectros (**Figura A4**), indicando a incorporação bem-sucedida desses íons na rede. As quantidades relativas de Sm e Eu nos PCs $Sm_{1-x}Eu_xThz$ (x = 0,1 e 0,2) foram determinadas a partir da análise de EDS e são apresentadas na **Tabela A2**. A quantidade de íons Eu^{3+} é maior do que o esperado pela razão estequiométrica da síntese, indicando a preferência de coordenação do ligante Thz.

Figura 13- Micrografias de (a)$Sm_{0,9}Eu_{0,1}$-Thz, (b) Sm-Thz, (c)Eu-Thz, e (d) $Sm_{0,8}Eu_{0,2}$-Thz.

(a) (b)



(c) (d)

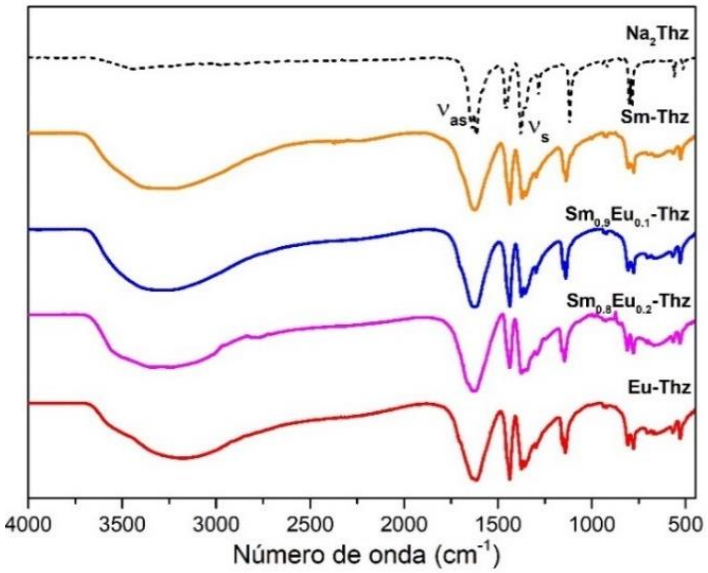


Fonte: (A Autora, 2025)

A **Figura 14** apresenta os espectros de FTIR dos compostos. Como esperado, os perfis são muito semelhantes, e a maioria das bandas características do ligante são claramente

observadas. Isso confirma a integridade estrutural do componente orgânico dentro dos PCs. A ampla banda observada entre 3500-2700 cm^{-1} é atribuída ao estiramento O-H das moléculas de água. Notavelmente, os modos de estiramento assimétrico e simétrico do grupo carboxilato em Na_2Thz (1630 e 1435 cm^{-1}, respectivamente) sofreram mudanças significativas nos espectros dos PCs, indicando coordenação bem-sucedida com os íons lantanídeos.

Figura 14- Espectros de FTIR de Na_2Thz, Sm-Thz, $Sm_{0,9}Eu_{0,1}$-Thz, $Sm_{0,8}Eu_{0,2}$-Thz e Sm-Thz.

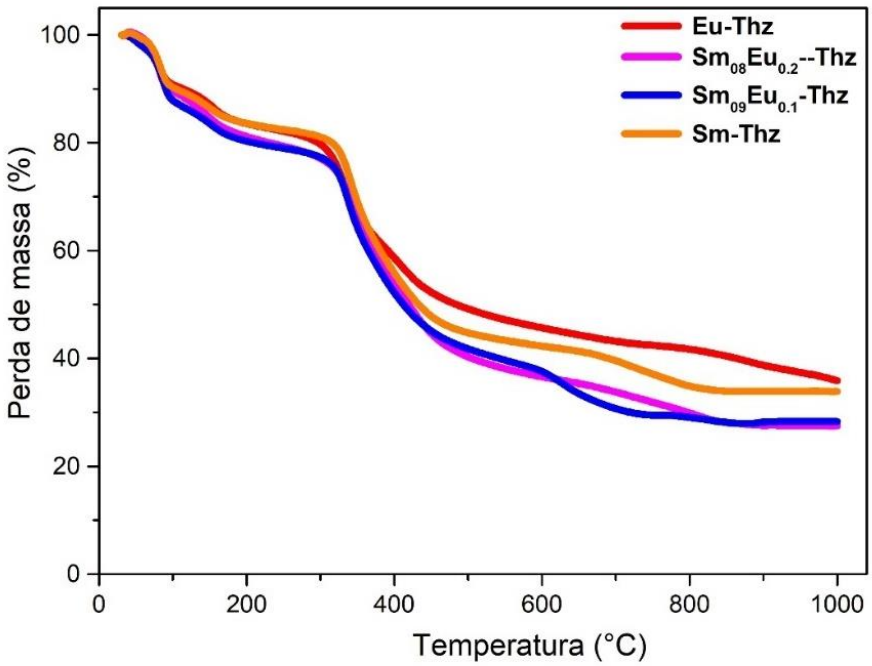


Fonte: (A Autora, 2025)

As curvas termogravimétricas na **Figura 15** também revelam eventos semelhantes de perda de massa em todas as amostras. Os dois primeiros eventos são devidos à eliminação de moléculas de água da estrutura (cristalização, ~90-110 °C e coordenação, 130-180 °C). O terceiro e mais significativo evento é a decomposição do ligante, que se inicia em torno de 300

°C. Em alguns casos, uma decomposição gradual parece estar ocorrendo, mas uma análise mais detalhada estaria fora do escopo deste estudo e não foi tentada. O óxido de lantanídeo correspondente é responsável pelo resíduo remanescente a 1000 °C. Tanto os espectros de FTIR quanto as curvas de TGA concordam muito bem com os dados relatados anteriormente para os PCs obtidos com Eu^{3+} puro e com outros lantanídeos (CLEMENTINO *et al*., 2018).

Figura 15- TGA dos compostos de Eu-Thz, $Sm_{0,8}Eu_{0,2}$-Thz, $Sm_{0,9}Eu_{0,1}$-Thz e Sm-Thz.

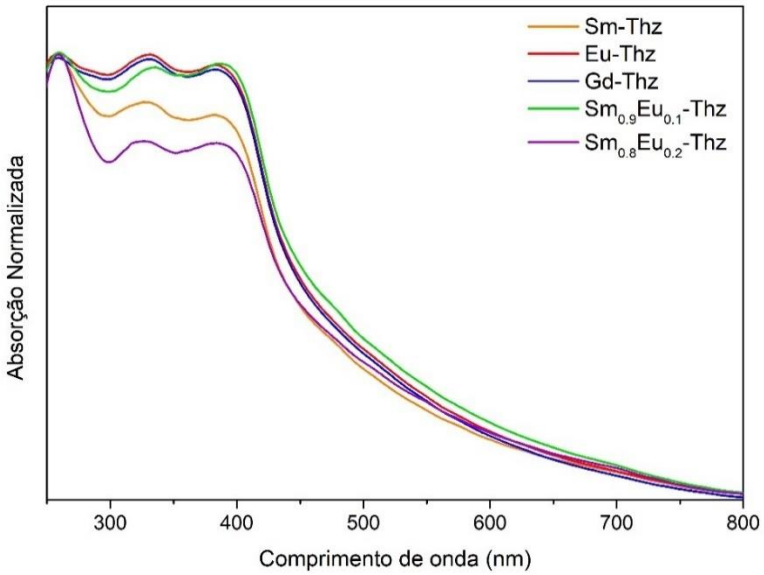


Fonte: (A Autora, 2025)

5.2.1 Propriedades ópticas

Os espectros de absorção em estado sólido dos PCs Ln-Thz (Ln = Eu, Sm e Gd) e $Sm_{1-x}Eu_x$-Thz (x = 0,1 e 0,2) mostram três bandas sobrepostas com máximos em cerca de 385, 330 e 260 nm, relacionadas às transições eletrônicas $S_n \leftarrow S_0$ (n = 1, 2 e 3, respectivamente) dos anéis aromáticos de Thz (**Figura 16**). O diagrama de Tauc (**Figura A5**) a partir de dados de reflectância difusa foi utilizado para determinar a energia do Band gap (Eg) desses materiais. Levando em conta que o PC Gd-Thz tem uma lacuna de energia de 2,82 eV, enquanto os PCs Eu-Thz e $Sm_{1-x}Eu_x$-Thz (x = 0, 0,1 e 0,2) têm Eg ligeiramente abaixo, cerca de 2,7 eV, concluímos que os níveis eletrônicos f dos íons emissivos Ln (Eu^{3+} e Sm^{3+}) têm pouca influência no Eg. As propriedades ópticas dos PCs Gd-Thz foram obtidas para reunir informações sobre o ligante, uma vez que ele cristaliza na mesma estrutura que os PCs Sm e Eu. Isso é viável porque a energia do nível emissor de gadolínio é maior do que a dos níveis emissores do ligante (YANEY; SCHAEFFER; WOLF, 1975). Dessa forma, a lacuna de energia do Gd-Thz foi considerada como a energia do primeiro estado excitado singleto (S_1) do ligante Thz, que é 2,82 eV (22.745 cm^{-1}).

Figura 16 - Espectros de absorção no estado sólido de PCs Ln-Thz (Ln = Eu, Sm e Gd) e $Sm_{1-x}Eu_x$-Thz (x = 0,1 e 0,2).

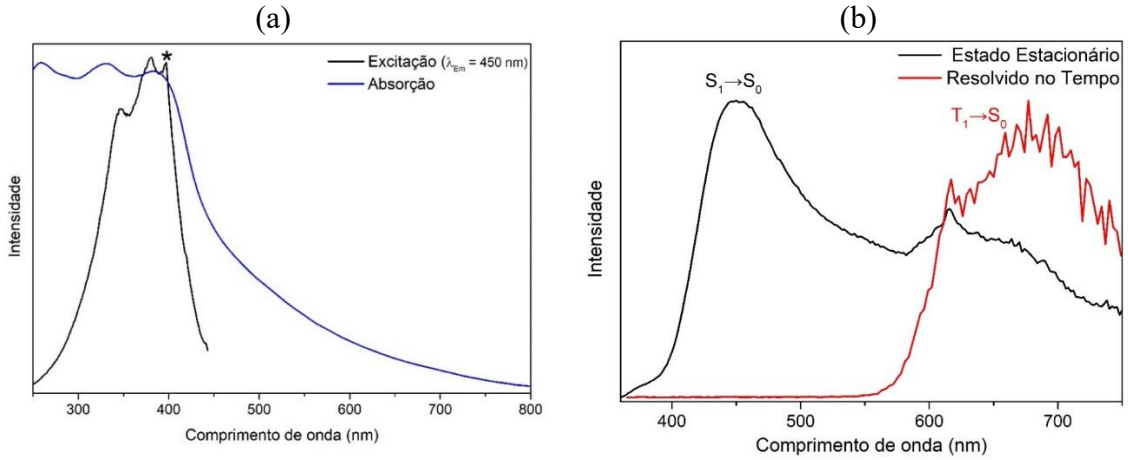


Fonte: (A Autora, 2025)

O espectro de excitação em estado estacionário de Gd-Thz foi adquirido monitorando a emissão a 450 nm, que exibe duas bandas com máximos em 343 e 380 nm, atribuídas às transições $S_n \leftarrow S_0$ (n = 2 e 1, respectivamente) (**Figura 17(a)**). O pico com asterisco em 396 nm está relacionado à interferência de espalhamento de luz de excitação (**Figura A6)**. O espectro de emissão em estado estacionário (EE) correspondente (λ_{Ex} = 340 nm) exibe duas bandas largas sobrepostas (**Figura 17(b)**). Em contraste, o espectro de emissão resolvido no tempo (RT) (λ_{Ex} = 340 nm) mostra apenas uma banda larga na mesma região espectral da segunda banda de emissão SS (550-750 nm). Com base nisso, atribuímos a primeira banda de emissão SS à transição eletrônica $S_1 \rightarrow S_0$ (fluorescência) e a segunda banda de emissão SS à

transição eletrônica $T_1 \rightarrow S_0$ (fosforescência). A energia do estado excitado tripleto foi determinada a partir do início do espectro de emissão TR (**Figura A7**), que é 17.390 cm^{-1} (2,15 eV). Essa energia é ressonante com o estado emissor do Eu^{3+} ($^5D_0$), tornando Thz um potencial sensibilizador da luminescência do európio (**Figura 19(b)**).

Figura 17 - Espectros de excitação e absorção em estado estacionário (a) e espectros de emissão em estado estacionário e resolvidos no tempo (b) para Gd-Thz.

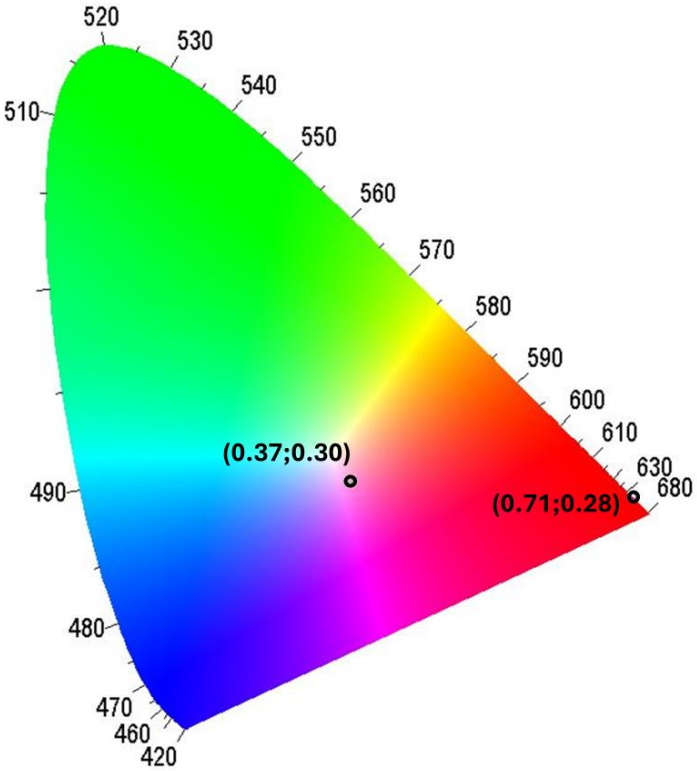


Fonte: (A Autora, 2025)

As cores de fotoluminescência relacionadas aos espectros SS e TR são bastante diferentes (**Figura 18**). Quando os espectros de emissão mudam de SS para TR, as coordenadas de cor (x, y) da Comissão Internacional de Iluminação (CIE) mudam de (0,37, 0,30) quase branco para (0,71, 0,28) vermelho. Além disso, a proximidade da intensidade de emissão em estado estacionário para as bandas de fluorescência e fosforescência exibidas por Gd-Thz reflete a alta taxa de conversão intramolecular não radiativa $S_1 \rightarrow T_1$ proibida por spin (cruzamento intersistêmico - ISC) dos ligantes. A lacuna de energia entre S_1 e T_1 é de 5.355 cm^1, próxima ao valor típico de ~5.000 cm^1 (STEEMERS *et al*., 1995); combinado com o acoplamento spin-órbita

aprimorado pelo efeito do átomo pesado, isso facilita uma alta taxa de ISC (KASPRZYCKA *et al*., 2016). A **Figura 19(a)** mostra um diagrama de Jablonski modificado resumindo esses processos eletrônicos.

Figura 18 - Diagrama de coordenadas de cores da Comissão Internacional de Iluminação (CIE) para os espectros de emissão SS e TR para Gd-Thz.

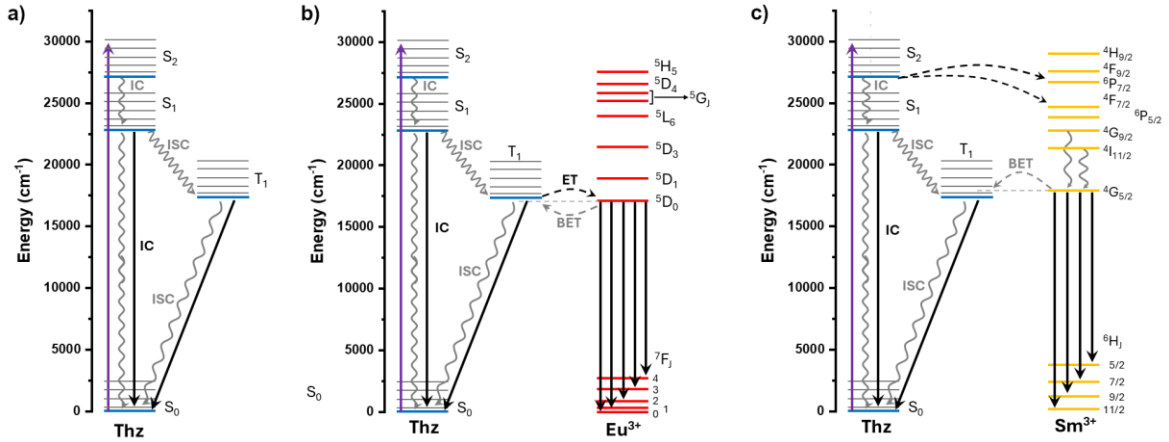


FONTE: (A Autora, 2025)

Conforme relatado anteriormente, os espectros de emissão (λ_{Ex} = 340 nm) de Eu-Thz e Sm-Thz apresentam bandas estreitas atribuídas às transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ (J = 0, 1, 2, 3 e 4) e $^4G_{5/2}$

$\rightarrow {}^{6}H_{J'}$ (J' = 5/2, 7/2, 9/2 e 11/2), respectivamente, na região espectral de 550-750 nm (**Figura 19)** (ZHU *et al.,* 2018). Por outro lado, na região espectral de 350-550 nm, o espectro de emissão de Sm-Thz apresenta uma banda larga de emissão fraca atribuída ao ligante Thz. Isso se deve à energia do estado tripleto ser 467 cm^{-1} menor que a do estado emissor de Sm^{3+} ($^{5}G_{5/2}$), permitindo a transferência de energia reversa para o ligante (**Figura 19(c)**). Nesta mesma região espectral, esta emissão de ligante não foi observada para o Eu-Thz, refletindo ressonância entre o estado tripleto do ligante e o estado emissor do Eu^{3+} ($^{5}D_0$) (Figura 18(b)). Desta forma, é mais provável que a via de sensibilização da luminescência do európio através do ligante seja por meio do estado excitado T_1 (**Figura 19(b)**).

Figura 19 - Diagrama de Jablonski modificado para (a) Ligante Thz em PC Gd-Thz, (b) PC Eu-Thz e (c) PC Sm-Thz. As setas pretas retas representam transições radiativas, as setas onduladas representam transições sem radiatividade, as setas tracejadas representam transferência de energia não radiativa (preta) e transferência de energia reversa não radiativa (cinza), e a seta roxa reta representa o processo de excitação.



FONTE: (A Autora, 2025)

Os espectros de excitação dos polímeros de coordenação Ln-Thz (Ln = Eu e Sm) (**Figura A8**) apresentam a banda de excitação máxima relacionada ao segundo estado excitado singlete (S_2) (340-350 nm), e a banda associada ao primeiro estado excitado singlete (S_1) do ligante Thz está ausente. Isso já havia sido verificado anteriormente (CLEMENTINO *et al.,* 2018). Como esta banda está presente nos espectros de excitação e absorção tanto do PC de Gd-Thz (Figura 16(a)) quanto do sal de Na-Thz (**Figura A9**), concluímos que os PCs de Ln-Thz possuem um canal não radiativo que desativa eficientemente o S_1 do ligante. Assim, o segundo estado excitado singlete (S_2) deve ser mais eficaz na sensibilização da luminescência do samário (**Figura 19(c)**). Os íons Eu^{3+} e Sm^{3+} apresentam transições predominantes de dipolo magnético ($\Delta J = 1$) e dipolo elétrico hipersensível ($\Delta J = 2$), que são $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (Eu^{3+}) e $^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ (Sm^{3+}), e $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (Eu^{3+}) e $^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ (Sm^{3+}), respectivamente (BRITO et al., 2002; BINNEMANS, 2015). Em ambos os casos, as transições dipolares elétricas são mais intensas nos espectros Eu-Thz e Sm-Thz, o que indica que os íons lantanídeos ocupam sítios com baixa simetria, em concordância com dados de estrutura cristalina (CLEMENTINO *et al.,* 2018). As curvas de decaimento da fotoluminescência do Sm-Thz (λ_{Ex} = 340 nm λ_{Em} = 640 nm) e do Eu-Thz (λ_{Ex} = 340 nm λ_{Em} = 615 nm) apresentam perfil monoexponencial, sugerindo um único ambiente químico em torno dos íons Ln^{3+} (**Figura A10**). A excelente concordância do ajuste gaussiano para a banda de emissão $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ corrobora ainda mais essa suposição (**Figura A11**).

As curvas de decaimento foram ajustadas com a equação $I = I0 + A_{exp}(t/\tau)$, e os tempos de vida são de 0,24 e 0,005 ms, respectivamente, para Eu-Thz e Sm-Thz (Fig. S14). A Tabela 2 apresenta o parâmetro de intensidade de Judd-Ofelt Ω_λ (λ = 2 e 4), as taxas estimadas de decaimento radiativo (Arad) e não radiativo (Anr) em $^5D_0$ e os valores de rendimento quântico intrínseco η. Os altos valores de taxas não radiativas refletem a alta incidência de processos de desativação por meio do acoplamento vibrônico do estiramento O-H (BEEBY *et al.,* 1999), de

três moléculas de água coordenadas para o íon metálico, e processos de transferência de energia reversa para T_1 a partir de $^5D_0$ (STEEMERS *et al*., 1995), levando a um rendimento quântico intrinsecamente baixo de cerca de 15%.

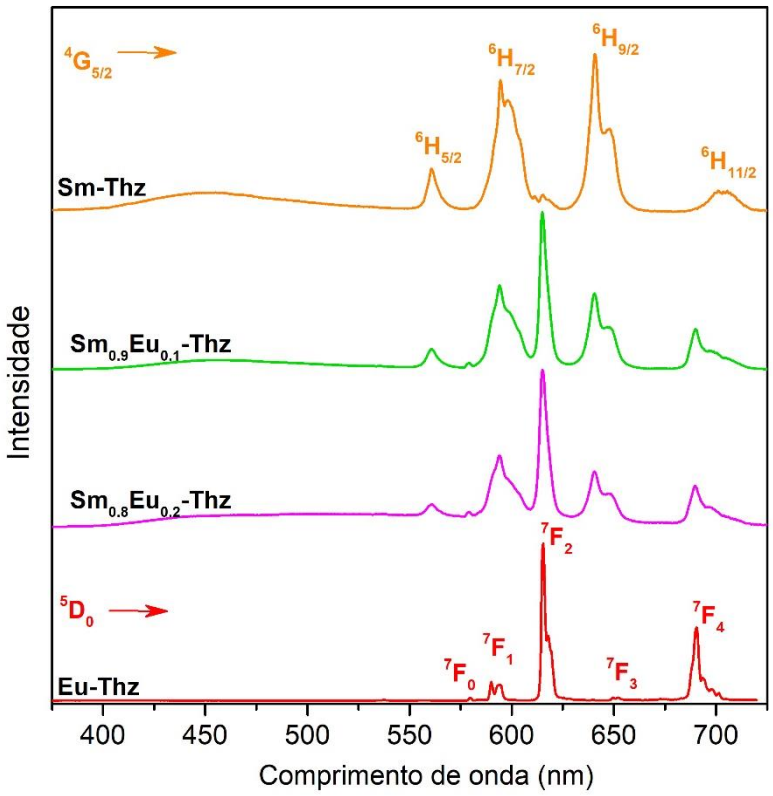
Tabela 2 - Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt Ωλ (λ = 2 e 4), taxas de decaimento radiativo (A_{rad}) e não radiativo (A_{nr}), rendimentos quânticos intrínsecos η e tempo de vida do PC Eu-Thz.

Ω_2 (10^{-20} cm^2)	Ω_4(10^{-20} cm^2)	A_{rad} (s^{-1})	A_{nrad} (s^{-1})	τ (ms)	η (%)
53	15	647	3520	0.24	15

FONTE: (A Autora, 2025)

Os espectros de emissão (λ_{Ex} = 340 nm) do PC de metal misto $Sm_{1-x}Eu_x$-Thz (x = 0,1 e 0,2) (**Figura 20**) mostram perfis espectrais que se sobrepõem aos exibidos por Sm-Thz e Eu-Thz. A intensidade relativa das bandas de emissão do Sm^{3+} segue a tendência crescente da concentração de Sm^{3+}. Embora a concentração de Eu^{3+} tenha sido menor que a de Sm^{3+}, a banda de emissão mais intensa do Eu^{3+} ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$) é maior que a banda de emissão mais intensa do Sm^{3+} ($^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$). É uma consequência direta da posição energética dos estados excitados emissivos dos íons lantanídeos Sm^{3+} ($^4G_{5/2}$; 17.857 cm^{-1}) e Eu^{3+} ($^5D_0$; 17.241 cm^{-1}), e da energia do tripleto do ligante (T_1; 17.390 cm^{-1}) (**Figura 19**. A baixa diferença de energia entre os estados energéticos do ligante tripleto e o nível 4f emissor de Sm e Eu torna sua luminescência dependente da temperatura e os habilita como potenciais termômetros luminescentes.

Figura 20 - Espectros de emissão de PCs de Ln-Thz (Ln = Eu, Sm, Gd) e $Sm_{1-x}Eu_x$-Thz (x = 0,1 e 0,2) no estado sólido. Comprimento de onda de excitação λ = 340 nm.



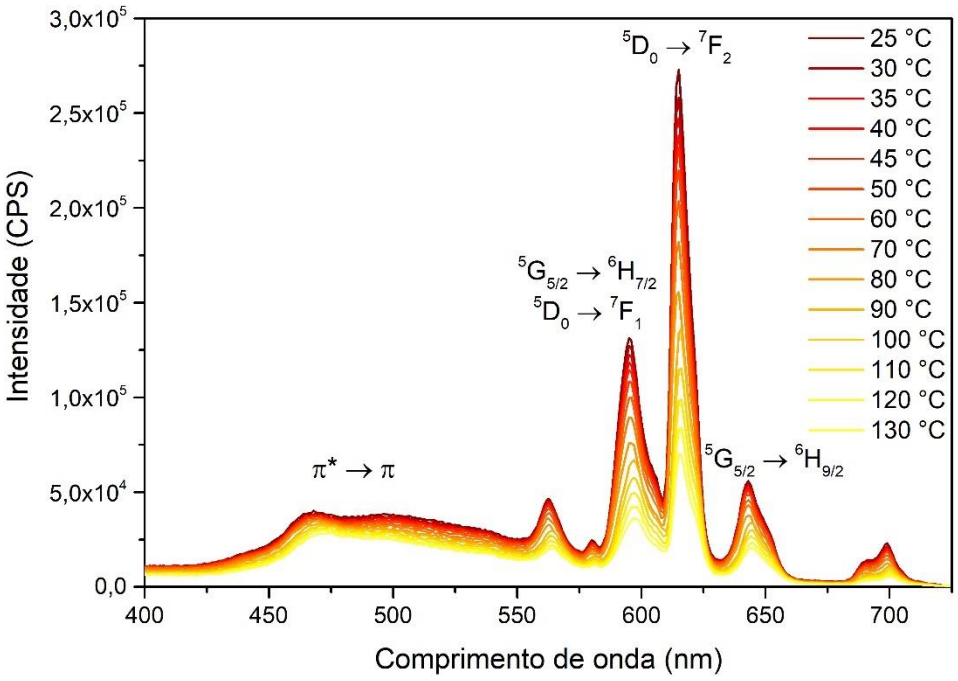
FONTE: (A Autora, 2025)

5.2.2 Ensaio de termometria óptica

Para avaliar a dependência térmica do espectro de emissão dos PCs de $Sm_{1-x}Eu_x$-Thz (x = 0,1 e 0,2) com metais mistos, selecionamos $Sm_{0,9}Eu_{0,1}$-Thz, no qual as intensidades de emissão de Eu e Sm são as mais próximas. Conforme discutido anteriormente, os espectros de emissão mostram bandas de emissão relacionadas às transições eletrônicas do ligante, Eu^{3+} e Sm^{3+} (**Figura 21**). A intensidade dessas bandas de emissão apresentou uma diminuição

pronunciada com o aumento da temperatura de 298 para 403 K (**Figura 21**), permitindo que este sistema opere como um termômetro raciométrico. A técnica da razão de intensidade de luminescência (LIR) baseia-se na medição da razão de intensidade relativa de duas emissões diferentes, eliminando assim erros de medição induzidos por flutuações de intensidade devido à concentração e distribuição não homogênea dos centros luminescentes, dos desvios optoeletrônicos da fonte de excitação e dos detectores (CHENG *et al*., 2018; CUI *et al*., 2015).

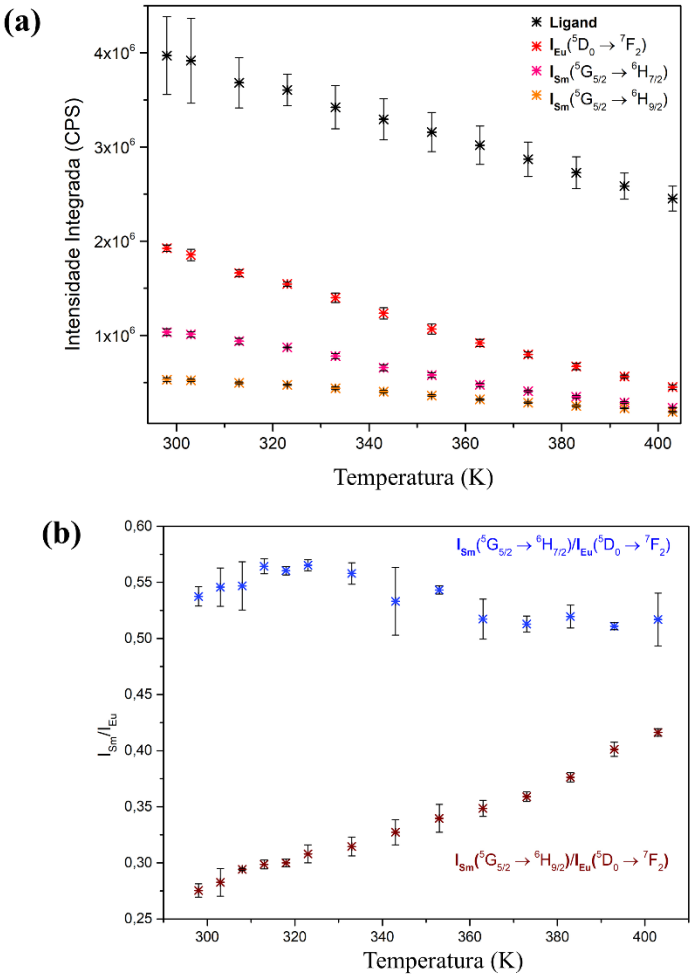
Figura 21 - Dependência da temperatura dos espectros de emissão de $Sm_{0,9}Eu_{0,1}$-Thz após excitação a 340 nm.



FONTE: (A Autora, 2025)

A intensidade integrada das bandas de emissão no intervalo de 400-550 nm (ligante $\pi^* \rightarrow \pi$), 582-608 nm (Sm^{3+} $^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ e Eu^{3+} $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$), 631-666 nm ($Sm^{3+}$ $^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$) e 608-631 nm ($Eu^{3+}$ $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$) apresenta impacto similar com o aumento da temperatura (**Figura 22(a)**). Um comportamento a ser destacado são as amplas barras de erro para a intensidade integrada da emissão do ligante observada ao longo da evolução da temperatura. Nossa hipótese é que a principal causa da variabilidade é a presença de moléculas de água/ligações de hidrogênio sendo expelidas da estrutura à medida que a temperatura aumenta. De fato, a magnitude da barra de erro é maior em temperaturas mais baixas, quando há uma influência significativa da conectividade da água e das vibrações. À medida que as moléculas de água deixam a estrutura, o erro diminui. A perda de moléculas de água da estrutura MOF conforme a temperatura aumenta foi confirmada pela análise TGA. Com base nesse comportamento luminescente, o sensor de temperatura pode operar com dois LIR em um único comprimento de onda de excitação, ou seja, LIR baseado em lantanídeo duplo e LIR baseado em ligante e lantanídeo único. Assim, avaliamos duas possibilidades de parâmetros termométricos: i) na razão de intensidade das emissões de Sm^{3+} ($^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ e $^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$) e Eu^{3+} ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$), e ii) na razão de intensidade das emissões de ligante ($\pi^* \rightarrow \pi$) e Eu^{3+} ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$). No primeiro caso, avaliamos a razão $I_{Sm}(^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2})/I_{Eu}(^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)$ e $I_{Sm}(^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2})/I_{Eu}(^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)$ (**Figura 22(b)**). As duas curvas apresentaram comportamento distinto em função da temperatura para os parâmetros LIR, $R = I_{Sm}/I_{Eu}$.

Figura 22- (a) Intensidade integrada das bandas de emissão do ligante ($\pi^* \rightarrow \pi$), Eu^{3+} ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$) e Sm^{3+} ($^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ e $^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$) do $Sm_{0,9}Eu_{0,1}$-Thz, (b) Dependência da temperatura do LIR ($R = I_{Sm}/I_{Eu}$) com base na razão $^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}/{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e $^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}/{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ na faixa de 298-403 K.



FONTE: (A Autora, 2025)

O parâmetro R = $I_{Sm}(^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2})/I_{Eu}(^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)$ mostra um comportamento aleatório dependente da temperatura, que atribuímos à sobreposição entre as tradições $^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ (Sm^{3+}) e $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (Eu^{3+}) no intervalo de 582-608 nm. Isso indica que R não é um LIR adequado para medição de temperatura. Por outro lado, o parâmetro R = $I_{Sm}(^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2})/I_{Eu}(^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)$ mostra um comportamento linear dependente da temperatura, cuja regressão linear produz a equação R = 0,00122T-0,09, r de Pearson de -0,993 e coeficiente de correlação R^2(adj) de 0,98 (**Figura 23(a)**). A inclinação positiva indica que a luminescência do Eu^{3+} é mais afetada pelo aumento da temperatura do que a luminescência do Sm^{3+}.

Devido à grande distância entre os íons Ln vizinhos, acima de 8 Å (MALTA, 2008), a transferência de energia entre os níveis termoacoplados dos íons Sm^{3+} ($^6G_{5/2}$) e Eu ($^5D_0$) pode ser desprezada. Por outro lado, o processo de desativação pode estar relacionado à sensibilização do ligante. A condição de ressonância do nível emissor do Eu^{3+}($^5D_0$) muito próxima ao estado excitado T_1 do ligante pode aumentar a taxa de transferência de energia de volta com o aumento da temperatura e reduzir a taxa de transferência de energia. A desativação não radiativa mais eficiente da luminescência do Eu^{3+} do que da luminescência do Sm^{3+} se deve ao fato de o ligante tripleto atuar apenas extinguindo a luminescência do Sm^{3+}, cujo nível emissor está localizado energeticamente acima do estado tripleto do ligante, e no íon Eu^{3+}, o estado tripleto atua como sensibilizador e supressor da luminescência. (SOUZA *et al.,* 2015). Para confirmar esse caminho, registramos os espectros de emissão SS e TR do PC de Gd-Thz em diferentes temperaturas, entre 298 e 403 K (**Figura A12**). Como pode ser observado, tanto a intensidade da fluorescência S_1 quanto a da fosforescência T_1 diminuem com o aumento da temperatura. Isso confirma a existência de canais de desativação não radiativos dos estados excitados do ligante, que afetam a população dos estados singleto e tripleto da antena e, portanto, a luminescência de sensibilização do Eu^{3+} e Sm^{3+} (CARLOTTO *et al.,* 2020). Os principais canais de desativação da luminescência metálica são a transferência de energia

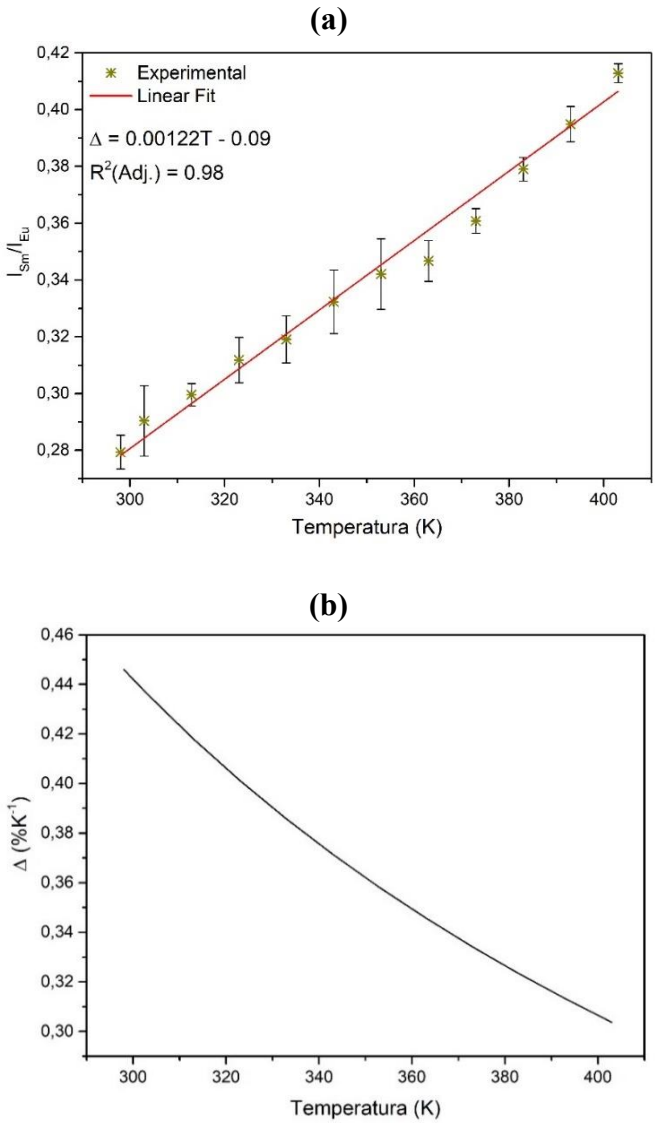
reversa e a extinção multifônon. Assim, este termômetro LIR opera como um termômetro luminescente não Boltzmann (WANG *et al.,* 2022).

A sensibilidade relativa Sr é a variação relativa do valor R com a temperatura, uma das características mais importantes usadas para comparar o desempenho de diferentes termômetros, independentemente do princípio físico ou material utilizado (NEXHA *et al.,* 2021). As seguintes expressões foram relatadas para o cálculo das sensibilidades relativas dos sensores:

$$S_r = 100\% \cdot \left|\frac{1}{R} \cdot \frac{dR}{dT}\right| = \frac{0{,}122}{0.00122T}$$

A sensibilidade relativa relacionada ao parâmetro termométrico R = $I_{Sm}(^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2})/I_{Eu}(^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)$ diminuiu de 0,45 para 0,30% K^{-1} conforme a temperatura aumentou de 298 para 403 K, respectivamente (**Figura 23(b)**).

Figura 23- (a) Regressão linear do parâmetro termométrico de R = I_{Sm}/I_{Eu} das transições $^4G_{5/2}$ → $^6H_{9/2}/^5D_0$ → $^7F_2$ na faixa de 298-405 K, e (b) Sensibilidades térmicas relativas correspondentes na mesma faixa de temperatura.



FONTE: (A Autora, 2025)

No segundo caso, avaliamos a razão $I_{Lig}(\pi^* \rightarrow \pi)/I_{Eu}(^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)$ como um parâmetro termométrico LIR. Este parâmetro aumenta exponencialmente quando a temperatura sobe de 298 para 403 K (**Figura 24(a)**). Devido à ausência de um modelo físico apropriado para ajustar o parâmetro termométrico nesta faixa de temperatura, a função exponencial $R' = C + Ae^{(-B/T)}$ foi empregada (NEXHA *et al.,* 2021). Os parâmetros de ajuste resultantes fornecem $R' = 1.91 + 17{,}810e^{(-3448/T)}$, e R^2(adj) de 0,998. A mudança na tendência do parâmetro termométrico de linear (R) para exponencial (R') está relacionada tanto à diminuição da taxa de sensibilização da luminescência do Eu quanto ao aumento da taxa de transferência de energia de retorno T_1 (ligante) - $^5D_0$ (Eu^{3+}). À medida que a temperatura aumenta, estes apresentam um impacto mais pronunciado do que o aumento da taxa de desativação não radiativa da emissão do ligante.

A sensibilidade relativa (Sr) foi determinada da seguinte forma:

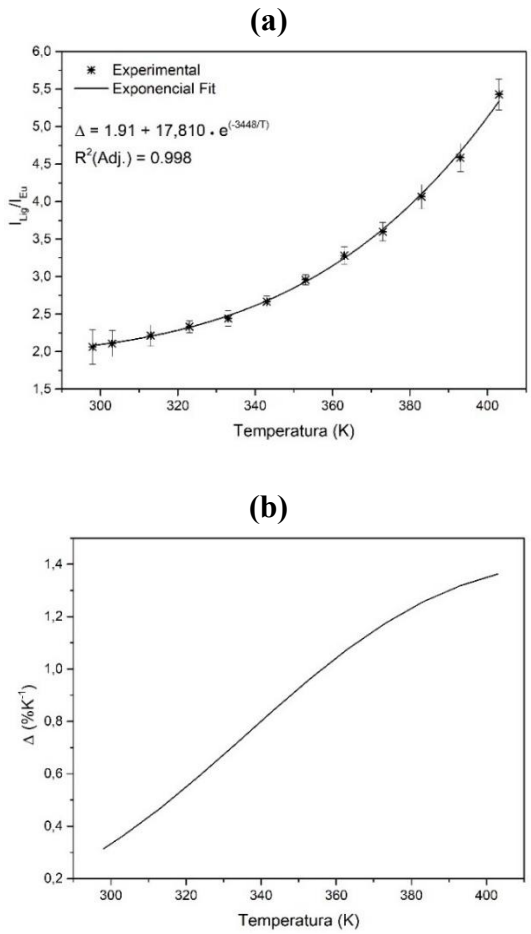
$$S_r' = 100\% \cdot \left|\frac{1}{R'} \cdot \frac{dR'}{dT}\right| = \left|\frac{1}{C + A \cdot e^{\left(\frac{-B}{T}\right)}} \cdot \left(-\frac{A \cdot B}{T^2} \cdot e^{\frac{-B}{T}}\right)\right|$$

$$S_r{}' = \left|-\frac{6.14 \cdot 10^7 e^{(-3448/T)}}{T^2\left(1.91 + 17{,}810e^{(-3448/T)}\right)}\right|$$

Em contraste com a dependência térmica da sensibilidade relativa Sr, a Sr' aumenta com o aumento da temperatura, de 0,31 a 298 K para 1,36 a 401 K (**Figura 24(b)**). A menor sensibilidade relativa dos dois parâmetros é semelhante (Tabela 2); no entanto, a maior sensibilidade do parâmetro R' é mais de três vezes maior do que a sensibilidade máxima do parâmetro R. Portanto, o parâmetro R' é mais adequado para operar como sensor de temperatura. No entanto, o parâmetro R pode habilitar o PC Sm-Thz como um termômetro luminescente em aplicações biológicas, devido à região espectral do trabalho estar próxima da

janela biológica, o que leva a uma maior penetração nos tecidos (PUCCINI; LIU; HEMMER, 2024; NEXHA, *et al.,* 2021).

Figura 24 - (a) Ajuste exponencial do parâmetro termométrico de R = I_{Lig}/I_{Eu} das transições $^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}/{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ na faixa de 298-405 K, e (b) Sensibilidades térmicas relativas correspondentes na mesma faixa de temperatura.



FONTE: (A Autora, 2025)

Devido à sua importância na termometria de luminescência, diversos estudos recentes têm se concentrado em sistemas que combinam Eu^{3+} e Tb^{3+}, obtendo considerável sucesso nos últimos anos. Este trabalho, em contraste, explora a combinação de Eu^{3+} e Sm^{3+}, que se mostrou competitiva na obtenção de valores de Sr comparáveis aos observados em MOFs baseados em Tb, porém, com a vantagem de operar próximo à primeira janela biológica. A Tabela 3 resume alguns desses estudos publicados. Apesar de alguns relatos envolvendo Eu^{3+} e Sm^{3+}combinados no mesmo material, nenhum relato da combinação desses íons em MOF foi encontrado em estudos de termometria.

Tabela 3 - Sensibilidades de detecção de termômetros luminescentes típicos com íons Ln^{3+} dopados.

Materiais	**Temperatura (K)**	**S_r ($\%K^{-1}$)**	**Referências**
$Sm_{0,9}Eu_{0,1}$-Thz	**298–403**	**0,45** **1,36**	**Este trabalho** **Este trabalho**
(Tb/Eu-TPTZ) PMMA	298−373	2,98	SALAS-JUÁREZ *et al*., 2020
$Ce_{0,978}Tb_{0,022}$FTPTC	313 – 473	3,49	YUE *et al*., 2023
LaMOF-7Eu-3Tb	77–250	0,97	MANSAR *et al*., 2022
$Tb_{1,976}Eu_{0,0244}$(2,4-DFBA)$_6$fen$_2$	77–300	2.3	CHEN *et al*., 2021
$SrB_4O_7:_{0,03}Eu^{2+}$/0,01Sm^{2+}	15-600	3.01	ZHENG *et al*., 2022
$Ca_2NaMg_2V_3O_{12}:Sm^{3+}$	303-503	1.889	ZHOU *et al*., 2020
$Sr_2GaNbO_6:_{0,08}Sm^{3+}$	298 – 623	1,42	CHEN *et al*., 2021
$Ca_2Y_{0,97}Bi_{0,03}.SbO_6$(CYBS): $_{0,05}Eu^{3+}$	303 – 483	0,96	HUA *et al*., 2021
$SrY_2O_4:Sm^{3+}/Eu^3$	298−573	1,53	TIAN *et al*., 2024
$Ca_{14}Al_{10}Zn_6O_{35}:Bi^{3+}/Sm^{3+}$	303 - 523	0,38	DING *et al.*, 2020
$BaGd_2O_4:Bi^{3+}/Sm^{3+}$	293 - 473	1.11	FU *et al*., 2022
$[Ln_2L_3(NO_3)_3]n{\cdot}2CH_3COOCH_2CH_3$ (Ln = Nd, Eu e Tb)	296 – 386	5.12	SONG *et al*., 2018

FONTE: (A Autora, 2025)

Além de sua estrutura porosa, os MOFs de lantanídeos luminescentes podem envolver a emissão de ligantes nos parâmetros termométricos e melhorar a absorção da luz de excitação do íon lantanídeo pelo efeito antena. Essas características permitiram que o termômetro apresentado neste trabalho operasse com um LIR de modo duplo, aplicando um único comprimento de onda de excitação. O composto $Sm_{0.9}Eu_{0.1}$-Thz demonstra um valor de sensibilidade térmica notavelmente alto, acima de 1% K^{-1}, tornando-o um forte concorrente quando comparado aos sistemas termométricos mais extensivamente estudados.

6 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho abrem diversas possibilidades para investigações futuras no campo dos polímeros de coordenação contendo íons lantanídeos. A utilização do ligante tiazolo[5,4-d]tiazol-dicarboxilato mostrou-se eficaz na obtenção de novas estruturas, capazes de modular os processos de luminescência e de transferência de energia entre os íons metálicos, ampliando as oportunidades para o desenvolvimento de novos materiais fotofuncionais.

A partir da síntese hidrotérmica, foi possível obter compostos mistos contendo Sm^{3+} e Eu^{3+}, os quais apresentaram comportamento luminescente sensível à temperatura. Esse resultado evidencia o potencial do sistema como termômetro óptico não invasivo. A combinação dos dois íons possibilitou explorar de forma eficiente o mecanismo de transferência de energia entre centros emissores, resultando em uma resposta termoluminescente estável e confiável. Assim, a rede Sm^{3+}/Eu^{3+} é apresentada como um sistema promissor para aplicação em termometria luminescente, ao mesmo tempo em que reforça a importância de se investigar novas combinações de íons Ln^{3+} com propriedades ópticas complementares, especialmente aqueles com emissão em diferentes regiões do espectro visível.

A continuidade dos estudos com a rede baseada em ítrio dopada com Tb^{3+}, atualmente em fase de caracterização, poderá fornecer informações relevantes sobre o impacto de pequenas variações na composição metálica sobre as propriedades estruturais e luminescentes dos materiais. Por fim, o refinamento estrutural, aliado à aplicação de técnicas de caracterização, poderá ampliar a compreensão dos mecanismos de transferência de energia e do papel da estrutura cristalina no comportamento óptico de determinados compostos. Esses esforços integrados têm o potencial de impulsionar o desenvolvimento de novos materiais luminescentes,

contribuindo de forma relevante para o avanço da ciência de sensores ópticos, tecnologias de iluminação e outras aplicações inovadoras baseadas em lantanídeos.

7 REFERÊNCIAS

ABBAS, M.T.; KHAN, N.Z.; MAO, J.; QIU L.; WEI, X.; CHEN, Y.; KHAN, S.A. Lanthanide and transition metals doped materials for non-contact optical thermometry with promising approaches. **Materials Today Chemistry**, vol. 24, p. 100903, 2022.
DOI: https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2022.100903

APREA, A.; COLOMBO, V.; GALLI, S.; MASCIOCCHI, N.; MASPERO, A.; ALMISANO, G. Thiazolo[5,4-d]thiazole-2,5-dicarboxylic acid, $C_6H_2N_2O_4S_2$, and its coordination polymers. **Solid State Sciences**, vol. 12, p. 795-802, 2010.DOI: https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2010.02.016

AUMULLER, A.; ERK, P.; KLEBE, G.; HÜNIG, S.; SCHÜTZ, J.U.V.; WERNER, H-P. A radical anion salt of 2,5-dimethyl-n,n′-dicyanoquinonediimine with extremely high electrical conductivity. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 25, p. 740–741, 1986.
DOI: **https://doi.org/10.1002/anie.198607401**

BAILAR JR., J.C. A review of some very new developments in the stereochemistry of coordination compounds. **Coordination Chemistry**, v. 10, p. 1-8, 1979.
DOI: https://doi.org/10.1016/B978-0-08-023942-2.50006-7

BEEBY, A.; CLARKSON, I.M.; DICKINS, R.S.; FAULKNER, S.; PARKER, D.; ROYLE L.; WOODS M. Non-radiative deactivation of the excited states of europium, terbium and ytterbium complexes by proximate energy-matched OH, NH and CH oscillators: an improved luminescence method for establishing solution hydration states. **Journal of the Chemical Society**, vol. 2, p. 493-504, 1999.
DOI: **https://doi.org/10.1039/A808692C**

BETTENCOURT-DIAS, A. Luminescence of lanthanide ions in coordination compounds and nanomaterials. ISBN:9781119950837, ISBN:9781118682760 (online), Ed. 9. **John Wiley and Sons, Ltd**, 2014. DOI:10.1002/9781118682760

BINNEMANS, K. Interpretation of europium (III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews**, vol. 295. p. 1-45, 2015. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2015.02.015

BRITES, C.D.S.; LIMA, P.P.; SILVA, N.J.O.; MILLAN, A.; AMARAL, V.S.; PALACIO, F.; CARLOS, L.D. Thermometry at the nanoscale. **Nanoscale**, vol. 4, p. 4799-4829, 2012. DOI: 10.1039/c2nr30663h

BRITO, H.; MALTA, O.; FELINTO, M.C.F.; TEOTONIO, E.E.; MENEZES, J.F.; SILVA, C.F.; CARVALHO, C.A. Luminescence investigation of the Sm(III)-β-diketonates with sulfoxides, phosphine

oxides and amides ligands. **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 344, p. 293-297, 2002. DOI: https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00372-9

BÜNZLI, J.C.G. Review: Lanthanide coordination chemistry: From old concepts to coordination polymers. **Journal of Coordination Chemistry**, vol. 67, p. 3706–3733, 2014. DOI: https://doi.org/10.1080/00958972.2014.957201

BÜNZLI, J.C.G. On the design of highly luminescent lanthanide complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, vol. 293-294, p. 19-47, 2015. DOI: https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.10.013

BÜNZLI, J.C.G. Lanthanide Luminescence: From a Mystery to Rationalization, Understanding, and Applications. Em: **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**, vol. 50, p. 141–176, 2016. DOI: 10.1016/bs.hpcre.2016.08.003

BÜNZLI, J.C.G. Lanthanide photonics: shaping the nanoworld. **Trends In Chemistry**, vol. 1, p. 751-762, 2019. DOI: 10.1016/j.trechm.2019.05.012

CARLOTTO, A.; BABETTO, L.; CARLOTTO, S.; MIOZZI, M.; SERAGLIA, R.; CASARIN, M.; ARMELAO, L. Luminescent thermometers: from a library of Eu(III)-β-diketonates to a general model for predicting the thermometric behaviour of europium-based coordination systems. **ChemPhotoChem**, vol. 4, p. 674- 684, 2020. DOI: https://doi.org/10.1002/cptc.202000116

CHEN. Q.; YANG, X.; ZHANG, G.; MA, Q.; HAN, S.; MA, B. Color-tunable Eu^{3+} or Sm^{3+} doped perovskite phosphors as optical temperature-sensing materials**. Optical Materials**, vol. 111, p. 110585, 2021. DOI: https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110585

CHEN, Y.; QIU, J.; CHEN, Z.; ZHAO, Y.; LI, B.; ZENG, C. New luminescent lanthanide complexes and Tb,Eu co-doped complex as a wide temperature self-calibrating thermometer. **Dyes and Pigments**, vol. 194, p. 109671, 2021. DOI: https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2021.109671

CHENG, Y.; GAO, Y.; LIN, H.; HUANG, F.; WANG, Y. Strategy design for ratiometric luminescence thermometry: circumventing the limitation of thermally coupled levels. **Journal of Materials Chemistry C**, vol. 6, 7462–7478, 2018. DOI: https://doi.org/10.1039/C8TC02401D

CLEMENTINO, R.F.P.; SANTOS, A.B.S.; MARQUES, O.J.B.J.; RATKOVSKI, D.R.; GATTO, C.C.; MALVESTITI I.; MACHADO, F.L.A.; FALCÃO, E.H.L. Structural description, luminescent and magnetic properties of novel 2-D coordination polymers containing thiazolo[5,4-d]thiazole rings and trivalent lanthanide ions, **Journal of Solid State Chemistry,** vol. 268, p. 94-101, 2018. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.07.033

CUI, Y.; ZHU, F.; CHEN, V.; QIAN, G. Metal–organic frameworks for luminescence thermometry. **Chemical Communications**, vol. 51, p. 7420–7431, 2015. DOI:https://doi.org/10.1039/C5CC00718F

DEACON, G.B.; PHILLIPS R.J. Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 33, p. 227–250, 1980. DOI: https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)80455-5

DING, Y.; GUO, N.; ZHU, M.; LU, W.; OUYANG, R.; MIAO, Y.; SHAO, B. Luminescence and temperature sensing abilities of zincate phosphors co-doped bismuth Bi^{3+} and lanthanide Eu^{3+}/Sm^{3+}, **Materials Research Bulletin**, vol. 129, p. 110869, 2020.
DOI: https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2020.110869

DO CARMO, F.F. Efeitos da substituição com íons lantanídeos (Er^{3+}, Tm^{3+} e Yb^{3+}) nas propriedades de fluorescência da matriz ortoniobato de ítrio ($YNBO_4$) para aplicações em leds de luz branca e sensores ópticos de temperatura. Tese (Doutorado em Química) Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2021.

DRAMIĆANIN, M.D. Trends in luminescence thermometry. **Journal of Applied Physics**, vol, 128, p. 040902, 2020. https://doi.org/10.1063/5.0014825

FU, J.; ZHOU, L.; CHEN, Y.; LIN, J.; YE, R.; DENG, D.; CHEN, L.; XU, S. Dual-mode optical thermometry based on Bi^{3+}/Sm^{3+} co-activated $BaGd_2O_4$ phosphor with tunable sensitivity, **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 897, p. 163034, 2022.
DOI: https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163034

HASEGAWA, M.; OHMAGARI, H.; TANAKA, H.; MACHIDA, K. Luminescence of lanthanide complexes: From fundamental to prospective approaches related to water- and molecular-stimuli. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry**, vol. 50, p. 100484, 2022.
DOI: https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2022.100484

HUA, Y.; QIU, X.; SONNE, C.; BROWN, R.J.C.; KIM, K. Construction of novel luminescent thermometers based on dual-emission centers of rare-earth and bismuth ions. **Chemosphere**, vol. 303, p. 135150, 2022. DOI: https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135150

HUANG, C.-H. Rare earth coordination chemistry: fundamentals and applications. ISBN: 9780470824856. **Wiley**, 2010.

JAQUE, D.; VETRONE, F. Luminescence nanothermometry. **Nanoscale**, vol. 4, p. 4301-4326, 2012. DOI: https://doi.org/10.1039/C2NR30764B

JOHNSON J.R.; ROTENBERG D.H.; KETCHAM R. Thiazolothiazoles. The parent heterocycle and its carboxylic and amino derivatives, **Journal of the American Chemical Society**, vol. 92, p. 4046–4050, 1970. DOI: https://doi.org/10.1021/ja00716a036

KASPRZYCKA, E.; TRUSH, V.A.; AMIRKHANOV, V.M.; JERZYKIEWICZ, L.; MALTA, O.L.; LEGENDZIEWICZ, J;. GAWRYSZEWSKA P. Contribution of energy transfer from the singlet state to the sensitization of $Eu^{3+}$and Tb^{3+}luminescence by Sulfonylamidophosphates. **Chemistry-A European Journal**, vol. 23, p. 1318-1330, 2016. DOI: **https://doi.org/10.1002/chem.201603767**

KINOSHITA, Y.; MATSUBARA, I.; HIGUCHI, T.; SAITO, Y. The crystal structure of bis(adiponitrilo)copper(i) nitrate. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, vol. 32, p. 1221-1226, 1959. DOI:10.1246/bcsj.32.1221

KOK, C.; DOYRANLI, C.; CANIMKURBEY, B.; PIRAVADILI, M.S.; KOYUNCU, S. Effect of thiophene linker addition to fluorene-benzotriazole polymers with the purpose of achieving white emission in OLEDs. **RSC Advances**, vol. 10, p. 18639-18647, 2020.
DOI: https://doi.org/10.1039/d0ra02527e.

KUMAR, P.; PATEL R.; SHRIVASTAVA N.; PATEL M.; RONDEAU-GAGNÉ S.; SINGH S. G. Aspects of luminescence nanoprobes for thermometry: Progress and outlook. **Applied Materials Today**, vol. 35, p. 101931, 2023. DOI: https://doi.org/10.1016/j.apmt.2023.101931

LI, H.; EDDAOUDI, M.; O'KEEFFE, M.; YAGHI, O.M. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. **Nature**, vol. 402, p. 276–279, 1999.

LI, L.; QIN, F.; ZHOU, Y.; ZHENG, Y.; MIAO, J.; ZHANG, Z. Three-energy-level-cascaded strategy for a more sensitive luminescence ratiometric thermometry, **Sensors and Actuators A: Physical**, vol. 304, p. 111864, 2020. DOI: https://doi.org/10.1016/j.sna.2020.111864

LIS, S. ELBANOWSKI, M.; MĄKOWSKA, B.; HNATEJKO, Z. Energy transfer in solution of lanthanide complexes. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, vol. 150, p. 233-247, 2020. DOI: 10.1016/S1010-6030(01)00637-2

LIU, Q.; CAI, P.; WAN, X.; ZHANG, S.; DU, K.; YIN, Q. Neodymium ternary complexes with 2,4,6-tri(2-pyridyl)-1,3,5-triazine: Synthesis, crystal structure and fluorescence property. **Journal of Molecular Structure**, v. 1193, p. 151–157, 2019. DOI: https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.05.008

MALTA, O. L. Mechanisms of non-radiative energy transfer involving lanthanide ions revisited. **Journal of Non-Crystalline Solids**, vol. 354, p. 4770–4776, 2008. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2008.04.023

MANSAR, A.; SERIER-BRAULT, H. Microwave-assisted synthesis to prepare metal-organic framework for luminescence thermometry. **Journal of Solid State Chemistry**, vol. 312, p. 123183, 2022. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123183

MARCINIAK, L.; KNIEC, K.; ELŻBIECIAK-PIECKA, K., TREJGIS, K.; STEFANSKA, J.; M. DRAMIĆANIN. Luminescence thermometry with transition metal ions. A review. **Coordination Chemistry Review**, vol. 469, p. 214671, 2022. DOI: https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214671

MIRANDA, Y. C.; PEREIRA, L. L. A. L.; BARBOSA, J. H. P.; BRITO, H. F.; FELINTO, M. C. F. C.; MALTA, O. L., FAUSTINO, W. M.; TEOTONIO, E. E. S. The role of the ligand-to-metal charge-transfer state in the dipivaloylmethanate-lanthanide intramolecular energy transfer process. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2015, p. 3019–3027, 2015. DOI: **https://doi.org/10.1002/ejic.201500263**

NEXHA, A.; CARVAJA, J.J.L.; PUJOL, M.C.; DÍAZ, F.; AGUILÓ, M. Lanthanide doped luminescence nanothermometers in the biological windows: strategies and applications. **Nanoscale**, vol. 13, p. 7913–7987, 2021. DOI: **https://doi.org/10.1039/D0NR09150B**

PUCCINI, A.; LIU, N.; HEMMER, E. Lanthanide-based nanomaterials for temperature sensing in the near-infrared spectral region: illuminating progress and challenges. **Nanoscale**, vol. 16, p. 10975, 2024. DOI: https://doi.org/10.1039/D4NR00307A

RAI, V.K. Temperature sensors and optical sensors. **Applied Physics B: Lasers and Optics**, v. 88, p. 297–303, 2007. DOI: 10.1007/s00340-007-2717-4

SALAS-JUÁREZ, C.H.J.; NAVARRO, R.E.; PÉREZ-RODRÍGUES, A.; OROZCO-VALENCIA, U.; ACERVES, R. Visual temperature sensor and luminescent thermometer basedon the complex Tb/Eu–TPTZ incorporated in transparent PMMA film. **Sensors and Actuators A: Physical**, vol. 315, p. 112293, 2020. DOI: https://doi.org/10.1016/j.sna.2020.112293.

SONG, X-Q.; ZHANG, M.; WANG, C-Y.; ALHAFEEZ, A.; SHAMSHOOMA, A.; MENG, H-H.; XI, W. Mixed lanthanide coordination polymers for temperature sensing and enhanced NdIII NIR luminescence. **Journal of Luminescence**, vol. 201, p. 410–418, 2018.
DOI: https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.04.060

SOUZA, A.S.; NUNES, L.A.; FELINTO, M.C.F.C.; BRITO, H.F.; MALTA, O.L. On the quenching of trivalent terbium luminescence by ligand low lying triplet state energy and the role of the $^7F_5$ level: The $[Tb(tta)_3\ (H_2O)_2]$ case. **Journal of Luminescence**, vol. 167, p. 167–171, 2015.
DOI: https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.06.020

SOUZA, E. R.; SIGOLI, F. A. Princípios fundamentais e modelos de Transferência de energia inter e intramolecular. **Química Nova**, vol. 35, p. 1841-1847, 2012.
DOI: https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000900024

STEEMERS, F. J.; VERBOOM, W.; REINHOUDT, D. N.; VAN DER TOL, E. B.; VERHOEVEN, J. W. New sensitizer-modified calixarenes enabling near-uv excitation of complexed luminescent lanthanide ions. **Journal of the American Chemical**, vol. 117, p. 9408–9414, 1995. DOI: https://doi:10.1021/ja00142a004

TAVARES DE JESUS, L. Estudo de sistemas de európio trivalente Aplicados no desenvolvimento de materiais luminescentes. Tese (Doutorado em Química) Universidade Federal de Sergipe, Sergipe, 2022.

TIAN, X.; YANG, L.; WEN, J.; JI, C.; HUANG, Z.; ZHU, L.; LUO, F.; ZHONG, H.; PENG, H.; LIN, H-T. Energy transfer and a novel SBR thermometry of $SrY_2O_4:Sm^{3+}/Eu^{3+}$ phosphor based on redshift of charge transfer band edge, **Ceramics International**, vol. 50, p. 36849-36863, 2024.
DOI: https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.07.072.

TIWANA, M.I.; REDMOND, S.J.; LOVELL, N.H. A review of tactile sensing technologies with applications in biomedical engineering. **Sensors and Actuators A: Physical**, vol. 179, p. 17-31, 2012.
DOI: https://doi.org/10.1016/j.sna.2012.02.051

UCHIYAMA, S.; PRASANNA DE SILVA, A.; IWAI, K. Luminescent molecular thermometers, **Journal of Chemical Education**, vol. 83, p. 720, 2006. DOI: https://doi.org/10.1021/ed083p720

WANG, L.; LI, L.; YUAN, M.; YANG, Z.; HAN, K.; WANG, H.; XU, X. Boltzmann and non-boltzmann-based thermometers in the first, second and third biological windows for the $SrF_2:Yb^{3+}$, Ho^{3+} nanocrystals under 980, 940 and 915 nm Excitations. **Nanoscale Research Letters**, vol. 17, p. 2-12, 2022. DOI: https://doi.org/10.1186/s11671-022-03718-z

WANG, X.D.; WOLFBEIS, O.S.; MEIER, R.J. Luminescent probes and sensors for temperature. **Chemical Society Reviews**, vol. 42, p. 7834–7869, 2013. DOI:https://doi.org/10.1039/C3CS60102A

WEISSMAN, S.I. Intramolecular energy transfer the fluorescence of complexes of Europium. **Journal of Chemical Physics**, v. 10, p. 214–217, 1942.

Werts, M.H.V. Luminescent lanthanide complexes: visible light sensitised red and near-infrared luminescence. [Thesis, fully internal, Universiteit van Amsterdam], 2000.

YANEY, P.P.; SCHAEFFER, D.M.; WOLF, J.L. Fluorescence and absorption studies of $Sr_{0.999-x}Gd_{0.001}Ce_xF_{2.001+x}$. **Physical Review B**, vol. 11, p. 2460, 1975.
DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.11.2460

YANG, C.; LONG, J.; LI, B.; MA, R.; CAO, B. DENG, C.; CHUANG, W. Highly thermally stable CaLaMgSbO6: Sm^{3+} double perovskite phosphors for optical thermometer and plant growth. **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 1010, p. 177035, 2025.
DOI: https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.177035

YUE, D.; LI, Z.; CHEN, D.; LI, W.; QIN, B.; ZHANG, B.; LI, Y.; ZHAO, D.; WANG, Z. Ratiometric luminescent thermometer based on a mixed Ce/Tb metal-organic framework. **Journal of Solid State Chemistry**, vol. 327, p. 124279, 2023. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jssc.2023.124279

ZHANG, A.; SUN, Z.; JIA, M.; FU, Z.; CHOI, B.C.; JEONG, J.H.; PARKA, S.H. Sm^{3+}-doped niobate orange-red phosphors with a double-perovskite structure for plant cultivation and temperature sensing. **Journal of Alloys and Compounds,** vol. 889, p. 161671, 2021.
DOI: https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161671

ZHANG, R.; ZHU, L.; YUE, B. Luminescent properties and recent progress in applications of lanthanide metal-organic frameworks. **Chinese Chemical Letters**, vol. 34, p. 108009, 2023.
DOI: https://doi.org/10.1016/j.cclet.2022.108009

ZHENG, T.; SÓJKA, M.; WOŹNY, P.; MARTÍN, I. R.; LAVÍN, V.; LIS, E. Z. S.; DU, P.; LUO, L.; RUNOWSKI, M. Supersensitive ratiometric thermometry and manometry based on dual-emitting centers in Eu^{2+}/Sm^{2+}-doped strontium tetraborate phosphors. **Advanced Optical Materials**, vol**.** 10, p. 2201055, 2022. **https://doi.org/10.1002/adom.202201055**

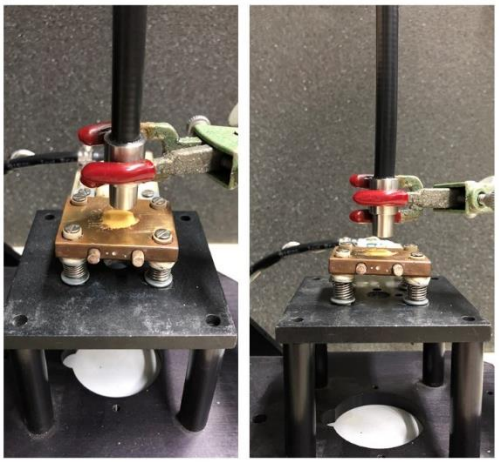
ZHOU, H.; GUO, N.; LÜ, X.; DING, Y.; WANG, L.; OUYANG, R.; SHAO, B. Ratiometric and colorimetric fluorescence temperature sensing properties of trivalent europium or samarium doped self-

activated vanadate dual emitting phosphors. **Journal of Luminescence**, vol**.** 217, p. 116758, 2020. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116758

ZHU, Y.; XIA, T.; ZHANG, Q.; CUI, Y.; YANG, Y.; QIAN, G.A. Eu/Tb mixed lanthanide coordination polymer with rare 2D thick layers: Synthesis, characterization and ratiometric temperature sensing. **Jounal Solid State Chemstry**, vol. 259, p. 98-103, 2018.
DOI: https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.01.009

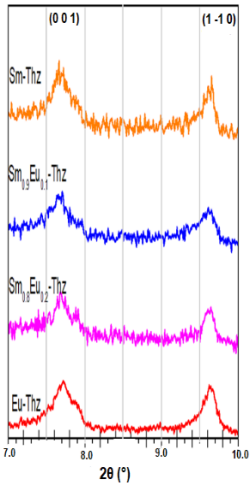
8 APÊNDICE – CARACTERIZAÇÃO COMPLEMENTAR DO SISTEMA Sm_xEu_Y-Thz

Figura A1 - Placa de aquecimento na qual a amostra foi depositada, a fibra usada para enviar o feixe de excitação para a amostra e coletar a intensidade de emissão.



Fonte: (A Autora, 2025)

Figura A2 - Porção expandida dos padrões XRD (intervalo de 9,2 a 10°) para Sm-Thz (laranja), $Sm_{0,9}Eu_{0,1}$-Thz (azul), $Sm_{0,8}Eu_{0,2}$-Thz (rosa) e Eu-Thz (vermelho).



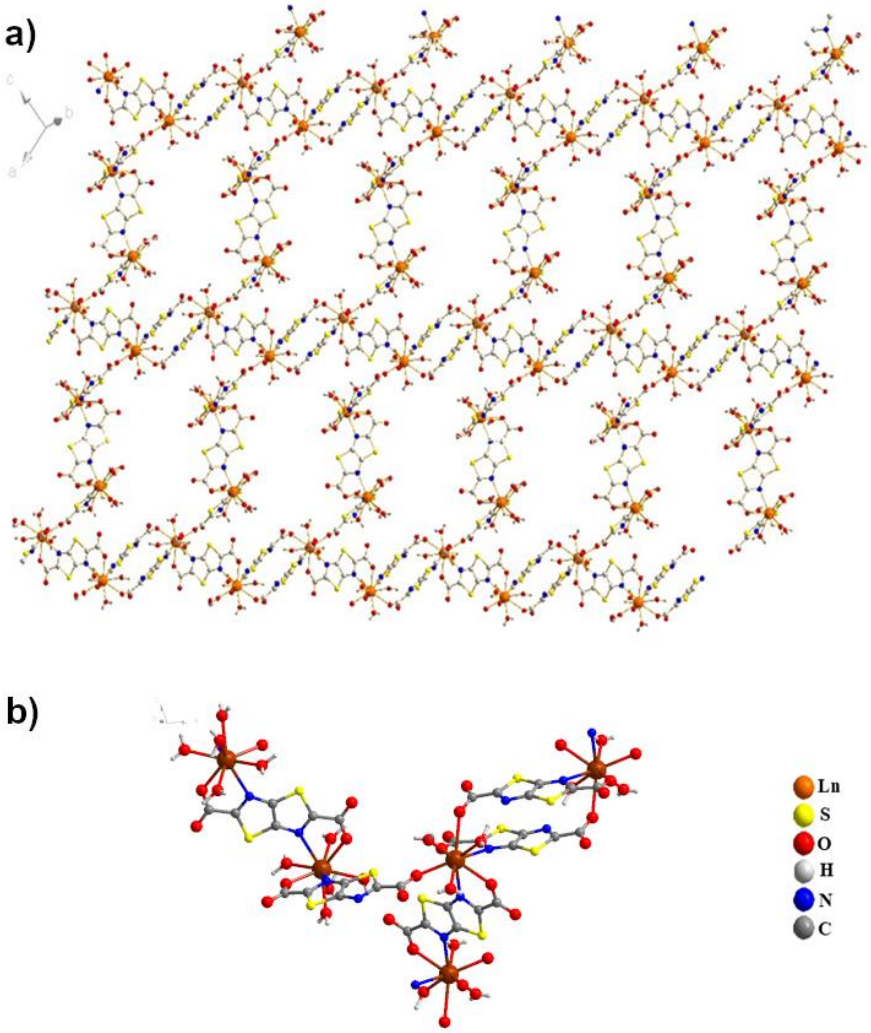
Fonte: (A Autora, 2025)

Tabela A1 - Dados de difração de raios-X de monocristal para o composto Eu-Thz (de R. Clementino et al., J. of Solid State Chemistry, 268, 2018, 94-101).

Composto	**Eu^{3+}**
Fórmula química	$Eu_2C_{18}H_{24}N_6O_{24}S_6$
Massa	1204,71 g/mol
Sistema Cristalino	Triclínico
Temperatura (K)	296(2)
Grupo Espacial	P-1
a (Å)	12,359(3)
b (Å)	12,473(3)
c (Å)	13,332(3)
α(˚)	107,460(10)
β(˚)	110,450(10)
γ(˚)	96,061(10)
Volume ($Å^3$)	1785,48(7)
Z	2
D_c (mg m^{-3})	2,241

Fonta: (A Autora, 2025)

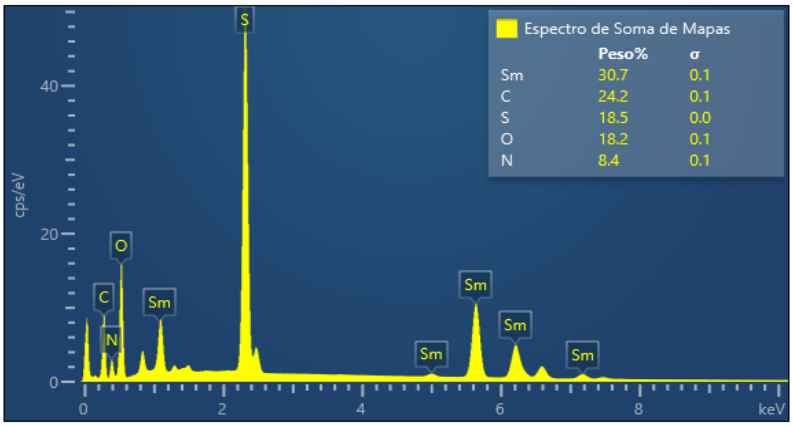
Figura A3 - (a) Vista em perspectiva da célula unitária da estrutura Ln-Thz ao longo da direção [0-11]; (b) Esquema de conectividade dos sítios metálicos cristalográficos e dos ligantes Thz de Ln-Thz. Estruturas montadas a partir de dados cristalográficos relatados em R. Clementino et al., J. of Solid State Chemistry, 268, 2018, 94-101.



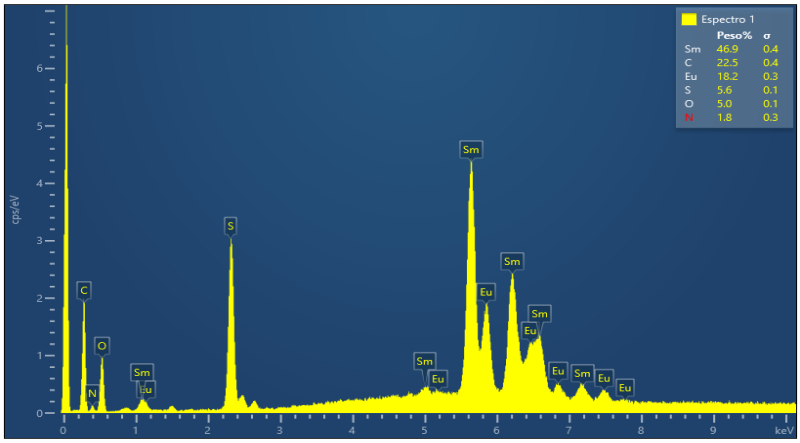
Fonta: (A Autora, 2025)

Figura A4. Análises EDS para (a) Sm-Thz e (b) $Sm_{0.8}Eu_{0.2}$-Thz.

(a)



(b)



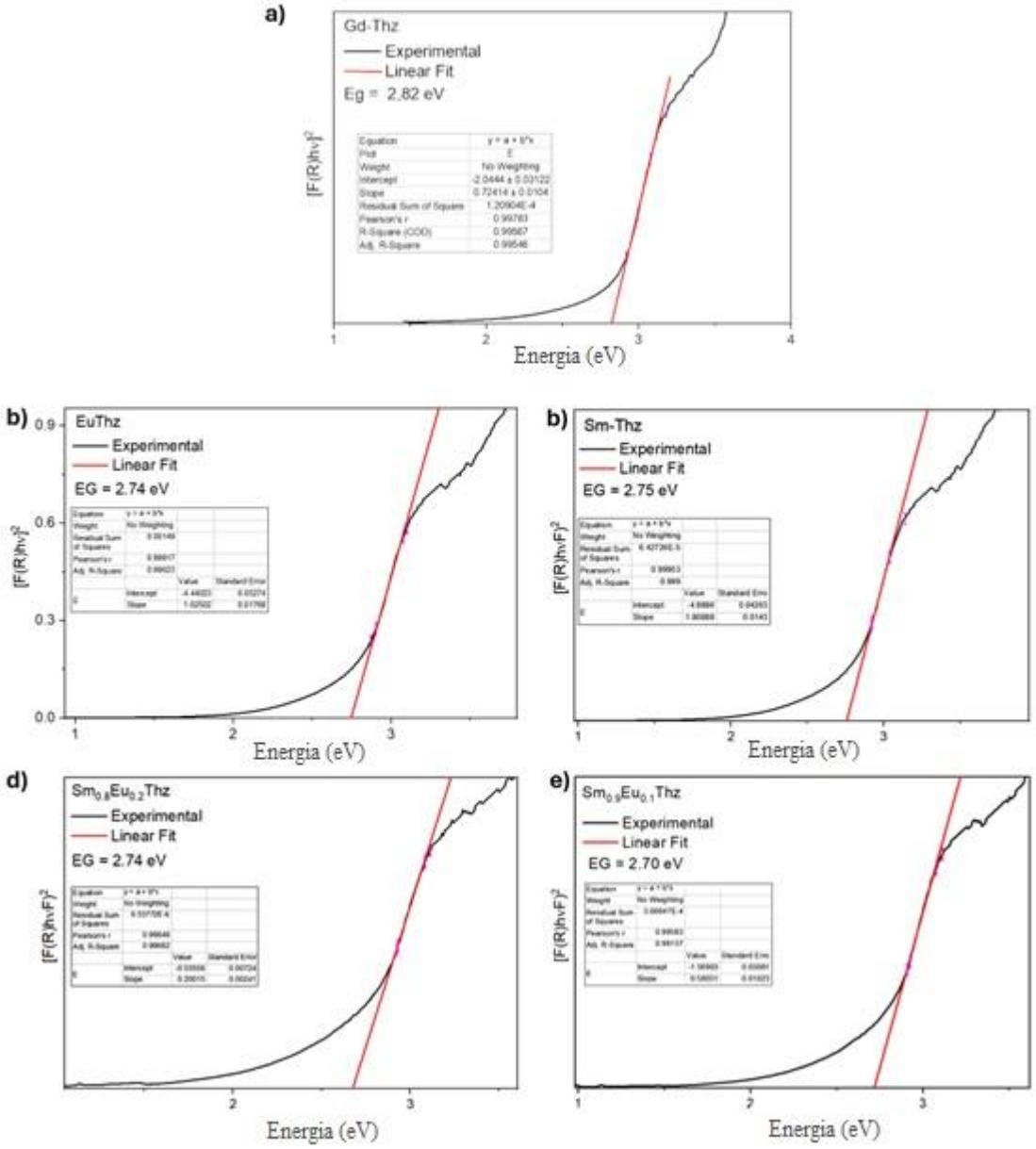
Fonte: (A Autora, 2025)

Tabela A2 - Quantidades relativas de Eu^{3+} e Sm^{3+} nos PCs $Sm_{1-x}Eu_x$-Thz (x = 0,1 e 0,2) estimadas a partir dos resultados de EDS.

	$Sm_{0.8}Eu_{0.2}$Thz	**$Sm_{0.9}Eu_{0.1}$Thz**
% Sm	72	77.8
% Eu	28	22.2

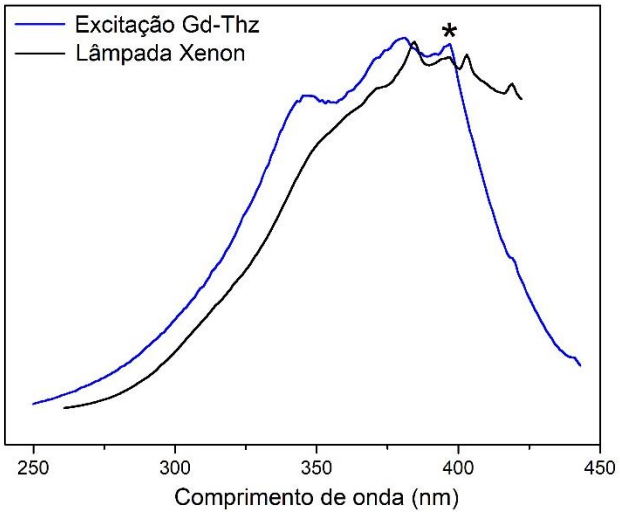
Fonte: (A Autora, 2025)

Figura A5 - Diagrama de Tauc usado para determinar as bandas ópticas diretas do PC Ln-Thz (Ln = Eu, Sm, Gd) a partir dos espectros de reflectância.



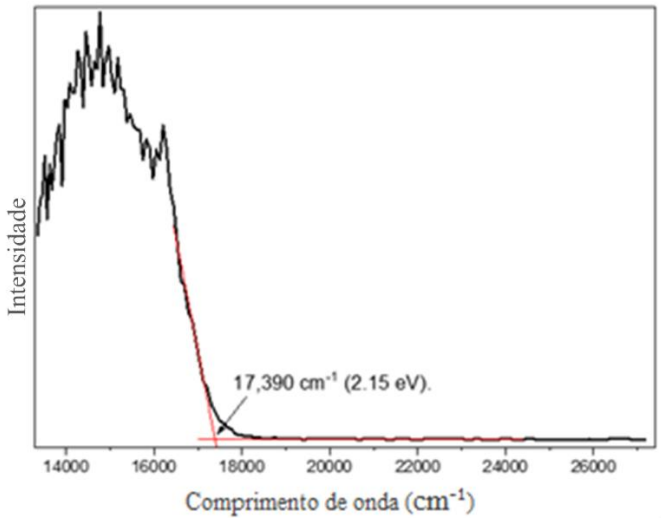
Fonte: (A Autora, 2025)

Figura A6 - Espectros de excitação de Gd-Thz PC (340 nm) e espectro de emissão de lâmpada de xenônio.



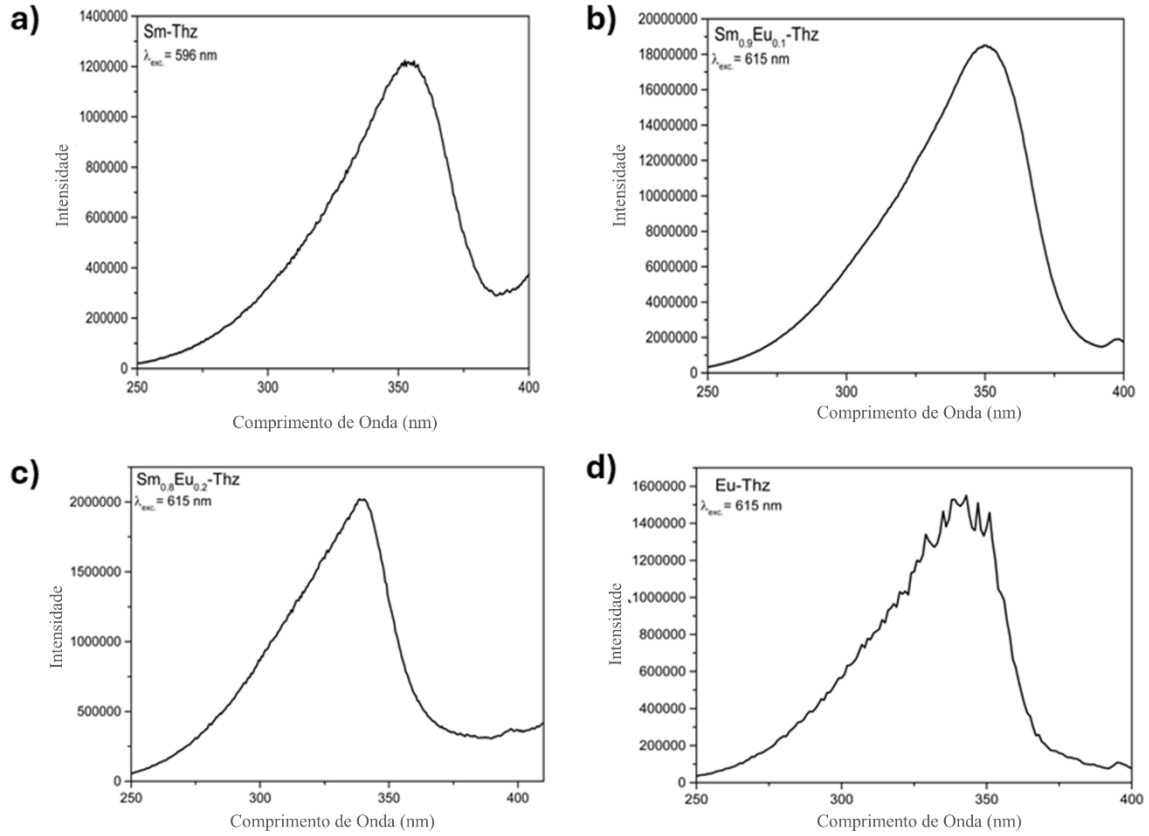
Fonte: (AAutora, 2025)

Figura A7 - Espectro de excitação para Gd-Thz. Linhas vermelhas são usadas para destacar a energia de início.



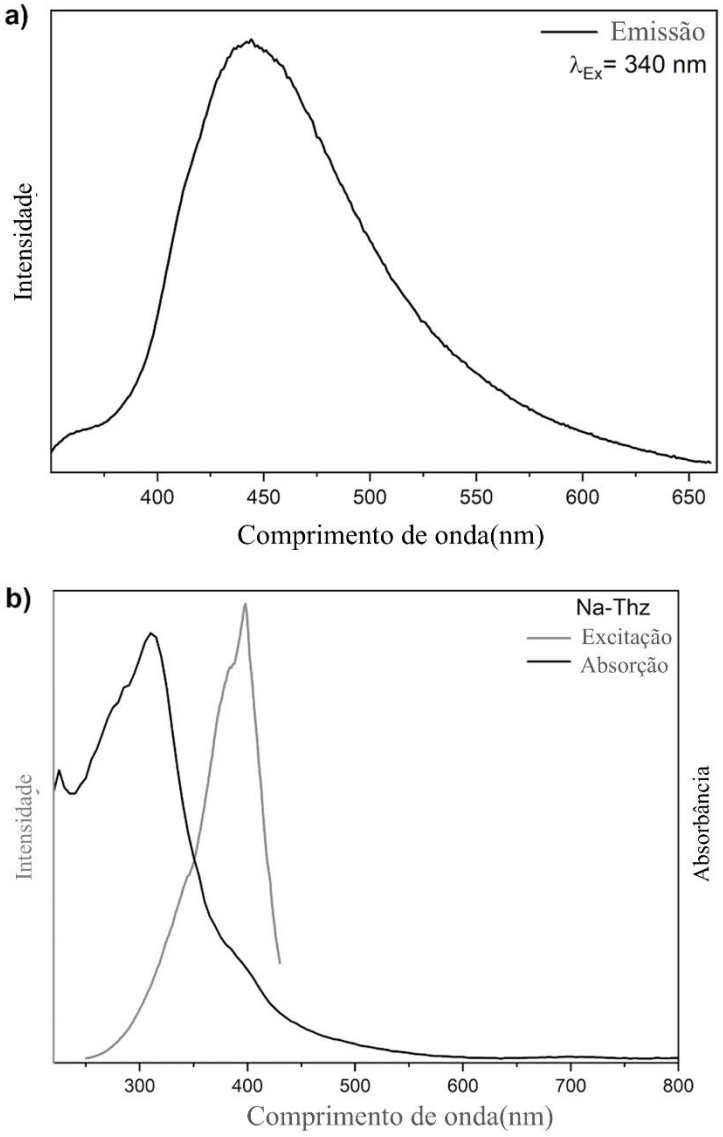
Fonte: (A Autora, 2025)

Figura A8 - Espectros de excitação para (a) Sm-Thz, (b) $Sm_{0,9}Eu_{0,11}$-Thz, (c) $Sm_{0,8}Eu_{0,2}$-Thz e (d) Eu-Thz.



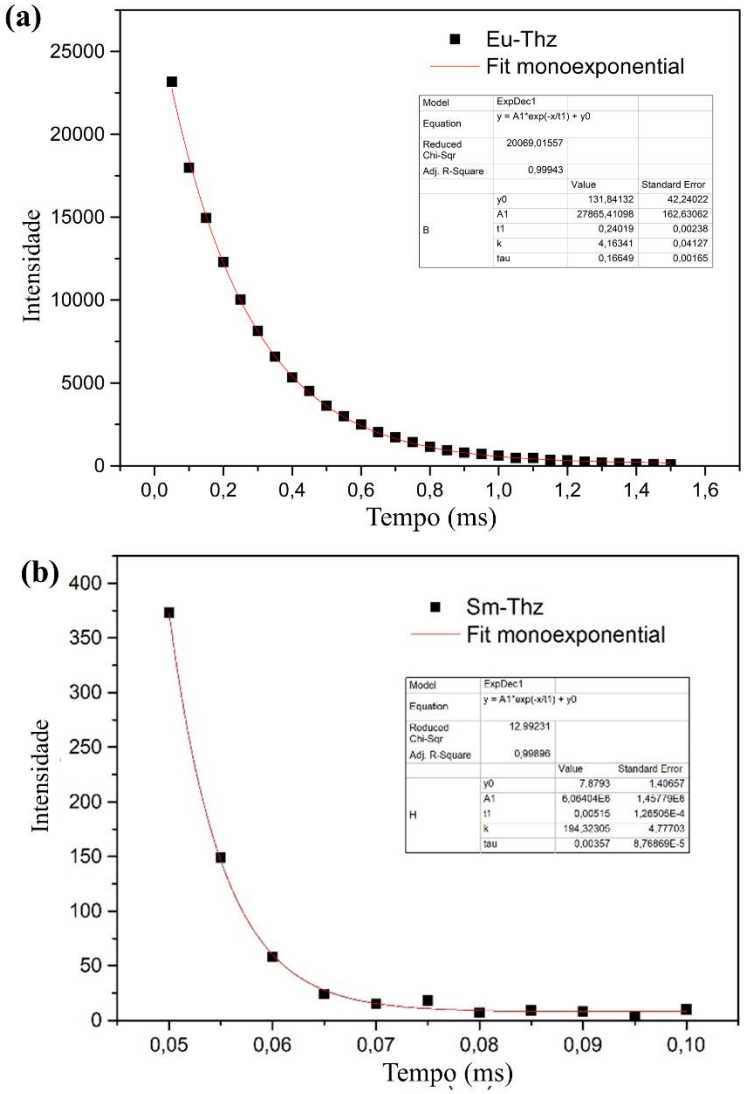
Fonte: (A Autora, 2025)

Figura A9 - Emissão (λEx = 340 nm) (a) e excitação (λEm = 440 nm) e espectros de absorção (b) do sal Na-Thz.



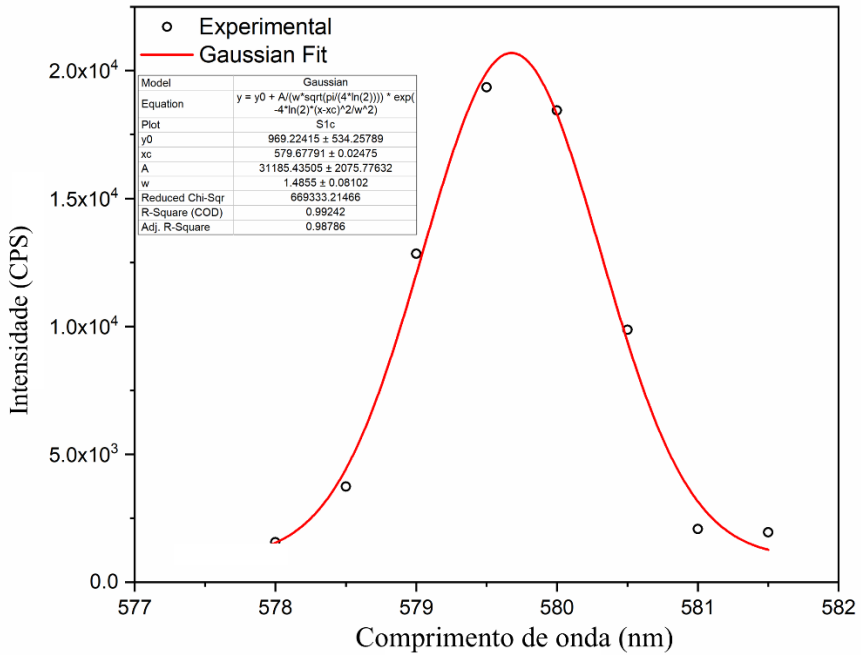
Fonte: (A Autora, 2025)

Figura A10 - Curva de decaimento da luminescência e determinação do tempo de vida (ajuste monoexponencial) para a emissão (a) Eu-Thz e (b) Sm-Thz após excitação a 340 nm.



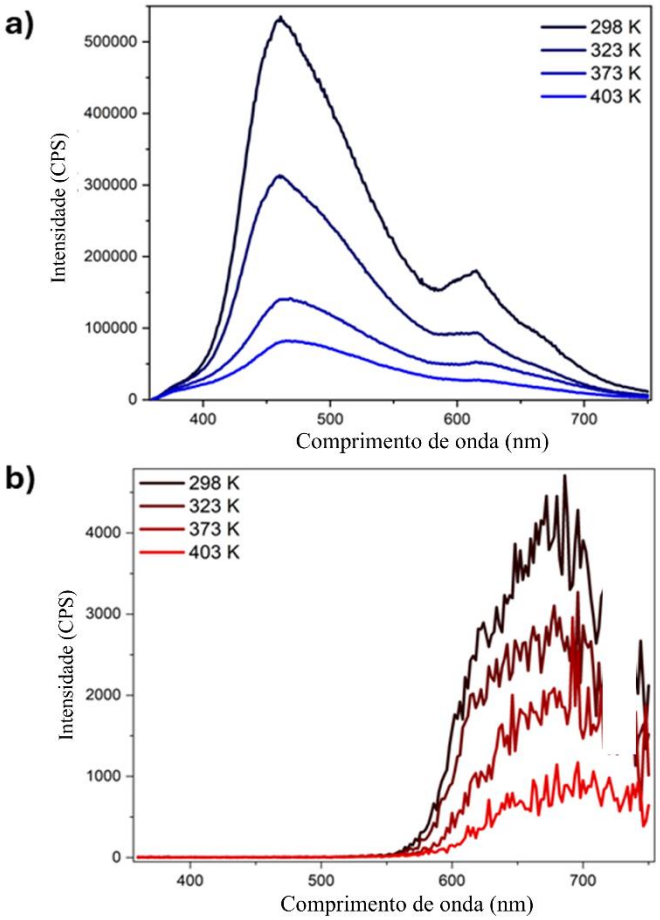
Fonte: (A Autora, 2025)

Figura A11 - Ajuste gaussiano para a banda de emissão $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ do PC Eu-Thz.



Fonte: (A Autora, 2025)

Figura A12- Dependência da temperatura da emissão em estado estacionário (a) e do resolvedor temporal (b) do PC Gd-Thz.



Fonte: (A Autora, 2025)