



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

SARAH EMANUELLE PEREIRA DA SILVA

**COMPLEXOS DE EU(III): TERMÔMETROS PRIMÁRIOS BASEADOS NO
ESPECTRO DE EXCITAÇÃO PARA MEDIÇÕES EM SOLUÇÕES AQUOSAS E
FOTOESTABILIDADE**

Recife, PE

2025

SARAH EMANUELLE PEREIRA DA SILVA

**COMPLEXOS DE EU(III): TERMÔMETROS PRIMÁRIOS BASEADOS NO
ESPECTRO DE EXCITAÇÃO PARA MEDIÇÕES EM SOLUÇÕES AQUOSAS
E FOTOESTABILIDADE**

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

Área de concentração: Materiais Não Metálicos

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Luiz Longo

Orientadora externa: Profa. Dra. Juliana Angeiras Batista da Silva

Coorientadora externa: Profa. Dra. Ivani Malvestiti

Recife, PE

2025

.Catalogação de Publicação na Fonte. UFPE - Biblioteca Central

Silva, Sarah Emanuelle Pereira da.
Complexos de Eu(III): termômetros primários
baseados no espectro de excitação para medições em
soluções aquosas e fotoestabilidade / Sarah Emanuelle
Pereira da Silva. - Recife, 2025.
180f.: il.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de
Pernambuco, Centro de Ciências Exatas e da Natureza,
Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais,
2025.

Orientação: Ricardo Luiz Longo.
Coorientação: Juliana Angeiras Batista da Silva.
Coorientação: Ivani Malvestiti.
Inclui referências e apêndices.

1. Lantanídeos; 2. Complexos; 3. Termometria; 4.
Fotoestabilidade; 5. Síntese; 6. Modelagem

SARAH EMANUELLE PEREIRA DA SILVA

**COMPLEXOS DE EU(III): TERMÔMETROS PRIMÁRIOS BASEADOS NO
ESPECTRO DE EXCITAÇÃO PARA MEDIÇÕES EM SOLUÇÕES AQUOSAS
E FOTOESTABILIDADE**

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

Aprovado em: 22/10/2025

BANCA EXAMINADORA

Profº. Dr. Ricardo Luiz Longo (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Wagner Mendonça Faustino
Universidade Federal da Paraíba

Profº. Dr. Hermi Felinto de Brito
Universidade de São Paulo

Profº. Dr. Severino Alves Júnior (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Profº. Dr. Carlos DS Brites (Examinador Externo)
Universidade de Aveiro

Dedico à minha família.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus pelo dom da vida, saúde e por tantas bênçãos recebidas!

Agradeço aos meus pais por todo cuidado, proteção e apoio.

Agradeço ao meu amado esposo pelos incentivos, carinho, companheirismo, auxílio e compreensão.

Agradeço a professora Juliana Angeiras por toda disponibilidade, paciência, dedicação e amizade durante todo esse tempo, que foram iniciados desde a graduação.

Agradeço ao professor Ricardo Longo por toda orientação e contribuição.

Agradeço a professora Ivani Malvestiti por ter me recebido em seu laboratório e por toda dedicação-paciência neste trabalho.

Agradeço aos companheiros do Laboratório de Metodologia e Síntese e de Química Computacional por toda ajuda e crescimento científico, em especial a Jéssika, Edson, Jéssica Itaiane, Lucas, Viviane e Kelly.

Agradeço a Central Analítica do dQF/UFPE pelas análises realizadas.

Agradeço a CAPES pelo apoio no financiamento deste trabalho.

RESUMO

Complexos com íons lantanídeos têm despertado grande interesse em diversas áreas, especialmente em aplicações luminescentes, termometria, catálise e sensores. A temperatura é uma grandeza fundamental que afeta processos químicos, físicos e biológicos, sendo particularmente relevante em escalas micro- e nanométricas, onde são necessárias medições precisas e não invasivas, como em dispositivos eletrônicos, microrreatores e sistemas biológicos. A fotoluminescência de íons lantanídeos trivalentes, Ln(III) , é especialmente adequada para medições de temperatura devido a características como intensidades de emissão elevadas, bandas estreitas de excitação e emissão, longos tempos de vida e ampla faixa espectral, sendo amplamente empregada em termometria de luminescência raciométrica. No entanto, a perda de luminescência em complexos de Eu(III) sob irradiação UV pode limitar essas aplicações, e os mecanismos de fotodegradação ainda são pouco compreendidos. Neste trabalho, os complexos de Eu(III) com EDTA (ácido etilenodiaminotetracético), Eu-EDTA, e com DPA (ácido dipicolínico), Eu-DPA, foram empregados com sucesso na previsão da temperatura de soluções aquosas na faixa de 15 a 65 °C. Termômetros primários-T baseados nos espectros de excitação de Eu(III) foram desenvolvidos e validados, apresentando equações termométricas do tipo exponencial, com sensibilidades térmicas previsíveis e, em alguns casos, comportamento autorreferencial. Os termômetros Eu-DPA exibiram elevada precisão (MSD: $-0,04\%$, MUD: $0,08\%$) e sensibilidades térmicas entre aproximadamente 1 e $1,8\% \text{ K}^{-1}$, enquanto os termômetros Eu-EDTA apresentaram menor precisão (MSD: $0,1\%$, MSU: $0,6\%$) devido às menores intensidades de emissão associadas à coordenação de moléculas de água. A abordagem de regressão multilinear (MLR) proporcionou nove termômetros com precisão aprimorada (MSD: $-0,01$ a $0,0003\%$ e MUD: $0,06$ a $0,08\%$ para Eu-DPA), particularmente para o sistema Eu-EDTA (MSD: $0,001$ a $0,003\%$ e MSU: $0,21$ a $0,35\%$), bem como um aumento notável de cinco a seis vezes nas sensibilidades térmicas ($\sim 3,2$ a $8,2\% \text{ K}^{-1}$). Esses resultados são promissores para o avanço da termometria de excitação, particularmente em meios biológicos simulados e reais. Para o estudo da fotoestabilidade, foram investigados complexos contendo o íon Eu(III) e ligantes β -dicetonatos, bem como análogos contendo grupos carboxilato e sulfeto/sulfóxido, incluindo complexos inéditos, que foram sintetizados e parcialmente caracterizados. A modelagem computacional no nível PBE1PBE/MWB52/6-31+G(d)(N,O), 6-31G(S,C,H) apresentou boa concordância com os dados experimentais, e cálculos TD-DFT (CAM-B3LYP) indicaram forte tendência luminescente nos sistemas analisados. Entretanto, a contribuição dos primeiros estados excitados dos ligantes não foi suficiente para explicar a elevada fotoestabilidade observada em alguns complexos, indicando a necessidade de investigar fatores adicionais, como a presença de estados de transferência de carga ligante-metal (LMCT).

Palavras-chave: Lantanídeos. Complexos. Termometria. Fotoestabilidade. Síntese. Modelagem computacional.

ABSTRACT

Complexes of lanthanide ions have attracted great interest in several areas, especially in luminescent, thermometric, catalytic and sensor applications. Temperature is a fundamental quantity that affects chemical, physical and biological processes and is particularly relevant at micro- and nanometric scales, where accurate and non-invasive measurements are required, such as in electronic devices, microreactors and biological systems. The photoluminescence of trivalent lanthanide ions, Ln(III), is especially suitable for temperature measurements due to features such as high emission intensities, narrow excitation and emission bands, long emission lifetimes and a wide spectral range, and has been widely employed in ratiometric luminescence thermometry. However, the loss of luminescence of Eu(III) complexes under UV irradiation may limit these applications, and the photodegradation mechanisms are still poorly understood. In this work, Eu(III) complexes with EDTA (ethylenediaminetetraacetic acid), Eu-EDTA, and with DPA (dipicolinic acid), Eu-DPA, were successfully employed to predict the temperature of aqueous solutions in the range of 15 to 65 °C. Primary-T thermometers based on Eu(III) excitation spectra were developed and validated, presenting exponential-type thermometric equations with predictable thermal sensitivities and, in some cases, self-referential behavior. The Eu-DPA thermometers exhibited high accuracy (MSD: -0.04% , MUD: 0.08%) and thermal sensitivities ranging from approximately 1 to $1.8\% \text{ K}^{-1}$, whereas the Eu-EDTA thermometers showed lower accuracy (MSD: 0.1% , MSU: 0.6%) due to reduced emission intensities associated with coordinated water molecules. The multilinear regression (MLR) approach yielded nine thermometers with improved accuracy (MSD: -0.01 to 0.0003% and MUD: 0.06 to 0.08% for Eu-DPA), particularly for the Eu-EDTA system (MSD: 0.001 to 0.003% and MSU: 0.21 to 0.35%), as well as a notable five- to six-fold increase in thermal sensitivities (~ 3.2 to $8.2\% \text{ K}^{-1}$). These results are promising for the advancement of excitation thermometry, particularly in simulated and real biological media. For the photostability study, complexes containing the Eu(III) ion and β -diketonate ligands, as well as analogues containing carboxylate and sulfide/sulfoxide groups, including novel complexes, were investigated, synthesized and partially characterized. Computational modeling at the PBE1PBE/MWB52/6-31+G(d)(N,O), 6-31G(S,C,H) level showed good agreement with the experimental data, and TD-DFT calculations (CAM-B3LYP) indicated a strong luminescent tendency in the analyzed systems. However, the contribution of the first excited ligand states was not sufficient to explain the high photostability observed in some complexes, indicating the need to investigate additional factors, such as the presence of ligand-to-metal charge transfer (LMCT) states.

Key-words: Lanthanides. Complexes. Photostability. Thermometry. Synthesis. Computational modeling.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 –	Função de distribuição radial dos orbitais 4f, 5s e 5p do íon Pr ³⁺	32
Figura 3.2 –	Esquema da sensibilização da luminescência nos íons Ln ³⁺	34
Figura 3.3 –	Esquema dos possíveis mecanismos de transferência de energia em complexos com Ln ³⁺	34
Figura 3.4 –	Modos de coordenação para os íons carboxilatos.....	36
Figura 3.5 –	Ligantes carboxilatos.....	37
Figura 3.6 –	Rede polimérica do [Tb(DPA)(HDPA)].	38
Figura 3.7 –	Fórmula estrutural das β-dicetonas.....	41
Figura 3.8 –	A) Equilíbrio do tautomerismo ceto-enol e B) Anel quelato para coordenação com íons Lantanídeos.....	42
Figura 3.9 –	A) Ligantes ttip e Mettip B) Estrutura cristalográfica do [Eu(Mettip) ₃].....	43
Figura 3.10 –	A) Complexo [Yb(TFPP)(acac)(H ₂ O)] B) Complexo [Yb(TCNPP)(acac)(CH ₃ OH)](CH ₃ COCH ₃).....	44
Figura 3.11 –	A) Estruturas e coordenação dos ligantes TTA e PBO com o íon Eu ₃₊ B) Unidade assimétrica do [Eu(TTA) ₃ (PBO)].....	45
Figura 3.12 –	Estruturas do complexo [Tb(DBM) ₃ (TPTZ)].....	46
Figura 3.13 –	A) Estrutura molecular da unidade assimétrica do complexo Nd (III) e o arranjo unidimensional formado por adição de átomos relacionados à simetria; B) Estrutura molecular da unidade assimétrica do complexo Gd (III) e o arranjo unidimensional formado por adição de átomos relacionados à simetria; C) Estrutura molecular da unidade assimétrica do complexo Tb (III) e ligação de hidrogênio da água coordenada para bpm.....	47

Figura 3.14 –	β -dicetonas utilizadas nesse trabalho: 1-fenilbutano-1,3-diona (1) e ligante 2-benzil-1,3-difenilpropano-1,3-dionato (2).....	48
Figura 4.1 –	A) Vista 3D da estrutura do EGFP. B) Correlação entre a temperatura medida com o termopar (eixo x) e a temperatura calculada a partir da combinação de todos os parâmetros termométricos dos espectros de emissão do EGFP através da MLR (eixo y). As linhas pretas tracejadas são guias visuais correspondentes a $y = x$. C) Sensibilidade térmica relativa e D) Incerteza da temperatura do EGFP usando MLR.....	59
Figura 4.2 –	A) Estrutura cristalina do [Dy(bbpen)Cl]. B) Sensibilidade térmica relativa obtida através da MLR nos intervalos de temperatura de 12–45 K (vermelho), 45–155 K, 155–220 K e 220–330 K (cinza). As áreas sombreadas representam as incertezas correspondentes resultantes da propagação da incerteza nos parâmetros do ajuste ($\pm 2\% \cdot K^{-1}$).....	60
Figura 4.3 –	A) Razão entre a temperatura calculada a partir do sensoriamento multiparamétrico através da MLR e a temperatura medida pelo termopar. B) Sensibilidade térmica relativa e C) Incerteza da temperatura do sensoriamento multiparamétrico através do MLR.....	61
Figura 4.4 –	A) Área ampliada do espectro de emissão do filme de ZnTe; B) Dependência da temperatura da LIR (razão de intensidade de luminescência); evolução da temperatura de C) posição espectral da linha D^0_X ; D) largura de banda da linha espectral D^0_X	62
Figura 4.5 –	Comparação das sensibilidades relativas das termometrias multiparamétrica (MLR, linha preta), cascata multinível (MLC, linha vermelha) e convencional LIR (linha azul).....	64
Figura 4.6 –	Fotografia ilustrativa do equipamento experimental e seus componentes principais usados no ensaio termométrico. As setas vermelhas mostram o caminho do fluido aquecido que entra, e as	

setas azuis indicam a saída do fluido. No detalhe em moldura amarela, é possível ver o compartimento onde a amostra é posicionada no espectrofluorímetro.....	66
Figura 4.7– Espectros de emissão da solução aquosa de Eu-EDTA 50,0 mmol/L excitada em a) 394 e b) 464 nm, para temperaturas variando de 286 a 336 K.....	68
Figura 4.8– Espectros de excitação da solução aquosa de Eu-EDTA 50,0 mmol/L monitorada em a) 613 nm (Eu-EDTA@613) e b) 697 nm (Eu-EDTA@697) para temperaturas variando de 286 a 336 K.....	69
Figura 4.9– Temperatura prevista pelos termômetros primários-T e suas médias (T_{av}) em comparação com a temperatura medida por um termopar: (a) Termômetros 10/01, 21/01 e 21/11 para o Eu-EDTA monitorado a 613 nm (Eu-EDTA@613) e (b) Termômetros 11/01 e 10/01 para o Eu-EDTA monitorado a 697 nm (Eu-EDTA@697).....	72
Figura 4.10– Temperatura prevista pela regressão linear múltipla (MLR) dos parâmetros termométricos em comparação com a temperatura medida por um termopar: (a) MLR1: (0,1)6/01, (0,1)6/11, (0,1)6/21, (0,1)6/22; MLR2: 11/01, 21/01, 21/11 thermometers for Eu-EDTA monitored at 613 nm (Eu-EDTA@613) e (b) MLR3: (0,1)6/01, (0,1)6/11, (0,1)6/10, (0,1)6/00; MLR4: 01/11, 11/00, 01/10; MLR5: (0,1)6/01, (0,1)6/11, 01/11, 10/00 for Eu-EDTA monitored at 697 nm (Eu-EDTA@697). 11/01 e 10/01 para o Eu-EDTA monitorado a 697 nm (Eu-EDTA@697).....	73
Figura 4.11– Espectros de emissão da solução aquosa de Eu-dpa 7,2 mmol/L excitada em a) 394 e b) 464 nm, para temperaturas variando de 286 a 336 K.....	75

- Figura 4.12–** Espectros de excitação da solução aquosa de Eu-DPA 7,2 mmol/L monitorada em a) 614 nm (Eu-DPA@614) e b) 692 nm (Eu-DPA@692) para temperaturas variando de 287 a 337 K.....76
- Figura 4.13–** (a) Gráficos do logaritmo dos parâmetros termométricos, $\ln(\Delta i)$, em função do inverso da temperatura medida com o termopar, $1/T$, para os termômetros **11/01**, **22/01** e **22/11** dos espectros de excitação do Eu-DPA monitorados a 614 nm (**Eu-DPA@614**). As linhas tracejadas representam os ajustes lineares. (b) Dependência dos parâmetros termométricos, Δi , com a temperatura para os termômetros de autorreferência **11/10** e **21/20** (mesmos níveis iniciais), obtidos a partir dos espectros de excitação do Eu-DPA monitorados a 692 nm (**Eu-DPA@692**). As linhas indicam os limites do desvio padrão em relação à média. (c) Sensibilidades relativas experimentais (símbolos) e previstas (linhas tracejadas), $S_{r,i}$, em função do inverso do quadrado da temperatura, para os termômetros **11/01**, **22/11** e **22/01** dos espectros de excitação do Eu-DPA monitorados a 614 nm (**Eu-DPA@614**).....79
- Figura 4.14–** (a) Termômetros 11/01, 22/01 e 22/11 para o Eu-DPA monitorado a 614 nm (Eu-DPA@614). (b) Termômetros 20/01, 20/10 e a média dos termômetros 11/01 e 21/01 para o Eu-DPA monitorado a 692 nm (Eu-DPA@692). As linhas tracejadas em ambos os gráficos representam a reta $y = x$80
- Figura 4.15–** Gráfico da temperatura versus o parâmetro termométrico (Δi) para o termômetro 20/10 obtido dos espectros de excitação Eu-DPA monitorados a 692 nm (Eu-DPA@692). A linha tracejada corresponde ao ajuste à equação do tipo $y = B * (1/\ln(A/x))$83
- Figura 4.16 –** Gráfico do logaritmo do parâmetro termométrico, $\ln(\Delta i)$, com a temperatura recíproca medida com um termopar, $1/T$, para o termômetro 20/10 dos espectros de excitação Eu-DPA

monitorados a 692 nm (Eu-DPA@692). A linha tracejada corresponde ao ajuste linear.....	83
Figura 4.17 – Gráfico da temperatura predita pelo termômetro primário-S 10/20 para o Eu-DPA monitorado em 692 nm versus temperatura medida. A linha tracejada representa a reta $y = x$	84
Figura 4.18 – Temperatura prevista pela regressão linear múltipla (MLR) dos parâmetros termométricos em comparação com a temperatura medida por um termopar: (a) MLR6: 11/01, 22/11, 22/01 termômetros para Eu-DPA monitorado em 614 nm (Eu-DPA@614) e (b) MLR7: 21/01, 10/01, 20/10, 21/10; MLR8: 21/11, 20/01, 20/11, 11/01; and MLR9: 21/11, 20/01, 20/11 termômetros para Eu-DPA monitorado em 692 nm (Eu-DPA@692).....	84
Figura 5.1 – A) Representação esquemática do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{ECIP}]$; B) Espectro de absorção do PS puro, do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{ECIP}]$ puro e do complexo incorporado em membranas nanofibrosas de PS. Inserção: para o $[\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{ECIP}]$ puro.C) Espectro de emissão sob excitação em 350 nm; Inserção: Curva de decaimento da intensidade de emissão da amostra dopada (2,5%wt) e do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{ECIP}$ puro sob excitação em 350 nm.....	89
Figura 5.2 – A) Estrutura química do complexo $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(4,4'\text{-bpy})(\text{EtOH})]$ e B) Material híbrido di-ureasil. C) Empacotamento dos complexos na célula unitária dos complexos $\text{Ln}(\text{btfa})_3(4,4'\text{-bpy})(\text{EtOH})$, em que $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ (I) ou Gd^{3+} (II). Em destaque, estão apresentadas como linhas pontilhadas as interações por ligação de hidrogênio. Átomos de hidrogênio foram omitidos. D) Intensidade integrada de emissão sob excitação em UVA (A), UVB (B) e UVC (C) como função do tempo de exposição para a) d-U(600)-I-AA, b) d-U(600)-I e c) complexo I.....	90
Figura 5.3 – Comparação da Fotoestabilidade entre complexos individuais, $\text{Ln}^{3+}-\beta\text{-dicetonato}$, e complexo dopado, filme PE2T15.....	92

- Figura 5.4 –** (A) Estrutura do ligante H₂L (B) Estrutura do complexo Eu-L-P mostrando a esfera de coordenação do íon Eu³⁺ (átomo de hidrogênio e moléculas de metanol foram omitidos) e o (C) poliedro de coordenação do íon. Espectros de excitação (monitorado em 615 nm) e emissão (monitorado no comprimento de onda do máximo de excitação) dos materiais híbridos (D) e do complexo Eu-L-P isolado (E). (F) Espectro de absorção UV-Vis das amostras sólidas. (G) Intensidade normalizada da transição ⁵D₀ → ⁷F₂ (615 nm) em função do tempo do polímero-Eu-L-P gel, Eu-L-P gel, complexo Eu-L-P isolado sob exposição à radiação UV (347 nm).....93
- Figura 5.5 –** A) Mudanças de intensidade de emissão do complexo Eu(TTA)₄ em diferentes agentes de sililação: APTES=(C₂H₅O)₃Si(CH₂)₃NH₂ → APTES-Si-MCM-41 (a), (C₂H₅O)₃Si(CH₂)₂NH(CH₂)₂NH₂= NSED → NSED-Si-MCM-41 (b), (C₂H₅O)₃Si(CH₂)₃CN=TSBT → TSBT-Si-MCM-41 (c), Si-MCM-41= material poroso de SiO₂. (d). B) Dados de tempo de vida da fotodecomposição dos complexos em Si-MCM-41 e em superfície modificada.....95
- Figura 5.6 –** Diminuição relativa do rendimento quântico sob exposição UV em um solução de acetonitrila em comparação com uma solução em um líquido iônico [HMIM] [Tf₂N] e uma amostra não exposta à radiação UV.....95
- Figura 5.7 –** A) Estrutura do cristal de *trans*-Eu formado pelo efeito combinado do interações de hidrogênio fortes e altamente O–H···N e das interações π - π entre moléculas adjacentes do ligante *trans*-bpete. B) Geometrias moleculares otimizadas do estado fundamental S₀ C) Espectro de absorção UV/vis do btfa (linha preta), *trans*-bpete (linha vermelha) e *trans*-Eu (linha azul). As linhas verticais correspondem às transições calculadas com o método TD-DFT para *trans*-Eu. D) a) Espectro de emissão de um único cristal de *trans*-Eu obtido em 300 K, excitado em 464 nm, e de um conjunto de cristais de *trans*-Eu em 11 K, excitados em (2) 360 e 3) 464 nm.

(b-d) Magnificação das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-2}$, respectivamente, medidas em 11 K e excitadas em (2) 360 e (3) 464 nm. E) Esquema que ilustra a sobreposição entre os estados LMCT (bandas gaussianas vermelhas e azuis), o estado triplexo T_1 (banda gaussiana cinza clara) e os níveis intra- $4f^6$ selecionados (linhas verticais) antes (como preparado) e após irradiação (a 360 nm por 10 min). A área escura (cinza escuro) destaca a sobreposição entre T_1 e estado de menor energia LMCT.....98

Figura 5.8 – A) Representação dos ligantes: β -dicetonato (DBM) e análogo (tpip); B) Estrutura obtida por cristalografia de raios-X do $[\text{Eu(tpip)}_3\text{DMSO}]$. Átomos de hidrogênio omitidos; C) Variações nas intensidades de emissão sob exposição à luz do dia dos complexos indicados na Figura. D) e E) Espectro de ^1H NMR do complexo $[\text{Eu(dbm)}_3\text{Phen}]$ e do $[\text{Eu(tpip)}_3\text{Phen}]$ antes e após irradiação UV.....101

Figura 5.9 – Estrutura química dos complexos A) $[\text{Tb(3Cl-acac)}_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ B) $[\text{Tb(acac)}_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ C) Fotografias dos LEDs: (1) LED UV de referência iluminante. (2) O mesmo LED revestido com uma fina camada de amostra do complexo (antes da iluminação). (3) O LED revestido foi ligado e acende a luz verde brilhante D) Espectros de emissão (300 K), excitados em 350 nm com variação de intensidade integrada da transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_{6-4}$ com o tempo de irradiação E) Espectros de emissão (11 K) de (a) $[\text{Tb(3Cl-acac)}_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e (b) $[\text{Tb(acac)}_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, excitados a 343 e 325 nm, respectivamente. A inserção mostra a ampliação das transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_{2-0}$103

Figura 5.10 – Espectros de emissão do composto Eu(Et-acac) , no estado sólido, excitando em 345 nm. b) valores integrados dos espectros de emissão do composto Eu(Et-acac)104

Figura 5.11 – A) Níveis de energia calculados dos complexos $[\text{Eu(Lion)}_3\text{phen}]$, em que $\text{Lion} = [\text{R1-C(O)-CH-C(O)-R2}-]$, com $\text{R1} = \text{R2} = -\text{CH}_3$ (acac), $\text{R1} = \text{R2} = -\text{CH}_2\text{OCH}_3$ (dyac), $\text{R1} = \text{R2} = -\text{CH}_2\text{NO}_2$ (dnac),

R1 = R2 = -CF ₃ (hfac), R1 = -CF ₃ e R2 = -CH ₃ (tfac), R1 = R2 = -C ₆ H ₅ (dbm), R1 = R2 = -p-C ₆ H ₄ Cl (dcbm), R1 = R2 = -p-C ₆ H ₄ OCH ₃ (dybm). Cada nível apresenta a contribuição dominante das transições envolvendo o ligante iônico (verde), o ligante neutro L' = phen (vermelho) e do íon Eu ³⁺ . B) Níveis de energia calculados dos complexos [Eu(Lion)3phen] em que Lion = [R-Y-CH-Y-R]- com Y = C(O) acac ao dcmb, S(O) e S(O)2 bmxm ao dysm, e P(O) tpmp. Notação: os estados tripletos estão em azul e os singletos em vinho. C) Níveis de energia calculados dos complexos [Eu(Lion)3phen] em que Lion = [R-Y-N-Y-R]- com Y = C(O) acac ao dcmb, S(O) e S(O)2 bmxm ao dysm, e P(O) tpmp. Notação: os estados tripletos estão em azul e os singletos em vinho.....	106
Figura 5.12 – Estrutura cristalográfica do complexo [Eu(acac) ₃ phen]. O íon Eu ³⁺ está representado pela esfera verde clara, os átomos de oxigênio pelas vermelhas, os átomos de nitrogênio pelas azuis, os átomos de carbono pelas cinzas e os de hidrogênio pelas brancas.....	118
Figura 5.13 – Representação dos ligantes β -dicetonatos.....	119
Figura 5.14 – Representação dos ligantes neutros.....	119
Figura 5.15 – Representação dos ligantes derivados de ácidos benzoicos.....	120
Figura 5.16 – Estruturas dos protoligantes investigados nesse trabalho em complexos com íons lantanídeos. A sigla se refere à espécie desprotonada, ou seja,.....	124
Figura 5.17 – A) Estrutura cristalográfica do complexo [Eu(acac) ₃ phen] e B) estrutura cristalográfica do complexo [Eu(acac) ₃ (H ₂ O) ₂]. Representação em bolas e varetas. O íon Eu ³⁺ está representado pela esfera verde clara, os átomos de oxigênio pelas vermelhas, os átomos de nitrogênio pelas azuis, os átomos de carbono pelas cinzas e os de hidrogênio pelas brancas.....	125
Figura 5.18 – Comparação das sobreposições entre a estrutura cristalográfica (WATSON; WILLIAMS; STEMPLE, 1972) e as calculadas com	

o funcional PBE1PBE e o método AM1, respectivamente para o complexo $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{phen})]$, para os complexos completos (A e B) ou apenas o poliedro de coordenação (C e D).....	134	
Figura 5.19 –	Sobreposições entre a estrutura cristalográfica (ILMI et al., 2019) e as calculadas com o funcional PBE1PBE e o método AM1, respectivamente, para o complexo $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, para os complexos completos (A e B) ou apenas o poliedro de coordenação (C e D).....	135
Figura 5.20 –	Estruturas otimizadas no nível de teoria PBE1PBE/MWB52(Eu)/6-31+g(d)(N, O)/6-31g(S, C, H).....	136
Figura 5.21 –	Comparação das estruturas diméricas obtidas com método AM1 e os funcionais PBE1PBE e B3LYP. Distâncias selecionadas em Å	141
Figura 5.22 –	Diagrama de energia dos quatro primeiros estados excitados dos complexos β -dicetonatos e análogo calculados com o método TD-DFT/CAM-B3LYP e do íon Eu^{3+} (Carnall et al., 1977). As cores são apenas para diferenciar os diferentes complexos.....	148
Figura 5.23 –	Diagrama de energia dos quatro primeiros estados excitados dos complexos com ligantes contendo grupo carboxilato e sulfeto ou sulfóxido calculados com o método TD-DFT/CAM-B3LYP e do íon Eu^{3+} (Carnall et al., 1977). As cores são apenas para diferenciar os diferentes complexos.....	148
Figura 5.24 –	Contribuições percentuais do Eu^{3+} (cinza), dos ligantes iônicos (L_{ion}) (azul) e neutro (L_{aux}) (laranja) na formação da parte fundamental (G) e excitada (E) das transições que compõe os estados excitados (primeiros 4 tripletos e primeiro singuleto) dos complexos β -dicetonatos e análogos obtidas a partir dos cálculos com o método TD-DFT/CAM-B3LYP/MWB52/6-31+G(d)(N,O),6-31G(S,C,H) e do íon Eu^{3+} (CARNALL et al., 1977). * Nível de cálculo: CAM-B3LYP/MWB52/6-31+G(N,O,C),6-31G(H).....	151

Figura 5.25– Contribuições percentuais do Eu^{3+} (cinza), dos ligantes iônicos (L_{ion}) (azul) e neutro (L_{aux}) (laranja) na formação da parte fundamental (G) e excitada (E) das transições que compõe os estados excitados (primeiros 4 tripletos e primeiro singuleto) dos complexos com ligantes com grupos carboxilato e sulfeto ou sulfóxido obtidas a partir dos cálculos com o método TD-DFT/CAM-B3LYP/MWB52/6-31+G(d)(N,O),6-31G(S,C,H).153

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 –	Desempenho termométrico do cristal de ZnTe usando diferentes parâmetros de sensoriamento ($T = 50$ K).....	62
Tabela 4.2 –	A) Exatidão (ΔT) e Precisão (δT) das leituras de temperatura de parâmetro único (LIR_1 , LIR_2 e E_{1E}) e multiparamétricas a partir da emissão no infravermelho próximo de $Ca_6BaP_4O_{17}:Mn^{5+}$ (0,75 para% Mn), em média ao longo de toda a faixa de temperatura.....	63
Tabela 4.3 –	Intensidades integradas do espectro de excitação do complexo Eu-EDTA, monitorado a 613 nm, em temperaturas variando de 286 a 336 K.....	70
Tabela 4.4 –	Intensidades integradas do espectro de excitação do complexo Eu-EDTA, monitorado a 697 nm, em temperaturas variando de 286 a 336 K.....	70
Tabela 4.5 –	Valores negativos das declividades e coeficientes de determinação ajustados, R^2 (ajustado), dos ajustes lineares dos gráficos de $\ln(\Delta i)$ versus $1/T$ para o complexo Eu-EDTA monitorado a 613 nm, em temperaturas variando de 287 a 337 K. O ajuste linear excluiu o ponto discrepante correspondente a 296 K.....	71
Tabela 4.6 –	Valores negativos das declividades e coeficientes de determinação ajustados, R^2 (ajustado), dos ajustes lineares dos gráficos de $\ln(\Delta i)$ versus $1/T$ para o complexo Eu-EDTA monitorado a 697 nm, em temperaturas variando de 287 a 337 K. O ajuste linear excluiu o ponto discrepante correspondente a 296 K.....	71
Tabela 4.7 –	Intensidades integradas do espectro de excitação do complexo Eu-DPA, monitorado a 614 nm, em temperaturas variando de 287 a 337 K.....	77
Tabela 4.8 –	Intensidades integradas do espectro de excitação do complexo Eu-DPA, monitorado a 692 nm, em temperaturas variando de 287 a 337 K.....	77
Tabela 4.9 –	Valores negativos das declividades e coeficientes de determinação ajustados, R^2 (ajustado), dos ajustes lineares dos gráficos de $\ln(\Delta i)$	

	versus 1/T para o complexo Eu-DPA monitorado a 614 nm, em temperaturas variando de 287 a 337 K.....	78
Tabela 4.10–	Valores negativos das declividades e coeficientes de determinação ajustados, R^2 (ajustado), dos ajustes lineares dos gráficos de $\ln(\Delta_i)$ versus 1/T para o complexo Eu-DPA monitorado a 692 nm, em temperaturas variando de 287 a 337 K.....	78
Tabela 4.11–	Parâmetros termométricos, Δ_i , dos termômetros de autorreferência 11/10 e 21/20, obtidos para o Eu-DPA monitorado a 614 nm.....	80
Tabela 4.12–	Intensidades integradas do espectro de emissão do complexo Eu-DPA, monitorado em 464 nm, em temperaturas variando de 286 a 334 K.....	81
Tabela 4.13–	Temperatura medida (K), parâmetro termométrico 20/10, temperatura predida (K) e desvio relativo.....	82
Tabela 5.1 –	Distâncias Eu^{3+} –átomo ligante (10^{-10} m) em diferentes complexos obtidas com o funcional PBE1PBE/MWB52/6-31+G(d)(N,O),6-31G(S,C,H) (1) e método AM1/Sparkle (2). As médias e desvios padrão das distâncias Eu-O(L_{ion}), ou seja, distâncias entre o íon e os átomos de oxigênio dos ligantes iônicos (L_{ion}), diretamente coordenados ao íon, também estão registradas.....	128
Tabela 5.2 –	Valores de RMSD (Å) para as estruturas obtidas com o funcional PBE1PBE e o método AM1 em relação às estruturas cristalográficas, (WATSON; WILLIAMS; STEMPLE, 1972) e (ILMI et al., 2019), para os complexos $[\text{Eu}(\text{acac})_3\text{phen}]$ e $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, respectivamente.....	133
Tabela 5.3 –	Distâncias (em 10^{-10} m = Å) entre os átomos de oxigênio com o íon Eu^{3+} nos complexos diméricos e valores da média/desvio padrão. Os métodos 1, 2 e 3 correspondem a AM1/Sparkle, PBE1PBE e B3LYP, respectivamente.....	140
Tabela 5.4 –	Energia dos primeiros estados tripletos (cm^{-1}) para os complexos obtidos com o nível de teoria CAM-B3LYP/MWB52/6-31+G(d)(N,O),6-31G(S,C,H).....	146

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ACAC	Acetilacetonato
AFM	Atomic Force Microscopy
AM1	Austin Model 1
BA	1-benzoilacetona
BDD	2-benzil-1,3-difenil-1,3-propanodiona
BPM	2,2'-bipirimidina
BTFA	4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butanodiona
CCSD(T)	Método de Coupled Cluster com simples, duplas e triplas excitações
DBA	N-benzoilbenzamida
DBM	Dibenzoilmetano
EDD	2-etil-1,3-difenil-1,3-propanodiona
DFT	Density Functional Theory
DMSO	Dimetilsulfóxido
ECIP	1-etil-2-(N-etil-carbazol-il-4-)imidazo[4,5-f]1,10-fenantrolina
ECP's	Potenciais efetivos de caroço
EDTA	Ácido Etilenodiamino Tetra-acético
FB	1-fenil-1,3-butanodiona
FEN	1,10-fenantrolina
GTO	Gaussian Type Function
HF	Hartree-Fock
HFA	1,1,1,5,5,5-hexafluoroacetilacetona
HFC	6,7,7,8,8,8-heptafluoro-2,2-dimetil-1,3,5-hidróxidometíleno cânfora
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LED	Diodo emissor de luz
LMCT	Banda de transferência de carga ligante-metal
Ln	Lantanídeo
Ln ³⁺	Íons Lantanídeos Trivalente
MP2	Møller-Plesset de segunda ordem
MWB	M (múltiplos elétrons) WB (Wood-Boring quasi-relativistic)

NC	Números de coordenação
NTA	4,4,4-trifluoro-1-(2-naftil)-1,3-butanedionato
PBE1PBE	Pure Functional of Perdew, Burke and Ernzerhof
PBO	2-(2-piridil)-1,3-benzoxazol
PBT	2-(2-piridil)-1,3-benzotiazol
PEO	Cadeias de óxido de poli-etileno
PES	Potential Energy Surface
PM3	Paramétrico 3
PM7	Paramétrico 7
PMMA	Polimetilmetacrilato
PS	Poliestireno
PVB	PoliVinil Butiral
PVP	Polivinilpirrolidona
RECPs	Relativistic Effective Core Potentials
RM1	Recife Model 1
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
RMSD	Root Mean Square Deviation
SE	Semiempíricos
STO	Slater Type Orbital
t-bpete	trans-1,2- bis(4-piridil)etileno
TD	Dependente do Tempo
TD-DFT	Time-Dependent Density Functional Theory
TPTZ	2,4,6-tri(2-piridil)-1,3,5-triazina
TTA	Tenoiltrifluoroacetona
UV	Ultravioleta

1.0 INTRODUÇÃO	24
2.0 TESE, HIPÓTESES, TESTES E ESTRATÉGIAS.....	28
3.0 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	31
3.1 CARACTERÍSTICAS DOS ÍONS LANTANÍDEOS	31
3.1.1 Sensibilização da luminescência: efeito antena	33
3.2 CARBOXILATOS E COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO COM ÍONS LANTANÍDEOS: CLASSE DE LIGANTES SELECIONADOS PARA APLICAÇÕES TERMOMÉTRICAS EM SOLUÇÃO AQUOSA	35
3.3 β -DICETONAS E COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO COM ÍONS LANTANÍDEOS: CLASSE DE LIGANTES SELECIONADOS PARA ESTUDO DA FOTODEGRADAÇÃO	41
4.0 TERMOMETRIA.....	49
4.1 ASPECTOS CONCEITUAIS DA TERMOMETRIA POR LUMINESCÊNCIA: PARÂMETROS E ABORDAGENS MULTIVARIADAS	49
4.1.1 Parâmetros Termométricos Baseados nos Espectros de Excitação	53
4.1.2 Parâmetros Multiparâmetros Termométricos – (Regressão Linear Múltipla).....	57
4.2 METODOLOGIA.....	63
4.2.1 Síntese dos compostos de coordenação com o ácido etilenodiaminotetracético sob refluxo e aquecimento	63
4.2.2 Síntese dos compostos de coordenação com o ácido dipicolínico em água fervente ..	64
4.2.3 Preparo das amostras para avaliação das aplicações termométricas em solução	64
4.2.3.1 Espectroscopia de fotoluminescência.....	64
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
4.3.1 Medidas fotoluminescentes	64
4.3.2 Termometria monoparamétrica e regressão linear múltipla para os compostos de coordenação com o ácido etilenodiaminotetracético e ácido dipicolínico.....	66
5.0 FOTOESTABILIDADE.....	85
5.1 FOTOESTABILIDADE EM COMPLEXOS CONTENDO ÍONS LANTANÍDEOS	85
5.2 MODELAGEM COMPUTACIONAL DE COMPLEXOS COM ÍONS LANTANÍDEOS	108
5.2.1 Conjuntos de Funções de Base e ECPs	110
5.2.2 Métodos Semiempíricos.....	112
5.2.3 Teoria do Funcional da Densidade e Método da Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo.....	113
5.3 PROCEDIMENTOS COMPUTACIONAIS.....	116
5.3.1 Procedimentos computacionais para modelagem dos complexos.....	116
5.3.2. Obtenção das estruturas moleculares dos complexos	116
5.3.3. Obtenção dos estados excitados singuleto e triplo	119
5.4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	119
5.4.1 Reagentes e solventes	120

5.4.2 Caracterização	120
5.4.2.1 RMN.....	120
5.4.3 Preparação dos cloretos de lantanídeos	120
5.4.4 Síntese dos ligantes	120
5.4.4.1 Síntese do 2-benzil-1,3-difenilpropano-1,3-diona	120
5.4.5 Síntese dos compostos de coordenação com Európio (III)	121
5.4.5.1 Síntese dos compostos de coordenação com a 2-benzil-1,3-difenilpropano-1,3-diona por via mecanoquímica	121
5.4.5.2 Síntese dos compostos de coordenação com a 1-fenil-1,3-butanodiona sob refluxo e temperatura ambiente	121
5.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	122
5.5.1 Modelagem molecular.....	122
5.5.2 Obtenção da estrutura molecular	123
5.5.3 Cálculos TD-DFT: obtenção dos estados excitados tripletos e singletos e diagramas de energia	143
5.5.4 Análise da contribuição dos ligantes para a formação dos estados excitados.....	149
5.5.5 Síntese do ligante 2-benzil-1,3-difenilpropano-1,3-diona.....	172
5.5.6 Síntese dos compostos de coordenação com a 2-benzil-1,3-difenilpropano-1,3-diona por via mecanoquímica	174
5.5.7 Síntese dos compostos de coordenação com a 1-fenil-1,3-butanodiona sob refluxo e temperatura ambiente	177
6.0 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	156
REFERÊNCIAS	159
APÊNDICE A – PUBLICAÇÃO	172
APÊNDICE B – Sínteses e Análises Fotofísicas dos ligantes para estudo da Fotoestabilidade.....	173

1.0

INTRODUÇÃO

A termometria por luminescência tem se destacado por ser uma técnica crucial para medir a temperatura em micro- e nanoescala, sendo importante em diversas áreas da ciência e tecnologia, pois permite determinar a temperatura de sistemas e materiais de forma não invasiva, com alta sensibilidade e remotamente. Ela se baseia na variação das propriedades ópticas de certos materiais luminescentes (como luminóforos, nanopartículas ou cristais) em resposta à temperatura (BRITES et al., 2013; OKABE et al., 2012; PIÑOL et al., 2015).

A temperatura representa uma característica fundamental presente em todos os sistemas macroscópicos, regulando propriedades e processos físicos, químicos e biológicos ao quantificar a quantidade de energia térmica em um corpo (MARTIN, p. 390, 1906; DRAMIĆANIN, p. 1-16, 2018). Para obter informações precisas e não invasivas sobre a temperatura em escalas micro- e nanométricas, visando compreender diversos aspectos de dispositivos eletrônicos e fotônicos (Brites et al., 2013), os nanotermômetros luminescentes têm sido amplamente explorados. Também há um crescente interesse na nanotermometria abrangendo campos como a compreensão quantitativa das trocas de calor em células e tecidos (Ximendes et al., 2016; Piñol et al., 2020), a transferência de calor (Brites et al., 2013; Bastos et al., 2020) e a melhoria de novos circuitos (Van Swieten et al., 2021), além da aplicação segura da terapia de hipertermia (PIÑOL et al., p. 6822-6832, 2023).

A identificação de novos materiais luminescentes para uso como nanotermômetros é de relevante e tem sido objeto de pesquisa intensiva. Dentre a ampla gama de materiais investigados, destacam-se polímeros (Okabe et al., 2012), corantes orgânicos (Baker, Baker e McCleskey, 2003), proteínas (Savchuk et al., 2019), pontos quânticos (QDs) (Tanimoto et al., 2016) e partículas dopadas com lantanídeos (PIÑOL et al., p. 1-10, 2015).

Embora muitos esforços estejam sendo dedicados ao desenvolvimento de novos materiais e diferentes abordagens para nanotermometria com uma resposta térmica

aprimorada, a maioria deles é insuficiente para áreas que exigem menores incertezas térmicas. Isso se agrava ainda mais quando o foco está em aplicações na biomedicina, cujos desafios também devem incluir a garantia da estabilidade e biocompatibilidade dos sistemas promissores selecionados no ambiente biológico, especialmente em regime de temperatura fisiológica. Poucos sistemas tiveram aspectos práticos investigados para aplicações biológicas. A maioria dos nanotermômetros baseados em terras raras não possui sensibilidade térmica suficiente para aplicações práticas ou não foi testada em meios aquosos, o que é de longe o aspecto mais importante para sua implementação bem-sucedida em aplicações biomédicas.

Novas rotas de análise podem melhorar o desempenho de nanotermômetros sem a necessidade de atualizações adicionais nos sistemas de detecção ou no design dos materiais, conforme proposto por Maturi et al. (2021), que utilizaram regressão linear múltipla (MLR) para obter uma melhoria de dez vezes na sensibilidade térmica relativa de nanotermômetros multiparamétricos em comparação com a abordagem tradicional (nanotermômetros monoparamétricos), alcançando uma resolução de temperatura abaixo de 0,1 grau. A partir desta abordagem, o impacto de diferentes variáveis independentes pode ser avaliado em um único resultado experimental, combinando informações de vários parâmetros termométricos, resultando em uma análise multiparamétrica para obter a temperatura a partir de múltiplos parâmetros termométricos.

Neste trabalho, propomos comprovar a generalidade dessa proposição para um termômetro molecular de composto de coordenação à base de Eu(III) em soluções aquosas que possam ter aplicação na faixa fisiológica de temperatura. Os parâmetros termométricos foram obtidos a partir dos espectros de excitação dos complexos: i) $[\text{Eu}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_x]^{3-}$ e ii) $[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}$, em soluções aquosas, denominados neste trabalho, respectivamente, Eu-EDTA e Eu-DPA.

Além disso, outro aspecto mais amplo, mas de interesse neste trabalho, está associado à fotoestabilidade de compostos lantanídicos, que podem ter impacto em suas aplicações luminescentes, tais como em dispositivos ópticos e termômetros. Mesmo que a fotoluminescência dos íons trivalentes de lantanídeos, Ln(III), seja particularmente apropriada para medições de temperatura, a aplicação prática da termometria luminescente depende da estabilidade das propriedades ópticas dos materiais utilizados. A fotoestabilidade, nesse contexto, torna-se um fator relevante, pois a perda da luminescência dos sistemas (denominada de (foto)degradação na literatura) sob exposição prolongada à radiação pode comprometer a precisão das medições térmicas.

Os complexos de lantanídeos, especialmente aqueles com Eu(III) e contendo ligantes β -dicetonatos, ligantes amplamente utilizados em compostos de coordenação com íons lantanídeos, apresentam susceptibilidade à fotodegradação sob irradiação UV, o que pode levar à redução ou até a supressão da luminescência. Diferentes estratégias têm sido exploradas para minimizar esses efeitos, incluindo a incorporação dos complexos em matrizes híbridas orgânico-inorgânicas, polímeros e filmes finos.

O conhecimento dos fatores que favorecem a fotodegradação é essencial para a proposição de compostos mais eficientes e duradouros. Estudos recentes indicam que a estabilidade térmica e fotoquímica dos complexos luminescentes pode ser melhorada pela escolha adequada dos ligantes e da matriz hospedeira. Além disso, compreender os mecanismos subjacentes à fotodegradação permite a formulação de novos materiais com resistência aprimorada, garantindo a confiabilidade das medições termométricas. Assim, também realizamos estudos para a compreensão da fotoestabilidade, em especial de complexos contendo ligantes β -dicetonatos, visando compreender os processos de degradação óptica que podem comprometer a precisão das medições térmicas. Complexos inéditos, como os formados com o ligante 1-fenil-1,3-butanodiona (fb) e com o ligante 2-benzil-1,3-difenil-1,3-propanodiona (bdd), foram sintetizados e parcialmente caracterizados, o que poderá contribuir para a correlação entre propriedades fotofísicas e dados de modelagem estrutural.

No capítulo 2 estão descritas a tese, as hipóteses, os testes e as estratégias. No capítulo 3 estão descritas as características e propriedades dos íons lantanídeos e seus compostos de coordenação com ligantes carboxilatos, classe de ligantes selecionada para os complexos investigados neste trabalho como termômetros moleculares, e com ligantes β -dicetonatos, para estudos associados à fotodegradação. No capítulo 4, estão descritos os conceitos, definições e abordagens associados à termometria por luminescência, tais como parâmetros termométricos baseados nos espectros de excitação e os multiparâmetros termométricos, obtidos por meio de regressão linear múltipla, como ferramentas analíticas relevantes no desenvolvimento de sistemas termométricos baseados em complexos de lantanídeos. Alguns trabalhos da literatura também são discutidos. Também neste capítulo estão relatados os procedimentos experimentais, análises adotadas e discutidos os resultados obtidos da investigação de termômetros primários baseados no espectro de excitação de soluções aquosas de complexos de Eu(III) e regressão linear múltipla.

No capítulo 5 estão descritos estudos de fotodegradação e mecanismos relatados na literatura, além de procedimentos experimentais para a síntese de compostos, inclusive, dois inéditos, para correlação com dados obtidos da modelagem computacional e dados da literatura. Por isso, neste capítulo, também estão descritos os métodos de estrutura eletrônica utilizados para modelagem computacional, bem como os resultados preliminares deste estudo estão apresentados e discutidos, com ênfase na obtenção das propriedades estruturais, eletrônicas e determinação dos estados excitados dos compostos sintetizados e modelados.

No capítulo 6 estão descritas as conclusões e as perspectivas deste trabalho.

2.0

TESE, HIPÓTESES, TESTES E ESTRATÉGIAS

A principal hipótese desta pesquisa está no uso da regressão linear múltipla (MLR) para obter melhoria no desempenho de termômetros moleculares multiparamétricos, especialmente no aumento da sensibilidade térmica relativa, em comparação com a abordagem tradicional baseada em parâmetros termométricos únicos, justificando o uso desses sistemas como potenciais candidatos para aplicações termométricas em meios aquosos e biologicamente relevantes. Outra hipótese está relacionada ao uso de parâmetros termométricos obtidos a partir de espectros de excitação e associados a termômetros primários para medições de temperatura em meios aquosos e biológicos, permitindo analisar a influência da coordenação e da solvatação no desempenho termométrico, bem como avaliar os ganhos decorrentes da combinação entre termometria por excitação e regressão linear múltipla.

Para testar estas hipóteses, foram investigadas as propriedades fotofísicas de complexos com íons lantanídeos e suas dependências com a temperatura. Deste modo, as seguintes etapas foram cumpridas: i) Os complexos $\text{Na}[\text{Eu}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3]$ e $\text{Na}_3[\text{Eu}(\text{DPA})_3] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ foram selecionados, sintetizados e caracterizados; (ii) os espectros de excitação e emissão em diferentes temperaturas entre 15 e 65 °C foram obtidos; (iii) foram avaliados os desempenhos dos termômetros primários-T, obtidos a partir de vários parâmetros termométricos; (iv) foi aplicada a técnica de regressão linear múltipla para diferentes combinações de parâmetros termométricos, visando a construção de termômetros multiparamétricos com maior sensibilidade e confiabilidade; (v) foram avaliados os desempenhos dos termômetros multiparamétricos propostos em comparação com os monoparamétricos.

Vale ressaltar que ambos os complexos, nomeados aqui de Eu-EDTA e Eu-DPA, respectivamente, são solúveis em água. O ambiente do Eu(III) não possui cromóforos, portanto os espectros de excitação não sofrem interferência das transições dos ligantes. O EDTA é um ligante hexadentado e tetraaniônico amplamente utilizado como agente quelante em sua forma desprotonada. É facilmente acessível e forma complexos com diversos íons metálicos, especialmente complexos estáveis com íons lantanídeos, sendo, portanto, amplamente empregado na química de coordenação. Além disso, o complexo Eu-EDTA é estável e simples de preparar a partir do sal de sódio-EDTA disponível para titulações. Os complexos de EDTA com Eu(III) e Pr(III) se destacam por atuarem como sensores termométricos para a medição de temperatura utilizando ressonância magnética nuclear (BABAILOV, CHUIKOV e KRUPPA, 2016, P. 117–122; BABAILOV, 2008, p. 553–555). O ligante DPA é tridentado e dianiônico, derivado de ácidos dicarboxílicos, e se coordena ao íon lantanídeo por meio dos oxigênios dos grupos carboxilatos e do nitrogênio do anel piridínico. No sistema Eu-DPA, essa coordenação blinda o íon lantanídeo das moléculas do solvente, o que contribui para a redução das taxas de decaimento não-radiativo (Lima, Malta e Alves Júnior, 2005, p. 805–808).

De fato, os espectros de excitação desses sistemas foram obtidos em uma cubeta comum para espectrofluorímetro dentro de um termostato com controle de temperatura e registrados na faixa de temperatura fisiológica de 290 a 340 K. Os parâmetros termométricos foram empregados no termômetro multiparamétrico. Embora as condições experimentais e as características intrínsecas aos sistemas em solução aquosa, a sensibilidade relativa térmica resultante e a incerteza de temperatura foram significativamente melhoradas em relação à abordagem monoparamétrica sem a necessidade do desenvolvimento de novos materiais ou da atualização do sistema de detecção, como demonstrado por Maturi et al. (2021) para a proteína fluorescente verde e nanopartículas de Ag₂S.

Logo, a presente tese consiste na utilização de espectros de excitação de compostos contendo íons lantanídeos, combinados com regressão linear múltipla, para o desenvolvimento de termômetros moleculares multiparamétricos do tipo primário, com sensibilidade térmica aumentada em medições de temperatura em solução aquosa e potencial aplicação na faixa fisiológica de temperatura.

Quanto à fotoestabilidade, este trabalho também buscou determinar os fatores relevantes ao processo de luminescência que possam estar relacionados à fotoestabilidade de complexos com íons lantanídeos e ligantes β -dicetonatos, por meio do uso de métodos

computacionais e experimentais, que expliquem a fotodegradação observada em complexos deste tipo. Para isso, a seguinte estratégia foi adotada: proposição de dois complexos inéditos, a saber, os complexos formados com o ligante 1-fenil-1,3-butanodiona (fb) e com o ligante 2-benzil-1,3-difenil-1,3-propanodiona (bdd), que foram sintetizados e parcialmente caracterizados; e modelagem computacional dos compostos envolvendo ligantes com grupos sulfeto e sulfóxido, ácidos 2-(metiltio)benzoico (2S) e 2-(metilsulfinil)benzoico (2SO), respectivamente, além dos ligantes derivados das β -dicetonas, N-benzoilbenzamida (dba) e 3-etil-2,4-pantanodiona (Et-acac), investigados por Silva (2018); o ligante N-acetilbenzamida (fbN), sintetizado e caracterizado por Lima (2019), o ligante acac, obtido comercialmente e amplamente utilizado na literatura; bem como os ligantes 2-etil-1,3-difenil-1,3-propanodiona (edd), β -dicetonatos 2-benzil-1,3-difenil-1,3-propanodiona (bdd) e 1-fenil-1,3-butanodiona (fb), estes dois últimos propostos e sintetizados neste trabalho; a modelagem computacional incluiu a determinação da estrutura, da energia dos estados eletrônicos excitados singuleto e tripleto mais relevantes para o processo de luminescência dos complexos e a contribuição dos ligantes na composição desses estados. Esses dados foram correlacionados com os dados fotofísicos da literatura.

3.0

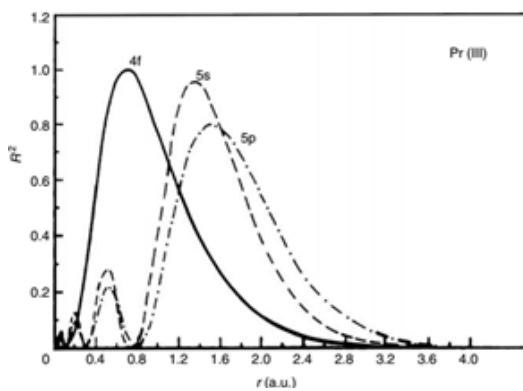
FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 CARACTERÍSTICAS DOS ÍONS LANTANÍDEOS

Os lantanídeos constituem a classe de elementos do bloco f que estão distribuídos no grupo 3 e sexto período da tabela periódica, os quais formam uma série de 15 elementos químicos que vão do lantânio La ($Z = 57$) ao lutécio Lu ($Z = 71$). Por razões históricas, juntamente com os elementos escândio Sc ($Z = 21$) e ítrio Y ($Z = 39$), foram denominados de terras-raras. Os lantanídeos são também conhecidos como elementos de transição interna devido à sua localização entre os elementos do bloco s- e p-, e por possuírem elétrons no subnível 4f.

Nos íons trivalentes, Ln(III) ou Ln^{3+} , a subcama ou orbitais 4f são preenchidos gradualmente à medida que se avança ao longo da série, apresentando configuração eletrônica $[\text{Xe}] 4\text{f}^n$, com $n = 0$ (La), 1 (Ce), ..., 14 (Lu), sendo o número de elétrons da subcamada 4f. Ainda, à medida que a série é percorrida, há uma variação sistemática nos raios atômicos e iônicos dos íons Ln^{3+} , existindo assim, uma diminuição destes, visto que, adicionando-se elétrons aos orbitais 4f, há um aumento da carga nuclear (o número atômico aumenta) e, consequentemente, diminuição do raio. Além disso, devido ao fato dos elétrons 4f estarem blindados pelos subníveis 5s e 5p preenchidos, como mostrado no gráfico da função de distribuição radial versus a distância ao núcleo para o íon Pr^{3+} (Figura 3.1), praticamente não participam da ligação metal-ligante (ligação de caráter predominantemente iônico) e possui propriedades espectroscópicas e magnéticas amplamente independentes do ambiente externo. Este mesmo comportamento também é obtido para os outros íons da série.

Figura 3.1: Função de distribuição radial dos orbitais 4f, 5s e 5p do íon Pr³⁺.



Fonte: (WYBOURNE, 1965).

Apesar da presença dos elétrons 6s² na configuração eletrônica [Xe] 4fⁿ dos átomos, para a maioria dos lantanídeos, o estado de oxidação termodinamicamente mais estável é +III e não +II, como é visto nos metais alcalino-terrosos com configuração semelhante. O estado +2, embora obtido para todos os lantanídeos, é pouco comum, visto que, a dissolução em sistemas aquosos resulta na oxidação rápida para o estado +3 (MOELLER, 1975, p. 4). Alguns compostos sólidos com o estado +4 foram preparados, mas apenas o cério tetrapositivo, Ce⁴⁺, foi suficientemente estável em solução aquosa (ASPREY e CUNNINGHAM, 1960, p. 1-36). A formação do estado de oxidação não depende apenas da configuração eletrônica, mas também pode ser justificado por outros fatores, tais como a energia de ionização, de ligação e reticular (MARTINS e ISOLANI, 2005, p. 1).

Os íons lantanídeos trivalentes por serem altamente carregados são ácidos de Lewis duros e, portanto, tendem a ligar-se preferencialmente às bases duras que possuem átomos doadores como oxigênio e nitrogênio. Os complexos formados com tais íons normalmente apresentam números de coordenação (NC) que podem variar de 6 até 12, no entanto, os números de coordenação mais comuns são 8 e 9. Os NC, assim como a geometria do poliedro de coordenação, são influenciados principalmente pelo tamanho dos ligantes e suas interações, seja pelo número de átomos doadores que podem envolver o metal ou, no caso de ligantes volumosos, estes decidem quantos ligantes podem se ligar ao íon metálico (COTTON, 2012, p. 73).

Essas características possibilitam aos íons lantanídeos a formação de complexos com vários ligantes orgânicos, sejam eles derivados de β -dicetonas, ácidos poliaminopolícarboxílicos (por exemplo, EDTA), (poli)piridinas e calixarenos, que podem atuar como sensibilizadores, ou antenas, devido aos baixos coeficientes de

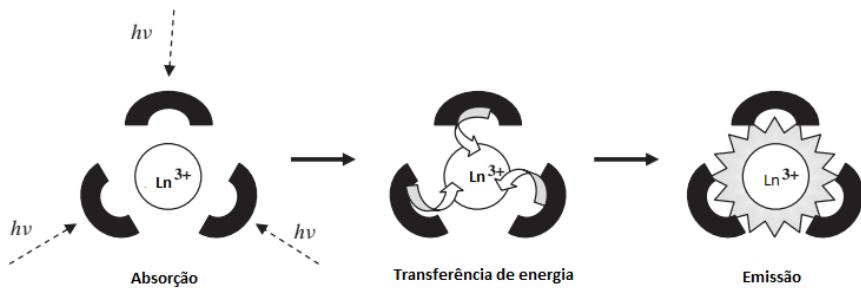
absortividade molar dos íons lantanídeos, menor que $10 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, associados às transições intraconfiguracionais do tipo 4f-4f, que são proibidas pela regra de Laporte (BINNEMANS, 2009, p. 2). Esse efeito será discutido com maiores detalhes na seção 3.1.1.

A maioria dos íons lantanídeos trivalentes mostram luminescência nas regiões do visível, ultravioleta ou infravermelho próximo, sendo a cor emitida associada com o tipo de lantanídeo envolvido. Por exemplo, o Eu^{3+} emite luz vermelha, Tb^{3+} emite verde claro, Sm^{3+} laranja claro e Tm^{3+} emite azul claro, todos na região do visível. Yb^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} e Er^{3+} , emitem luz na região do infravermelho próximo. Outros íons como Pr^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} e Tm^{3+} emitem tanto na região do infravermelho próximo quanto na região do visível. O Ce^{3+} e Gd^{3+} emite na região ultravioleta, mas a luminescência no Gd^{3+} só é observada na ausência de ligantes orgânicos com estados singletos e triplets de mais baixas energias (BINNEMANS, 2009, p. 2). Vale ressaltar que existe uma diferença entre os termos de fluorescência, fosforescência e luminescência. O primeiro termo refere-se a emissão de luz associada à emissão a partir de mesma multiplicidade que o nível fundamental, com tempo de vida na ordem de $10^{-9} - 10^{-7} \text{ s}$, por exemplo, entre estados singletos em ligantes orgânicos comumente utilizados para a formação de compostos de coordenação com íons lantanídeos; o termo fosforescência refere-se à emissão a partir do nível de multiplicidade diferente do nível fundamental, por exemplo, do estado tripleto, T, para o singlet, S, no ligante ou $^5\text{D}_0$ para $^7\text{F}_2$ no Eu^{3+} . O tempo de vida do estado excitado, nesses casos, podem ser da ordem de $10^{-6} - 10^{-3} \text{ s}$. (BINNEMANS, 2009, p. 2; BÜNZLI, 2015, p. 2-13). O termo luminescência refere-se à emissão de radiação a partir de espécies eletronicamente ou vibracionalmente excitadas (IUPAC, 2019, p. 1). Esse termo é utilizado para a emissão de luz apresentada por complexos de íons lantanídeos, que exibem um tempo de vida relativamente longo.

3.1.1 Sensibilização da luminescência: efeito antena

O efeito antena, como é conhecido coloquialmente, ou sensibilização da luminescência (mais adequado), está baseado na absorção de luz por parte dos ligantes orgânicos, devido as suas intensas bandas de absorção (cromóforos), que posteriormente transferem a energia absorvida para o íon lantanídeo, de forma não-radiativa e intramolecular, que pode levar à emissão do íon metálico (BINNEMANS, 2009, p. 2) (Figura 3.2).

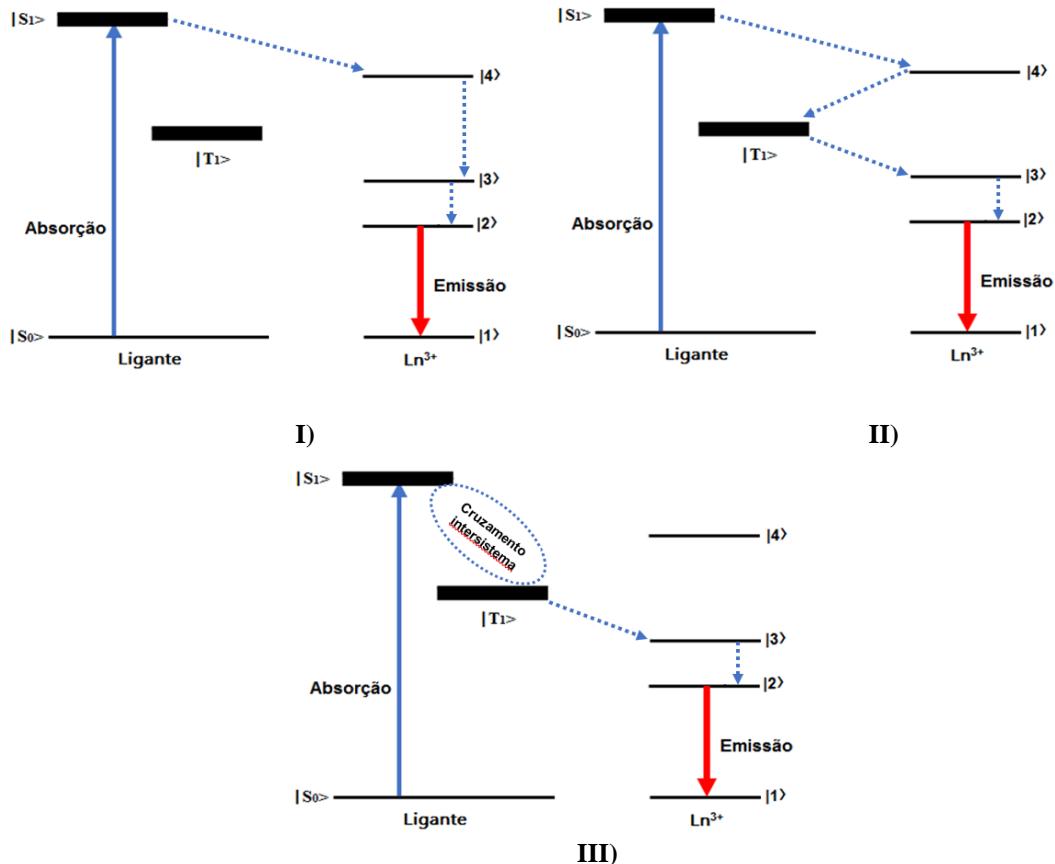
Figura 3.2: Esquema da sensibilização da luminescência nos íons Ln^{3+} .



Fonte: Adaptado de Brito e colaboradores (2010)

Após irradiação com ultravioleta e, consequentemente, absorção pelos ligantes orgânicos, três tipos de mecanismos geralmente são mais considerados, como mostra a Figura 3.3, para explicar o modo de transferência de energia para o íon lantanídeo, brevemente descritos a seguir, quando não há estados LMCT (do inglês *Ligand to Metal Charge Transfer*) relevantes no processo de luminescência (ou mesmo supressão da luminescência).

Figura 3.3: Esquema dos possíveis mecanismos de transferência de energia em complexos com Ln^{3+} .



Fonte: O autor

- I) O estado doador excitado S_1 do ligante transfere energia para o estado excitado 4f de nível mais energético do íon, $|4\rangle$, que, então, decai de forma não radiativa populando o estado $|2\rangle$, seguido, assim, de decaimento radiativo para o estado fundamental.
- II) O estado doador excitado S_1 do ligante transfere energia para o estado excitado 4f de nível mais energético do íon, $|4\rangle$, seguida da retrotransferência de energia para o estado tripleto de menor energia T_1 do ligante, que transfere energia para os estados $|3\rangle$ ou $|2\rangle$ do íon Ln^{3+} que, posteriormente, decaem de forma radiativa para o estado fundamental.
- III) Cruzamento intersistema entre o estado S_1 e T_1 do ligante, por meio de decaimento não-radiativo do estado S_1 para o estado excitado tripleto T_1 que, posteriormente, transfere energia para os estados $|3\rangle$ ou $|2\rangle$ do íon Ln^{3+} , decaindo de forma radiativa para o estado fundamental.

Existem evidências teóricas e experimentais que o modo de transferência de energia entre ligantes orgânicos e íons Eu^{3+} e Tb^{3+} seria preferencialmente via mecanismo III. Diversos tipos de ligantes têm sido usados para coordenação com íons lantanídeos, tais como derivados de ácidos carboxílicos (Xia *et al.*, 2013), derivados de β -dicetonas (Kai *et al.*, 2011; Huang *et al.*, 2011; Nockemann *et al.*, 2002), calixarenos (Sabbatini; Guardigli; Lehn, 1993), criptandos (Sabbatini; Guardigli; Lehn, 1993), podantes (Sabbatini; Guardigli; Lehn, 1993), ligantes macrocíclicos (Pietraszkievicz; Karpiuk; Rout, 2009), entre outros. Entretanto, tais complexos, especialmente com Eu^{3+} , vêm apresentando baixa fotoestabilidade sob irradiação UV, associados a processos de fotodegradação, que serão discutidos no capítulo 5.

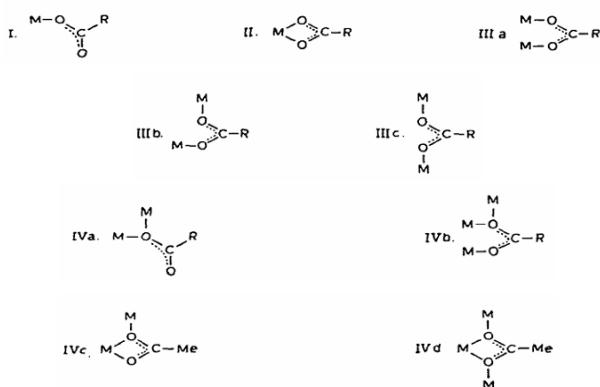
3.2 COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO DE CARBOXILATOS COM ÍONS LANTANÍDEOS: CLASSE DE LIGANTES SELECIONADOS PARA APLICAÇÕES TERMOMÉTRICAS EM SOLUÇÃO AQUOSA

Os ligantes carboxilatos têm sido amplamente utilizados na obtenção de compostos de coordenação envolvendo diversos íons metálicos, entre eles os íons lantanídeos. Esses íons, por serem classificados como ácidos duros, apresentam alta

afinidade pelos carboxilatos, que, por sua vez, são considerados bases duras, de acordo com a teoria ácido-base proposta por Pearson (1968).

Os ânions carboxilatos podem se coordenar aos metais de diferentes formas (Figura 3.4), originando complexos altamente estáveis, podendo atuar como um ligante monodentado (I), coordenando-se através de um único átomo doador; como um quelato (II), formando um anel com o metal; ou ainda como um ligante bidentado em ponte, conectando dois centros metálicos em diferentes orientações, como *syn-syn* (IIIa), *syn-anti* (IIIb) ou *anti-anti* (IIIc). Além disso, pode funcionar como um ligante em ponte através de um único átomo, seja de forma isolada (IVa), associado a outras pontes adicionais (IVb), ou em arranjos mais complexos que combinam quelação e ligação em ponte (DEACON e PHILLIPS, 1980, p. 1-24). Essa elevada estabilidade é atribuída, em grande parte, ao forte caráter iônico das interações entre os íons lantanídeos e esses ligantes. No entanto, a estabilidade desses complexos também pode ser influenciada por outros fatores, como a quantidade e o tipo de átomos doadores envolvidos na coordenação (COSTA, 2014, p. 1-163).

Figura 3.4: Modos de coordenação para os íons carboxilatos.



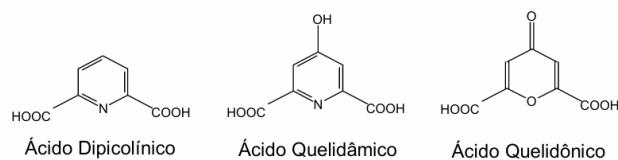
Fonte: Adaptada de Deacon e Phillips, 1980

A quantidade de átomos que um íon metálico consegue coordenar, bem como a geometria resultante do complexo, está relacionada a fatores como o tamanho do raio iônico, a distribuição dos elétrons e o estado de oxidação do metal. Quando se trata dos íons lantanídeos em complexos com ligantes carboxilatos, observa-se que os íons La^{3+} e Ce^{3+} , por apresentarem maiores raios iônicos e poucos elétrons no orbital 4f, tendem a formar complexos com número de coordenação 10. Em contrapartida, íons como Tm^{3+} ,

Yb³⁺ e Lu³⁺, que possuem raios menores e orbitais f mais preenchidos, geralmente originam complexos com número de coordenação 8. Já os demais lantanídeos, Eu³⁺, Gd³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺, Ho³⁺ e Er³⁺, podem formar estruturas com número de coordenação 9, assumindo uma posição intermediária entre esses dois extremos (MARQUES, p. 1-163).

Lima, Malta e Alves Júnior (2005) sintetizaram complexos contendo os íons Eu³⁺, Tb³⁺ e Gd³⁺ com os ligantes ácido dipicolínico, ácido quelidâmico e ácido quelidônico (Figura 3.5), com a finalidade de investigar como os grupos substituintes influenciam a luminescência desses complexos de lantanídeos.

Figura 3.5: Ligantes dicarboxilatos.

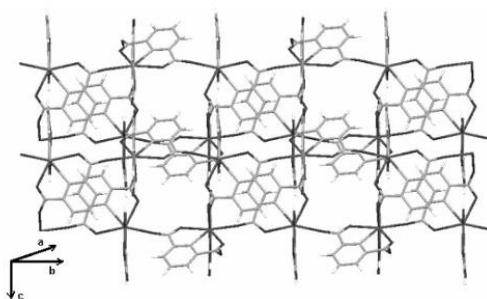


Fonte: Lima, 2003

A intensidade da luminescência dos complexos com Eu³⁺ e Tb³⁺ foi avaliada por meio da medição do rendimento quântico. Já os complexos com Gd³⁺ foram empregados para estimar as energias dos estados tripleto dos respectivos ligantes. Entre os compostos estudados, o complexo de Tb³⁺ com ácido dipicolínico apresentou o maior rendimento quântico, resultado atribuído à diferença energética favorável entre o estado tripleto do ligante e o nível emissor do íon Tb³⁺.

Rodrigues, Brito-Silva e Alves Júnior (2009) descreveram as propriedades estruturais e espectroscópicas dos polímeros de coordenação [Ln(DPA)(HDPA)], em que DPA corresponde ao 2,6-piridindicarboxilato e Ln representa os íons lantanídeos Tb e Gd. A caracterização estrutural mostra que cada íon Ln³⁺ está coordenado a dois ligantes H₂DPA atuando em modo tridentado. Outros dois ligantes H₂DPA formam pontes *syn* com íons Ln³⁺ vizinhos, relacionados por simetria, resultando em uma rede bidimensional (Figura 3.6).

Figura 3.6: Rede polimérica [Tb(DPA)(HDPA)].



Fonte: Rodrigue, Brito-Silva e Alves Júnior, 2009

Do ponto de vista espectroscópico, o composto [Tb(DPA)(HDPA)] apresentou um elevado rendimento quântico de emissão ($\phi \approx 50,0\%$), o que é atribuído à predominância do processo de decaimento radiativo. Além disso, o nível tripleto do ligante encontra-se suficientemente elevado em relação ao nível emissor 5D_4 do íon Tb^{3+} , o que impede a ocorrência de retrotransferência de energia, favorecendo a eficiência da emissão do material.

França (2018) realizou a caracterização estrutural e o estudo fotoluminescente de quinze complexos inéditos contendo os íons Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+} , com o anti-inflamatório não esteroidal ibuprofeno (Ibf) e diferentes ligantes nitrogenados: 2,2'-bipiridina (bpy), 1,10-fenantrolina (phen), 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (4,4'-dmbpy) e 5,5'-dimetil-2,2'-bipiridina (5,5'-dmbpy). Os complexos mononucleares obtidos seguem a fórmula geral $[Ln(Ibf)_3(H_2O)_2]$ (1–3), em que $Ln = Eu^{3+}$ (1), Gd^{3+} (2) e Tb^{3+} (3). Já os complexos binucleares apresentam as seguintes fórmulas gerais: $[Ln_2(Ibf)_6(bpy)_2]$ (4–6), $[Ln_2(Ibf)_6(phen)_2]$ (7–9), $[Ln_2(Ibf)_6(4,4'-dmbpy)_2]$ (10–12) e $[Ln_2(Ibf)_6(5,5'-dmbpy)_2]$ (13–15), com $Ln = Eu^{3+}$, Gd^{3+} ou Tb^{3+} em cada série.

Os estudos de fotoluminescência evidenciaram um eficiente processo de transferência de energia do ligante para o íon Ln^{3+} , especialmente nos complexos binucleares. A partir de cálculos teóricos de taxas de transferência de energia intramolecular, utilizando o modelo RM1, observou-se que essa transferência ocorre predominantemente do estado triplete (T_1) de menor energia para os níveis eletrônicos 5D_1 e 5D_0 do Eu^{3+} . A substituição das moléculas de água coordenadas no complexo mononuclear 1, pelos ligantes nitrogenados bpy, phen, 4,4'-dmbpy e 5,5'-dmbpy, resultou na formação dos complexos binucleares 4–15, que apresentaram eficiências

quânticas (η) aproximadamente três vezes maiores nos complexos 4–6 e até quatro vezes maiores nos complexos 7–15.

Assim, os complexos binucleares desenvolvidos mostram-se promissores como materiais para aplicações em dispositivos fotoluminescentes e como biomarcadores eficientes.

Segundo Costa (2014), foram desenvolvidas novas estruturas híbridas a partir de complexos de EDTA com íons de lantanídeos (Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+}), os quais foram firmemente ligados às superfícies de matrizes de quitosana de baixo (QPB) e médio (QPM) pesos moleculares, previamente tratadas com epicloridrina (EPH). Os materiais resultantes contendo os lantanídeos apresentaram forte luminescência. A análise dos espectros de emissão dos sistemas com Eu^{3+} e Tb^{3+} revelou transições eletrônicas intraconfigucionais do tipo $4f^n$, correspondentes a $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ e $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$ (com J variando de 0 a 6). Observou-se também a presença de bandas largas atribuídas à matriz polimérica, cuja intensidade foi consideravelmente reduzida nos materiais com ligantes dicetonatos, evidenciando um efeito antena mais eficaz. Os valores dos parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 dos complexos de Eu^{3+} ancorados mostraram pouca diferença após a substituição das moléculas de água por ligantes dicetonatos, indicando que o EDTA continua sendo o principal responsável pelas características químicas ao redor do íon metálico. Em contraste, a taxa de decaimento radiativo (A_{rad}) dos sistemas contendo dicetonatos foi mais elevada do que nos sistemas contendo apenas água, enquanto a taxa de decaimento não radiativo (A_{hrad}) apresentou redução. Esse comportamento favoreceu o aumento da eficiência quântica de emissão (η).

Assim, os resultados confirmam que superfícies de biopolímeros funcionalizadas com complexos de lantanídeos formados a partir desta classe de ligantes têm elevado potencial para aplicação em dispositivos moleculares de conversão de luz (DMCL) e, portanto, pode ter suas aplicabilidades em termometria avaliadas.

Com relação aos complexos em solução aquosa, selecionados para este trabalho, as estruturas dos complexos Ln(III) -EDTA em água foram investigadas e caracterizadas por diversas técnicas experimentais e computacionais (JANICKI e MONDRY, p. 1-8, 2015; GEIER e JØRGENSEN, p. 1-3, 1971; TERNOVAYA, et al., 1986, p. 1-11; GRAEPPPI et al., 1985, p. 1-16; LATVA, KANKARE e HAAPAKKA, p. 1-16, 2016; BABAILOV, CHUIKOV e KRUPPA, 2016, P. 117–122). Para soluções aquosas equimolares de Eu(III) e EDTA (por exemplo, a forma salina $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$), em pH superior a 1,5, formam-se complexos $[\text{Eu(EDTA)(H}_2\text{O})_x]^-$ (aq) (LATVA, KANKARE e

HAAPAKKA, p. 1-16, 2016). O número de moléculas de água coordenadas, x, depende do tamanho do íon lantanídeo e, para soluções aquosas de Eu-EDTA, foi proposto um equilíbrio entre os números de coordenação 8 (x = 2) e 9 (x = 3), a saber, $[\text{Eu}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_2]^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Eu}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3]^-$ (GEIER e JØRGENSEN, p. 1-3, 1971). Inicialmente, baseou-se na observação de dois picos, separados por 14 cm^{-1} , no espectro de absorção de alta resolução de soluções aquosas de Eu(III)-EDTA associadas à transição não-degenerada $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_0$ (GEIER e JØRGENSEN, p. 1-3, 1971; TERNOVAYA, et al., 1986, p. 1-11). Esta proposta foi corroborada por outros resultados experimentais, como medições fotofísicas (tempos de vida de emissão, espectros de excitação e emissão) (BRYDEN e REILLEY, p. 610–615, 1982) e RMN (GRAEPPPI et al., 1985, p. 1-16; BABAIOV, CHUIKOV e KRUPPA, 2016, P. 117–122). Outra característica estrutural dos complexos $[\text{Ln}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_x]^-$ em solução é a mudança conformacional do anel quelato de cinco membros N–Ln–N (GRAEPPPI et al., 1985, p. 1-16; LATVA, KANKARE e HAAPAKKA, p. 1-16, 2016; BABAIOV, CHUIKOV e KRUPPA, 2016, p. 117–122; ZAPOLOTSKY e BABAIOV, p. 1831–1837, 2022; GENNARO, MIRTI e CASALINO, 1983, 13–18). Essa fluxionalidade estrutural pode ser descrita como uma interconversão dos confôrmeros Δ - λ_E - $\delta\delta\delta$ e Δ - δ_E - $\delta\delta\delta$ envolvendo o anel formado pela parte etilenodiamina, com uma energia de ativação de Gibbs variando de aproximadamente 50 a 65 kJ/mol ao longo da série dos lantanídeos (BABAIOV, CHUIKOV e KRUPPA, 2016, p. 117–122; BABAIOV, 1-4, 2017).

Por outro lado, os possíveis complexos de Eu-DPA em água, nomeadamente $[\text{Eu}(\text{DPA})_n(\text{H}_2\text{O})_{9-3n}]^{(3-2n)}$, com n variando de 0 a 3, são bem estabelecidos pela estequiometria Eu:DPA (BINNEMANS, HERCK e GÖRLLER-WALRAND, p. 297–302, 1997), que apresentam diferentes simetrias e padrões discerníveis no espectro de emissão (BINNEMANS, 2009, p. 2, WERTS, JUKESA, e VERHOEVEN p. 1542–1548, 2002). Em pH superior a 6 e para estequiometria Eu:DPA 1:3, a complexação é completa, e a única espécie relevante é o complexo $[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}(\text{aq})$, com simetria D_3 aproximada (BINNEMANS, 2009, p. 2; BINNEMANS, HERCK e GÖRLLER-WALRAND, p. 297–302, 1997). Esta observação pode ser racionalizada pelo aumento significativo das constantes de estabilidade para complexos Eu-DPA, nomeadamente, $\log\beta_1 = 8,9$, $\log\beta_2 = 15,6$ e $\log\beta_3 = 21,6$ em 25°C (HEATHMAN e NASH, p. 2029–2037, 2012). Portanto, infere-se que apenas o complexo $[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}(\text{aq})$ é relevante para as propriedades fotofísicas da solução, que deve ser bastante distinta da solução com $[\text{Eu}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_x]^-$ (aq), pois $[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}(\text{aq})$ não contém água coordenada. Na

literatura consta que os complexos $[\text{Ln}(\text{DPA})_3]^{3-}(\text{aq})$ podem se ligar especificamente a sítios de uma ampla gama de proteínas por meio de interações não covalentes (SU, LIANG, LOSCHA E. OTTING, 10352–10353, 2009). Essa característica interessante tem sido usada para marcar proteínas com espécies paramagnéticas $[\text{Ln}(\text{DPA})_3]^{3-}$ e para aprimorar a análise estrutural de proteínas (SU et al., 2008, 10486–10487; YAGI et al., 2010, 143–153; MIAO et al., 2022, 9571–9642).

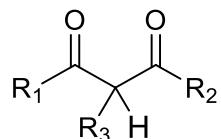
Para termometria em sistemas biológicos, essa ligação específica pode ser explorada no mapeamento de temperatura em escala molecular por termômetros de marcação.

Conforme já destacado no capítulo 2, os complexos formados a partir dos ligantes EDTA e DPA selecionados são adequados à proposta deste trabalho.

3.2 COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO DE β -DICETONADOS COM ÍONS LANTANÍDEOS: CLASSE DE LIGANTES SELECIONADOS PARA ESTUDO DA FOTODEGRADAÇÃO

Ligantes β -dicetonatos são uma importante classe de ligantes orgânicos para a síntese de compostos lantanídicos. Esses ligantes são derivados de compostos denominados β -dicetonas ou 1,3-dicetonas, classe de compostos com fórmula geral $\text{R}_1\text{C}(\text{O})\text{CHR}_3\text{C}(\text{O})\text{R}_2$ (Figura 3.7) por meio da desprotonação do carbono α , o carbono entre os dois grupos carbonilas. Frequentemente os grupos R_1 e R_2 podem referir-se a grupos alquilas, aromáticos e heteroaromáticos, e o grupo R_3 ao hidrogênio (Binnemans, 2005, p. 113) ou mesmo aos halogênios (NOLASCO *et al.*, 2014, p. 1-16).

Figura 3.7: Fórmula estrutural das β -dicetonas.



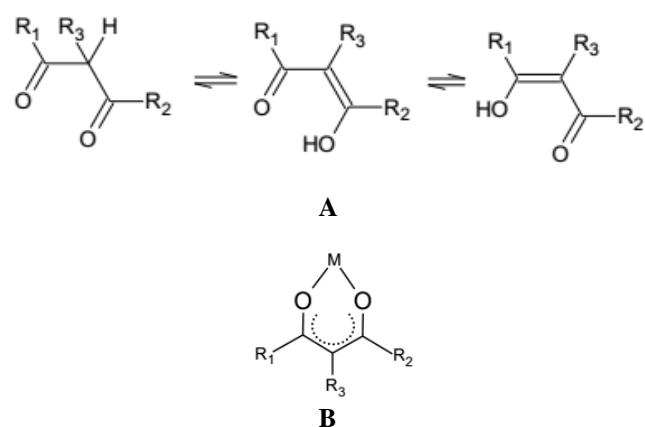
Fonte: O autor.

A escolha dos substituintes, tal como R₁ e R₂, pode influenciar nas propriedades dos complexos, por exemplo, cadeias alquil ramificadas, como o grupo *terc*-butil pode

aumentar a volatilidade e solubilidade em solventes orgânicos. As β -dicetonas com substituintes aromáticos têm uma absorção de luz mais intensa quando comparadas às β -dicetonas com apenas substituintes alifáticos. Os substituintes também podem influenciar nas posições dos níveis de energia do ligante (BINNEMANS, 2005, p. 118).

Geralmente as β -dicetonas apresentam tautomerismo de equilíbrio ceto-enol (Figura 3.8.A), ou seja, equilíbrio químico entre a forma ceto (cetona RCOR') e enol (RCOHR'). O próton no carbono α pode ser facilmente abstraído em uma faixa de pH apropriada para formar o ânion β -dicetonato. Por exemplo, as β -dicetonas mais simples, que possuem o grupo metileno, têm valor de $\text{p}K_a$ próximo de 8,9. Em condições adequadas, como mostra a Figura 3.8.B, o ânion β -dicetonato pode atuar como um ligante bidentado mononegativo de O-O' para coordenar fortemente a um íon lantanídeo e formar complexos estáveis. (WANG, 2010, p. 249).

Figura 3.8: A) Equilíbrio do tautomerismo ceto-enol e B) Anel de seis membros para coordenação com íons Lantanídeos



Fonte: Engelmann, 2012.

Desde que os ligantes β -dicetonatos foram reconhecidos como bons sensibilizadores, por possuírem alta absorvidade molar e estado de energia triplex (T), geralmente, acima do nível de energia emissor de alguns íons lantanídeos trivalentes, proporcionando eficiente transferência de energia do β -dicetonato para o cátion Ln^{3+} , esses ligantes têm despertado bastante interesse para formação de complexos devido a suas amplas aplicações (WANG, 2012, p. 249).

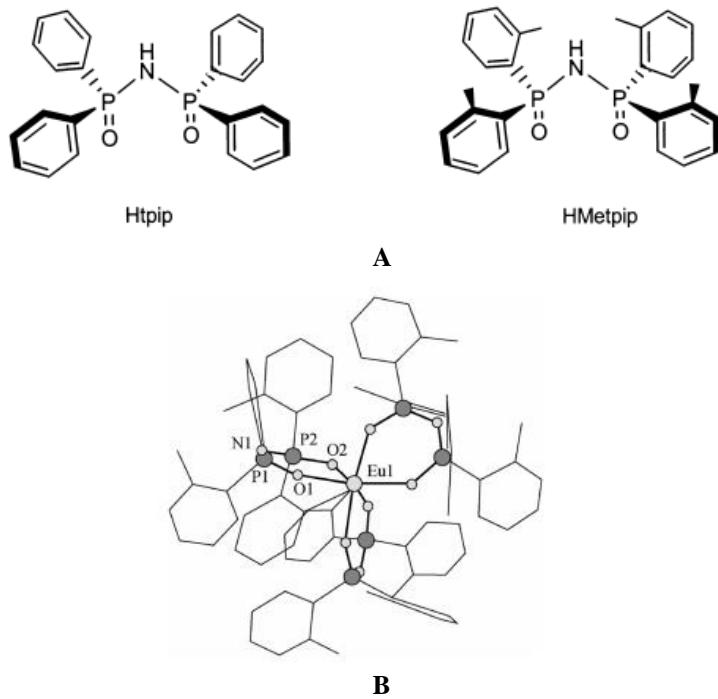
O número de coordenação de complexos envolvendo ligantes do tipo β -dicetonatos e íons lantanídeos geralmente podem variar entre 6 e 10, dependendo estritamente dos raios iônicos dos íons lantanídeos, das β -dicetonas que estão

coordenadas a esses íons, do meio reacional e de condições de temperatura. Os íons lantanídeos têm grandes raios iônicos e são tipicamente ácidos de Lewis duros, a ligação em seus complexos é, portanto, de caráter predominantemente eletrostático e não direcional. Como resultado, as geometrias de coordenação geralmente são irregulares e governadas por fatores estéricos (WANG, 2010, p. 253).

Estruturas hexacoordenadas de complexos luminescentes envolvendo os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} , geralmente contêm ligantes volumosos coordenados, tais como ttip e Metpip (Figura 3.9A). Por exemplo, foram sintetizados os complexos $[\text{Ln}(\text{ttip})_3]$ e $[\text{Ln}(\text{Metpip})_3]$, em que ttip= tetrafenilimidodifosfinato e Metpip= ácido N-(P,P-di-2-metilfenilfosfinoil)-P,P-di-2-metilfenil-fosfinimidico (MAGENNIS; PARSONS; PIKRAMENOU, 2002, p. 1-11).

As estruturas cristalográficas dos complexos obtidos com os ligantes ttip e Metpip com o íon Eu^{3+} mostraram que três ligantes aniónicos, ttip ou Metpip, adotam um modo de coordenação bidentado ao íon lantanídeo para produzir um íon metálico hexacoordenado, pois não existem moléculas de solventes coordenadas (Figura 3.9B).

Figura 3.9: A) Ligantes ttip e Metpip B) Estrutura cristalográfica do $[\text{Eu}(\text{Metpip})_3]$.

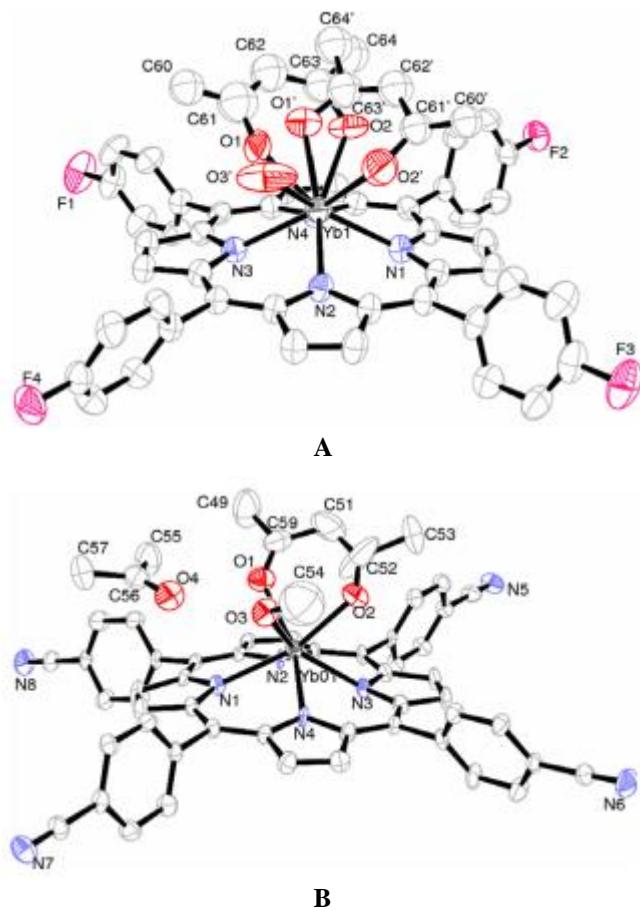


Fonte: (MAGENNIS; PARSONS; PIKRAMENOU, 2002)

He e colaboradores (2008) caracterizaram estruturas cristalográficas de complexos contendo ligantes porfirinato e β -dicetonatos com íon de itérbio,

[Yb(TFPP)(acac)(H₂O)] e [Yb(TCNPP)(acac)(CH₃OH)](CH₃COCH₃), Figura 3.10A e 3.10B, respectivamente, em que H₂TFPP= 5,10,15,20-tetra(4-fluorofenil)porfirina e H₂TCNPP= 5,10,15,20-tetra(4-cianofenil)porfirina. Os resultados de difração de raios-X revelaram um centro metálico de itérbio heptacoordenado em que há a presença de apenas uma molécula de solvente coordenada, água ou metanol.

Figura 3.10: A) Complexo [Yb(TFPP)(acac)(H₂O)]. B) Complexo [Yb(TCNPP)(acac)(CH₃OH)](CH₃COCH₃).



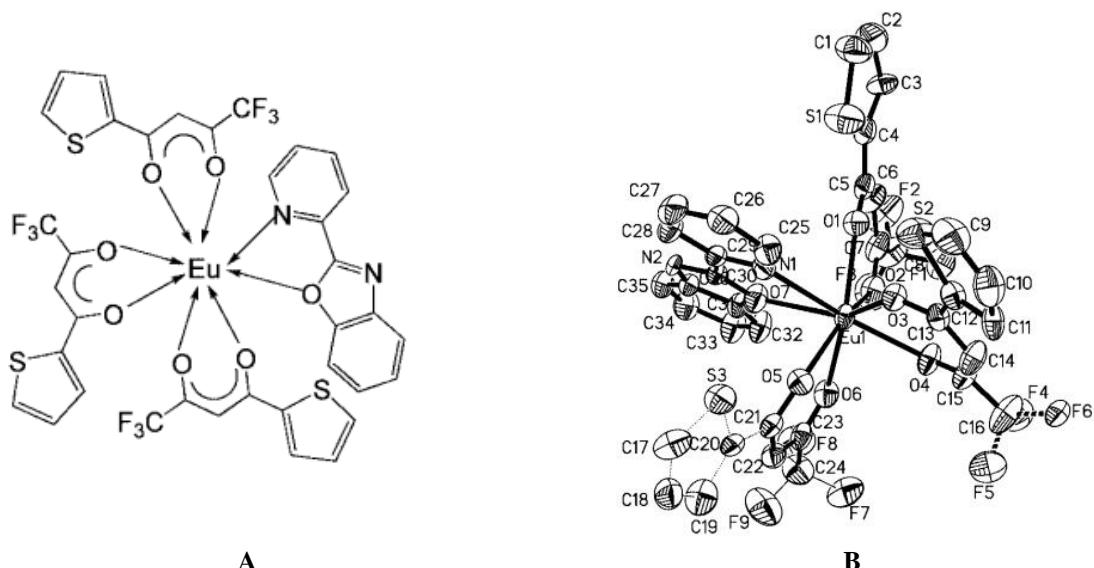
Fonte: (HE et al., 2008)

Complexos β -dicetonatos com íons lantanídeos octa- ou nonacoordenados são os mais comuns, geralmente sendo o NC igual a 9 para os íons da primeira metade da série (do La³⁺ ao Eu³⁺) e NC igual a 8 para os demais, estando essa diferença relacionada ao tamanho iônico, em que NC maiores são para os primeiros íons e NC menores para os últimos existentes na série, bem como relacionada com o tamanho do ligante. Frequentemente o *design* desses complexos é realizado utilizando-se três ligantes β -dicetonatos para cada íon lantanídeo e ligantes neutros (bases de Lewis), cuja fórmula geral é [Ln(β -dicetonato)₃L] (L= bases de Lewis). Geralmente ligantes L, que contêm

átomos de oxigênio e nitrogênio como doadores de carga, são coordenados devido à insaturação na esfera de coordenação do íon lantanídeo, ocasionando, assim, em um aumento no número de coordenação de seis para oito ou nove, por meio da formação de adutos com bases de Lewis, tais como a água, a 1,10-fenantrolina (phen), a 2,2'-bipiridina (bipy) e o óxido de tri-n-octilfosfina. Também se tem registro da formação de oligômeros com ligantes β -dicetonatos em ponte (BINNEMANS, 2009, p. 6; BINNEMANS, 2005, p. 128).

Complexos octacoordenados (Figura 3.11A) foram sintetizados por Gao e colaboradores (2006) com o objetivo de se investigar as propriedades fotoluminescente e eletroluminescentes de dois complexos com íons de Eu^{3+} e ligantes β -dicetonatos, $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PBO})]$ e $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PBT})]$ [TTA = 1,1,1-trifluoro-3-(2-tenoil)acetonato, PBO= 2-(2-piridil)-1,3-benzoxazol, e PBT= 2-(2-piridil)-1,3-benzotiazol]. Análises de difração de raios-X mostraram que o íon Eu^{3+} é octacoordenado por meio de três ligantes aniónicos do TTA- e um quelante-N,O bidentado da molécula PBO (Figura 3.11B).

Figura 3.11: A) Estruturas e coordenação dos ligantes TTA e PBO com o íon Eu^{3+} . B) Unidade assimétrica do $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PBO})]$.

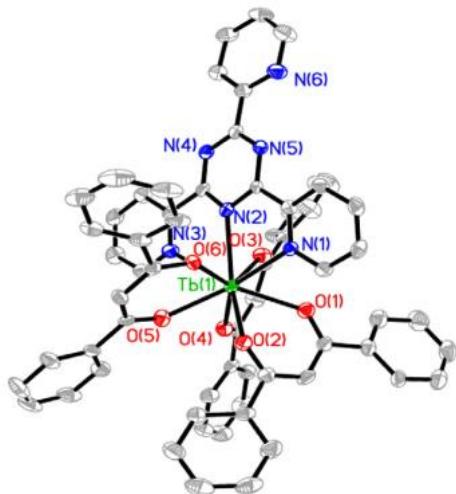


Fonte: (GAO et al., 2006)

Estruturas nonacoordenadas de adutos de complexos β -dicetonatos com íons lantanídeos, com fórmula geral $[\text{Ln}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{TPTZ})]$ (β -dicetonato = dibenzoilmetano (DBM), 1-benzoilacetona (BA), tenoiltrifluoroacetona (TTA), ou 4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butanodiona), em que TPTZ = 2,4,6-tri(2-piridil)-1,3,5-triazina, uma base de Lewis dura com um grande sistema π , foram caracterizados estruturalmente por

Silva e colaboradores (2007) através de dados de difração de raios-X. A figura 3.12 mostra a estrutura nonacoordenada, sendo o íon lantanídeo coordenado com seis átomos de oxigênio do ligante β -dicetonato e três átomos de nitrogênio do TPTZ.

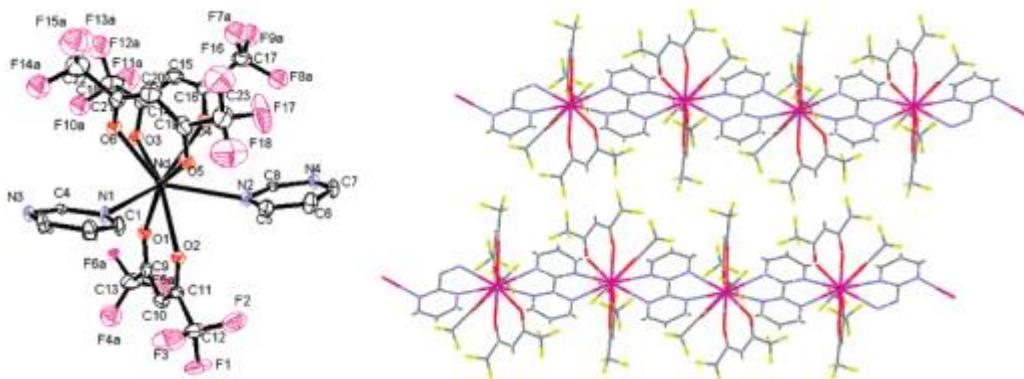
Figura 3.12: Estruturas do complexo $[\text{Tb(DBM)}_3(\text{TPTZ})]$.



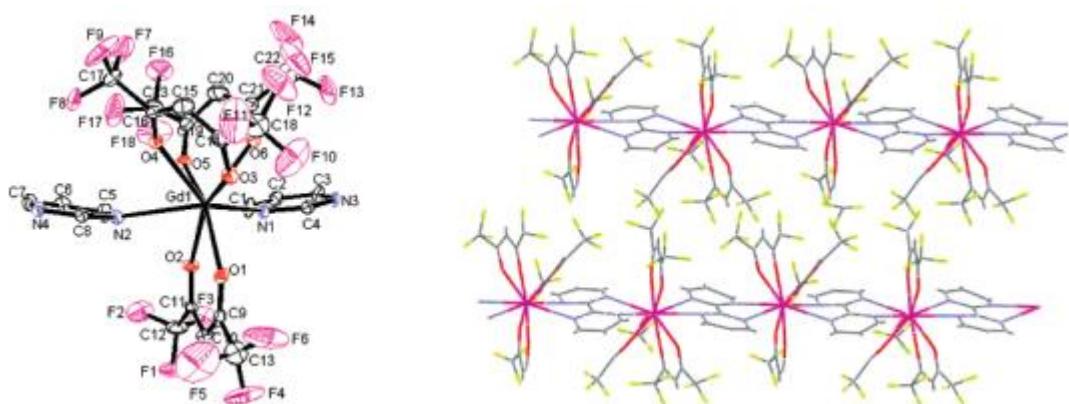
Fonte: (DE SILVA et al., 2007)

Complexos de lantanídeos, cuja fórmula $[\text{Ln(hfa)}_3\text{bpm}]$, em que $\text{Ln} = \text{Nd(III)}$, Gd(III) , ou Tb(III) ; $\text{hfa} = 1,1,1,5,5,5$ -hexafluoroacetilaceta e $\text{bpm} = 2,2'$ -bipirimidina, também foram caracterizados (FRATINI et al., 2008). Os complexos com Nd e Gd formam arranjos unidimensionais (Figura 3.13A e Figura 3.13B, respectivamente) quando os cristais são obtidos através da lenta evaporação de soluções dos complexos. Cada metal é decacoordenado com unidades repetitivas de Ln-bpm , em que há seis átomos de oxigênio proveniente do ligante hfa e quatro átomos de nitrogênio proveniente do ligante bpm. Diferentemente, o complexo de Tb não forma arranjo unidimensional e possui estrutura nonacoordenada, no qual existem seis átomos de oxigênio proveniente do ligante hfa, dois átomos de nitrogênio proveniente do ligante bpm e um outro átomo de oxigênio proveniente de uma molécula de água, que interage por ligação de hidrogênio com um outro ligante bpm livre de um outro complexo de Tb^{3+} em solução (Figura 3.13C).

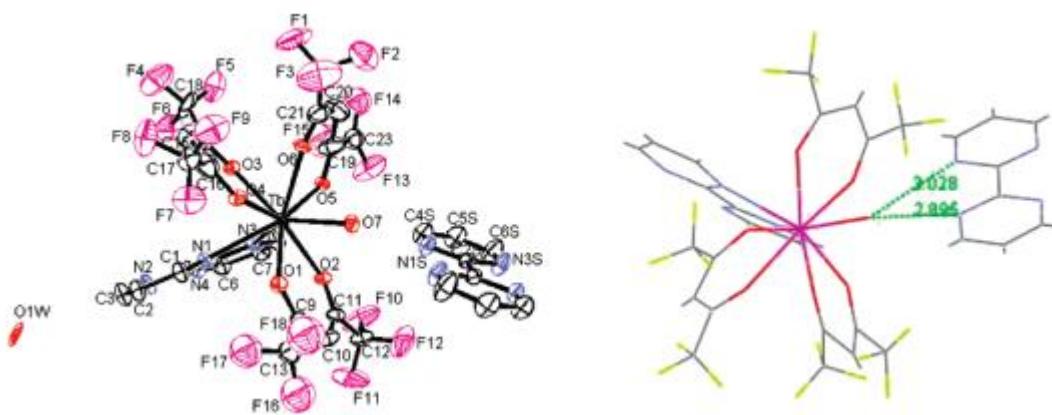
Figura 3.13: A) Estrutura molecular da unidade assimétrica do complexo Nd(III) e o arranjo unidimensional formado por adição de átomos relacionados à simetria; B) Estrutura molecular da unidade assimétrica do complexo Gd(III) e o arranjo unidimensional formado por adição de átomos relacionados à simetria; C) Estrutura molecular da unidade assimétrica do complexo Tb(III) e ligação de hidrogênio da água coordenada para bpm.



A



B



C

Fonte: (FRATINI et al., 2008)

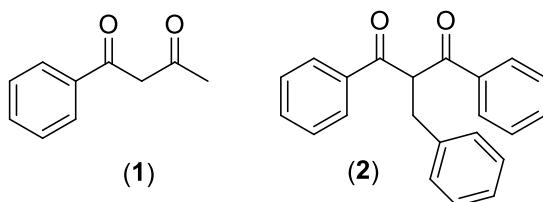
Muitos dos complexos envolvendo íons Eu(III) e ligantes β -dicetonatos apresentam uma intensa luminescência dependente fortemente do tipo de β -dicetonato que está coordenado ao íon lantanídeo, estando esta intensidade de luminescência relacionada com o rendimento quântico e com a quantidade de radiação absorvida.

As β -dicetonas alifáticas, tais como a acetilacetona, fornecem complexos de Eu(III) fracamente luminescentes devido à grande diferença de energia entre os níveis aceitador do Eu(III) e o triplete do ligante mais próximo destes níveis, ocasionando em uma transferência de energia ineficiente (FILIPESCU et al., 1964, p. 1-23). Uma transferência de energia mais eficiente pode ser obtida através de β -dicetonas combinadas com substituintes aromáticos e alifáticos, por exemplo, a benzoilacetona.

Complexos com íons de Tb(III) coordenados a ligantes β -dicetonatos sem substituintes (ligante acac) são bons sensibilizadores de energia devido a adequada localização em que se encontra o estado triplete deste ligante, a saber, 26.000 cm^{-1} , em relação os estados excitados do íon mais relevantes para o processo de luminescência, isto é, o nível $^5\text{D}_4$ (20.400 cm^{-1}). Diferentemente, β -dicetonatos com substituintes aromáticos coordenados a íons Tb^{3+} , geralmente apresentam fraca ou nenhuma luminescência, devido ao fato de que os β -dicetonatos substituídos não são bons sensibilizadores para estes íons, pois possuem o nível triplete abaixo do nível aceitador $^5\text{D}_4$ (20.400 cm^{-1}) dos íons de Tb(III).

Neste trabalho foi realizada a síntese e caracterização e a modelagem computacional de complexos ternários com íons Eu^{3+} envolvendo as β -dicetonas substituídas: 1-fenilbutano-1,3-diona (**1**) e 2-benzil-1,3-difenilpropano-1,3-dionato (**2**), mostradas na Figura 3.14, com o objetivo de avaliar a fotoestabilidade dos complexos de Eu^{3+} com ligantes derivados de β -dicetonas.

Figura 3.14: β -dicetonas utilizadas nesse trabalho: 1-fenilbutano-1,3-diona (**1**) e ligante 2-benzil-1,3-difenilpropano-1,3-dionato (**2**).



Fonte: O autor.

4.0

TERMOMETRIA

Este capítulo apresenta os principais conceitos, definições e abordagens relacionadas à termometria baseada em luminescência, incluindo os parâmetros termométricos derivados dos espectros de excitação e os multiparâmetros obtidos por regressão linear múltipla, os quais se mostram ferramentas analíticas importantes no desenvolvimento de sistemas termométricos com complexos de lantanídeos. Além disso, são discutidos alguns estudos relevantes da literatura. Também são descritos os procedimentos experimentais adotados, as análises realizadas e os resultados obtidos na investigação de termômetros primários fundamentados nos espectros de excitação de soluções aquosas de complexos de Európio (III), utilizando-se a regressão linear múltipla.

4.1 ASPECTOS CONCEITUAIS DA TERMOMETRIA POR LUMINESCÊNCIA: PARÂMETROS E ABORDAGENS MULTIVARIADAS

A temperatura é uma propriedade básica associada a todos os sistemas macroscópicos e interfere no modo como ocorrem transformações químicas, físicas e biológicas, pois está relacionada à energia na forma de calor (LEE e KOTOV, p. 48–51, 2007; SADAT et al., 2010, p. 2613–2617). Medir e mapear a distribuição de temperatura com alta precisão e sem interferência direta, alcançando resoluções submicroscópicas, é essencial para analisar propriedades importantes de dispositivos eletrônicos e fotônicos em escalas micro e nanométricas, como o comportamento do calor, sua dissipação e os padrões de transferência térmica e reações relacionadas à temperatura (LEE e KOTOV, p. 48–51, 2007; SADAT et al., 2010, p. 2613–2617).

A emissão de luz pelos íons trivalentes de lantanídeos, Ln(III) ou Ln^{3+} , apresenta inúmeras vantagens para aplicações em termometria, devido a suas propriedades únicas e peculiares. Esses íons exibem emissões intensas, com bandas de excitação e de emissão bem estreitas, além de apresentarem longos tempos de emissão variando entre microssegundos e milissegundos. Outra característica importante é sua ampla resposta

espectral, que se estende do ultravioleta até o infravermelho próximo (NIR) (BRITES, MILLA e CARLOS, p. 355-356, 2016; YU et al., 2021, p. 1-12).

Técnicas raciométricas têm se destacado na termometria molecular e em escala nanométrica, sendo amplamente adotadas por oferecerem alta precisão, simplicidade de uso e sensibilidade térmica relativa elevada (DRAMIĆANIN, p. 1-16, 2018; SUTA e MEIJERINK, p. 1-12, 2020; NEXHA et al., 2021, p. 1-75).

Recentemente, Souza e colaboradores (2022) propuseram termômetros primários de elevada sensibilidade, com base em íons Ln(III), utilizando uma estratégia pioneira centrada nos espectros de excitação. Mostraram que as razões entre intensidades integradas das bandas nesses espectros, obtidas a partir de um mesmo comprimento de onda de emissão (monitorada), constituem parâmetros termométricos promissores, uma vez que obedecem a uma equação termométrica bem estabelecida a partir de procedimento ab initio. Este trabalho será detalhado mais adiante.

Além da abordagem fundamentada nos espectros de excitação, existem outros métodos de termometria baseados na luminescência. Um exemplo é o uso das intensidades registradas nos espectros de emissão e na análise do tempo de vida. No caso dos espectros de emissão, a técnica consiste em calcular a razão ou a diferença entre as intensidades de luminescência de diferentes bandas, sendo uma delas empregada como referência. Isso permite minimizar interferências relacionadas à densidade da fonte de excitação incidente na amostra. Já na análise baseada no tempo de vida, o aumento da temperatura provoca uma elevação nas taxas de processos não-radiativos, resultando na redução do tempo de vida da luminescência. Esse efeito é particularmente evidente em sistemas onde as transferências de energia não ressonantes são influenciadas pela presença de fônon (SOUZA, p. 54-56, 2019).

O desempenho de diferentes termômetros pode ser comparado por meio da sensibilidade térmica relativa, S_r , incerteza de temperatura, δT , repetibilidade, reproduzibilidade e resolução espaço-temporal.

Independentemente da característica analisada, a sensibilidade térmica nas várias categorias de nanotermômetros se baseia em um parâmetro específico (geralmente representado por Δ), que descreve a relação entre a propriedade luminescente em foco e a temperatura (BRITES, BALABHADRA e CARLOS, p. 1-30, 2018; SANTOS et al., p. 578-580, 1998). Portanto, essa sensibilidade térmica é expressa tanto como sensibilidade térmica absoluta quanto como sensibilidade térmica relativa. A sensibilidade térmica absoluta, S_{abs} , é definida como a taxa de variação do parâmetro específico Δ em relação

à temperatura (SANTOS et al., p. 578-580, 1998), enquanto a sensibilidade térmica relativa, S_r , é simplesmente a absoluta, S_{abs} , dividida por Δ , a saber,

$$S_{abs} = \frac{\partial \Delta}{\partial T}, \quad S_r = \frac{1}{\Delta} \frac{\partial \Delta}{\partial T} \quad (4.1)$$

em que a derivada parcial refere às demais variáveis que podem afetar o parâmetro termométrico Δ mantidas fixas.

A incerteza na medição da temperatura, também chamada de resolução térmica e indicada por δT , refere-se à menor diferença de temperatura que pode ser percebida durante uma medição (BRITES, MILLA e CARLOS, p. 355-356, 2016). Considerando que essa incerteza seja exclusivamente resultado das variações em Δ , então δT é definida pela incerteza relacionada à Δ , ou seja, $\delta \Delta$:

$$\delta T = \frac{1}{S_r} \frac{\delta \Delta}{\Delta} \quad (4.2)$$

A repetibilidade diz respeito à consistência dos resultados quando as medições são repetidas sob as mesmas condições. Um sistema é considerado repetível se, ao medir uma mesma grandeza com o mesmo instrumento e método, em um intervalo de tempo razoável, os resultados obtidos forem praticamente idênticos. No caso de sondas térmicas, por exemplo, a repetibilidade indica o grau de concordância entre a medição realizada por essa sonda e aquela fornecida por um sensor de referência, como um termopar. Se a repetibilidade térmica for baixa – ou seja, se houver grande variação entre medições feitas para uma mesma temperatura – a confiança na medição e na comparação com sensores de referência é comprometida (BRITES, MILLA e CARLOS, p. 363-366, 2016).

Para avaliar a repetibilidade de uma sonda termométrica, realiza-se um procedimento experimental em que a temperatura é variada ciclicamente dentro de um intervalo temporal determinado. A cada ponto de medição, garante-se que a sonda esteja em equilíbrio térmico com o sistema (BRITES, MILLA e CARLOS, p. 363-366, 2016). A repetibilidade é então calculada com base nas variações do parâmetro termométrico medido (extraído da curva de calibração), comparando-se os valores individuais com o valor médio obtido:

$$R = 1 - \frac{\max(|\Delta_c - \Delta_i|)}{\Delta_c} \quad (4.3)$$

em que Δ_c é o valor médio do parâmetro termométrico (extraído da curva de calibração) e Δ_i é o valor de cada medição individual do parâmetro termométrico.

A reproduzibilidade se refere à capacidade de um sistema de fornecer resultados consistentes mesmo quando as medições são realizadas sob condições diferentes – como o uso de detectores distintos ou a repetição do experimento em dias diferentes. Embora não haja uma forma direta de quantificar numericamente a reproduzibilidade de um termômetro, análises estatísticas podem ser aplicadas para verificar se diferentes processos de calibração conduzem a resultados significativamente distintos. Caso curvas de calibração semelhantes sejam obtidas em diferentes sessões experimentais, dentro da margem de incerteza aceitável dos parâmetros de ajuste, pode-se concluir que o sistema apresenta boa reproduzibilidade sob as condições testadas (BRITES, MILLÁN e CARLOS, p. 363-366, 2016).

Quando se realiza a medição de temperatura em diferentes regiões do espaço, a resolução espacial, δx , é definida como a menor distância entre dois pontos que apresentem uma variação de temperatura maior que δT . Esse critério está relacionado ao gradiente de temperatura máximo, $|\nabla T|_{\max}$, obtido durante o mapeamento térmico. Em um perfil de temperatura unidimensional, esse gradiente pode ser expresso por:

$$\delta x = \frac{\delta T}{|\nabla T|_{\max}} \quad (4.4)$$

A resolução temporal, δt , refere-se ao menor intervalo de tempo entre medições consecutivas que apresentam uma variação de temperatura superior a δT . Essa resolução depende da maior taxa de variação de temperatura com o tempo, representada por:

$$\delta t = \frac{\delta T}{|dT/dt|_{\max}} \quad (4.5)$$

Ambas as resoluções, espacial e temporal, são fundamentais para determinar a capacidade de um termômetro em acompanhar variações dinâmicas de temperatura (BRITES, MILLÁN e CARLOS, p. 362-366, 2016).

Conforme a calibração estipulada, os nanotermômetros podem ser divididos em termômetros primários e secundários. Termômetros primários são aqueles em que a temperatura é determinada com equações termométricas estabelecidas e com grandezas (ou parâmetros) conhecidas. Por outro lado, termômetros secundários determinam a temperatura comparando-se com uma sonda de referência térmica, demandando um processo de calibração. Em resumo, sempre que o conhecimento de uma grandeza física mensurável não é suficiente para obter a temperatura usando uma equação de estado, o termômetro deve ser referenciado a uma sonda externa de temperatura, sendo então

denominado secundário (SANTOS et al., p. 578-580, 1998). Contudo, devido às calibrações frequentes necessárias, a utilização de termômetros secundários é mais restrita e trabalhosa em comparação com os primários (SANTOS et al., p. 578-580, 1998).

Os termômetros primários são classificados em primários-T e primários-S. A categoria primários-T baseia-se em um parâmetro termométrico Δ_0 determinado a uma temperatura conhecida T_0 , por exemplo, para termômetros baseados na razão das intensidades de emissão em processos de conversão ascendente de energia (Martínez et al., 2019; Balabhadra et al., 2017):

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_0} - \frac{k_B}{\Delta E} \ln\left(\frac{\Delta}{\Delta_0}\right) \quad (4.6)$$

em que k_B é a constante de Boltzmann, ΔE representa a diferença de energia entre os baricentros das transições envolvendo os estados acoplados termicamente, que originam o parâmetro termométrico Δ (MARTÍNEZ et al., 2019; BRITES, MILLÁN e CARLOS, p. 362-366, 2016).

A categoria primário-S requer a determinação de um fator pré-exponencial, A , a partir de medições espetrais adicionais. Para uma equação termométrica do tipo exponencial, tem-se que

$$\Delta = Ae^{-\Delta E/(k_B T)} \rightarrow \frac{1}{T} = -\frac{k_B}{\Delta E} \ln\left(\frac{\Delta}{A}\right) \quad (4.7)$$

O fator pré-exponencial, A , pode ser afetado pelo campo local devido ao meio ou matriz com um dado índice de refração (SOUZA et al., 2016, p. 1-22).

4.1.1 Termômetros Baseados nos Espectros de Excitação

O espetro de excitação é obtido monitorando-se a intensidade da emissão, num dado comprimento de onda, em função do comprimento de onda de excitação numa região espetroscópica de interesse. Embora um espetro de excitação apresente semelhanças com o espetro de absorção correspondente, não existe uma correspondência direta entre eles. As intensidades relativas das transições podem variar, e é possível observar picos adicionais ou a ausência de picos em comparação com o espetro de absorção (BINNEMANS, p. 6-15, 2015). De fato, é possível considerar um espetro de excitação como o resultado da combinação de um espetro de absorção com um gráfico do rendimento quântico em relação ao comprimento de onda. Entretanto, uma diferença significativa entre o espetro de excitação e de absorção é que se monitora a intensidade

de emissão no espectro de excitação, a qual é ordens de grandeza mais sensível que a intensidade de absorção. Outra característica de um espectro de excitação é a visibilidade não apenas dos níveis de energia do íon emissor, mas também dos níveis de energia do íon sensibilizador ou dos ligantes. Isso significa que, além de fornecer informações sobre o íon emissor, o espectro de excitação revela também detalhes sobre outros elementos envolvidos no processo de excitação, como o íon sensibilizador e os ligantes associados ao “efeito antena” (BINNEMANS, p. 6-15, 2015).

Adicionalmente, as transições que ocorrem entre os níveis de íons Ln(III) nos espectros de excitação e emissão são estreitas, o que dificulta a ocorrência de sobreposição entre a maioria das bandas, apesar da pequena diferença de energia entre os estados. Essas condições são satisfeitas por alguns íons Ln(III), como, por exemplo, o Eu(III). As diferenças de energia entre os níveis adjacentes no Eu(III) são cerca de 380 e 1050 cm^{-1} para os níveis 7F_1 e 7F_2 , respectivamente, com relação ao nível fundamental 7F_0 . Essas diferenças tornam os níveis 7F_0 , 7F_1 e 7F_2 do íon Eu(III) acoplados termicamente e, portanto, em equilíbrio térmico, suas populações são dadas pela distribuição de Boltzmann (SOUZA et al., 2022, p. 3-5; BINNEMANS, p. 6-15, 2015). Assim, é comum observar excitações a partir dos níveis 7F_0 e 7F_1 , bem como do 7F_2 , em casos favoráveis. As observações dos caminhos de excitação (e.g., 7F_0 7F_1 ou 7F_2) podem ser realizadas pela emissão associada à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ($\sim 615\text{ nm}$) do Eu(III), pois geralmente é a mais intensa. Entretanto, por razões relacionadas ao intervalo espectral ou a aplicações específicas, por exemplo, primeira janela biológica, de monitorar a emissão no comprimento de onda associados à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ ($\sim 700\text{ nm}$) ou então emissões a partir dos níveis 5D_1 e 5D_2 (SOUZA et al., 2022, p. 3-5; BINNEMANS, p. 6-15, 2015).

A análise termométrica envolvendo espectros de excitação de íons lantanídeos é pouco explorada, sendo encontrada apenas no trabalho de Souza e colaboradores (2022). Esses autores propuseram termômetros primários-T e -S sensíveis, baseados em Ln(III), adotando uma abordagem inovadora centrada nos espectros de excitação. Neste trabalho, foi evidenciado que as razões entre as intensidades integradas de bandas no espectro de excitação de íons lantanídeos geram parâmetros termométricos eficientes e simples, apresentando características previsíveis de calibração, sensibilidade e precisão. Adicionalmente, determinadas transições de excitação podem ser utilizadas para gerar uma razão de sinal que funcione como referência interna, ou seja, independente da temperatura (autorreferência). Um diferencial importante deste novo tipo de termômetro é a possibilidade de utilizar múltiplos parâmetros termométricos extraídos do mesmo

espectro de excitação, o que permite melhorar a acurácia da estimativa de temperatura, visto que todos os parâmetros devem convergir para o mesmo valor. Essa abordagem pode ser aplicada em diversos tipos de materiais — como nanocristais, nanopartículas, compostos de coordenação e MOFs — explorando níveis termicamente acoplados de íons lantanídeos, sejam eles iguais ou distintos. A proposta foi validada com um termômetro molecular baseado no Eu(III), que apresentou diversos parâmetros termométricos úteis para a determinação da temperatura, alcançando alta precisão (cerca de 0,2%) na faixa fisiológica. É importante destacar que o método não exige alterações no protocolo experimental convencionalmente usado nesse tipo de medição, o que reforça a versatilidade e aplicabilidade geral da técnica. Termômetros primário-T e primário-S foram determinados a partir de tal abordagem.

Sob excitação contínua, observam-se bandas que correspondem às transições entre dois grupos de níveis de energia: os de menor energia, agrupados e denominados como α (por exemplo, os níveis 7F_0 , 7F_1 e 7F_2), e os de maior energia, agrupados como β (por exemplo, como os níveis 5D_0 e 5D_1). Resolvendo-se as equações de taxa para esse sistema de níveis, sob a condição de estado estacionário (daí a excitação contínua), pode-se mostrar que a razão entre as intensidades integradas de duas bandas no espectro de excitação é proporcional à razão das populações dos níveis iniciais (SOUZA et al., 2022). No equilíbrio térmico, essa razão das populações é dada pela distribuição de Boltzmann e o parâmetro termométrico tem uma expressão exponencial:

$$\Delta_i = A_i e^{-\Delta E_i / (k_B T)}, \quad \Delta_i = \frac{S_{\alpha \rightarrow \beta}^{\text{ex}}}{S_{\alpha' \rightarrow \beta}^{\text{ex}}} \quad (4.8)$$

em que o fator pré-exponencial A_i depende das taxas de absorção, degenerescência e outras características dos estados iniciais (α e α') e finais (β e β'), ΔE_i é a diferença de energia entre os níveis iniciais, i.e., $\Delta E_i = E_{\alpha'} - E_{\alpha}$, k_B é a constante de Boltzmann, $S_{\alpha \rightarrow \beta}^{\text{ex}}$ e $S_{\alpha' \rightarrow \beta}^{\text{ex}}$ são as intensidades integradas (áreas) das bandas associadas às transições dos estados iniciais (α e α') para o mesmo estado final (β).

Para o íon Eu(III) são observadas transições dos estados iniciais 7F_0 , 7F_1 e 7F_2 , termicamente acoplados, para vários níveis finais, por exemplo, 5D_0 , 5D_1 , 5D_2 , 5L_6 , no espectro de excitação. Logo, é possível obter dezenas de parâmetros termométricos Δ_i combinando os diferentes níveis iniciais e finais. As bandas são, geralmente, estreitas e separadas o suficiente para não terem recobrimentos e as intensidades integradas são

obtidas pela simples integração numérica de cada banda, sem a necessidade de deconvolução ou de outros procedimentos.

A equação termométrica, Δ_i em Eq. (4.8), permite ainda obter termômetros autorreferenciados escolhendo transições com o mesmo nível inicial ($\alpha = \alpha'$), tal que $\Delta E_i = 0$ e o parâmetro termométrico fica constante, isto é, independente da temperatura: $\Delta_i = A_i$. Logo, pode-se obter termômetros primários e autorreferenciados, que são relevantes para avaliar e corrigir possíveis variações de temperatura ao longo do tempo (“*temperature drift*”).

A partir da definição da sensibilidade térmica relativa, S_r em Eq. (4.1), e da equação termométrica, Δ_i em Eq. (4.8), obtém-se

$$S_{r,i} = \frac{1}{\Delta_i} \left| \frac{d\Delta_i}{dT} \right| = \frac{\Delta E_i}{k_B} \frac{1}{T^2} \quad (4.9)$$

que é a predição da sensibilidade térmica relativa de cada termômetro. Nota-se que $S_{r,i}$ aumenta linearmente com o aumento da diferença de energia ΔE_i , enfatizando a importância dos termômetros baseados nas excitações a partir dos níveis 7F_0 e 7F_2 , bem como a diminuição de $S_{r,i}$ com o quadrado da temperatura.

Para determinar a temperatura a partir da equação termométrica Δ_i é necessário conhecer a diferença de energia entre os níveis iniciais ΔE_i , a qual pode ser obtida do espectro de excitação ou de emissão ou de ajustes de Δ_i versus T^{-1} , e do fator pré-exponencial A_i , pois a constante de Boltzmann k_B é conhecida. Atualmente não há precisão suficiente dos métodos teóricos e computacionais para calcular o fator pré-exponencial A_i por primeiros princípios ou *ab initio*. Logo, pode-se eliminar A_i utilizando a medição do parâmetro termométrico Δ_{i0} em uma temperatura conhecida, T_0 , gerando assim um termômetro primário-T, cuja temperatura prevista é dada por

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_0} - \frac{k_B}{\Delta E_i} \ln \left(\frac{\Delta_i}{\Delta_{i0}} \right) \quad (4.10)$$

Entretanto, para o caso em que as transições $\alpha \rightarrow \beta$ e $\alpha' \rightarrow \beta$ no espectro de excitação também são observadas (de forma reversa) no espectro de emissão, isto é, as transições $\beta \rightarrow \alpha$ e $\beta \rightarrow \alpha'$ apresentam intensidades integradas (áreas) $S_{\beta \rightarrow \alpha}^{\text{em}}$ e $S_{\beta \rightarrow \alpha'}^{\text{em}}$ no espectro de emissão, à mesma temperatura, então pode-se mostrar que o fator pré-exponencial A_i pode ser determinado como

$$A_i = f(n) \frac{S_{\beta \rightarrow \alpha}^{\text{em}}}{S_{\beta \rightarrow \alpha'}^{\text{em}}} = f(n) \frac{\tilde{\nu}_{\alpha\beta}}{\tilde{\nu}_{\alpha'\beta}} \frac{S_{\beta \rightarrow \alpha}^{\text{em}} \text{(contagem de fótons)}}{S_{\beta \rightarrow \alpha'}^{\text{em}} \text{(contagem de fótons)}} \quad (4.11)$$

em que a primeira igualdade se refere à medição da emissão em potência, enquanto a segunda igualdade é para a medição mais comum de número de fótons por segundo, para a qual é necessário determinar os números de onda, $\tilde{v}_{\alpha\beta}$ e $\tilde{v}_{\alpha'\beta}$, dos baricentros das transições. O fator dielétrico é representado por $f(n)$ e depende do índice de refração, n , do meio. Esse fator é praticamente constante (ou independente da temperatura) e pode ser calculado aproximadamente utilizando a expressão de Lorentz para o campo local. Esse fator é igual a 1 (um) quando as transições $\alpha \rightarrow \beta$ e $\alpha' \rightarrow \beta$ são da mesma natureza (e.g., ambas dipolo elétrico forçado ou ambas dipolo magnético). Logo, com a informação adicional do espectro de emissão, obtém-se um termômetro primário-S em que o fator pré-exponencial A_i é calculado pela razão das intensidades no espectro de emissão e a temperatura é determinada como

$$\frac{1}{T} = - \frac{k_B}{\Delta E_i} \ln \left(\frac{\Delta_i}{A_i} \right) \quad (4.12)$$

Um exemplo de um termômetro primário-S com íon Eu(III) consiste em utilizar as bandas das transições $^7F_{0,1,2} \rightarrow ^5D_0$ no espectro de excitação monitorado em ~ 700 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_4$) e as bandas das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0,1,2}$ no espectro de emissão.

4.1.2 Parâmetros Multiparâmetros Termométricos – (Regressão Linear Múltipla)

Recentemente, tem-se aprimorado a confiabilidade dos nanotermômetros luminescentes ao empregar uma combinação de parâmetros termométricos distintos baseados em uma abordagem que se fundamenta na técnica multiparamétrica, em que distintas propriedades de luminescência ou diversos centros emissores são afetados simultaneamente pelas variações de temperatura (MATURI et al., 2021, p. 1-2; JIANNG et al., 2021, p. 1-16; CAO et al., 2016, p. 1-11). A utilização de diversas leituras térmicas contribui para aprimorar a confiabilidade das medições de temperatura, resultando em termômetros com elevada precisão e sensibilidade térmica (MATURI et al., 2021, p. 1-2; LIU et al., 2021, p. 1-11).

A regressão linear múltipla (multiple linear regression – MLR) é uma técnica estatística que emprega duas ou mais variáveis explicativas para prever o resultado de uma variável resposta. O propósito da MLR é estabelecer um modelo que descreva a relação linear entre as variáveis explicativas (parâmetros termométricos) e a variável resposta (temperatura) (HAYES, 2023, p. 1). Para um conjunto de n parâmetros

termométricos $\{\Delta_1, \Delta_2, \dots, \Delta_i, \dots, \Delta_{n-1}, \Delta_n\}$, a temperatura será dada por (ALREBDI et al., 2023, p. 6; CHEN et al., 2023, p. 1-11):

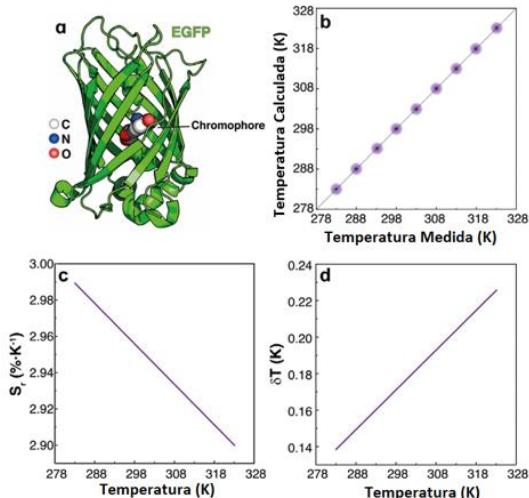
$$T = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i \Delta_i + \varepsilon \quad (4.13)$$

em que β_0 é o ponto de interseção no eixo (valor de T quando todos os outros parâmetros são nulos), β_1, \dots, β_n , são os coeficientes angulares para cada uma das n variáveis explicativas, ε é resíduo do modelo e indica a quantidade de variação presente na estimativa de T .

A técnica estatística de MLR representa uma estratégia para maximizar o potencial dos sensores de temperatura multiparamétricos, proporcionando um salto significativo na nanotermometria de luminescência. Em sua configuração mais básica, a MLR atua como uma ferramenta robusta, analisando como várias variáveis independentes impactam um único resultado experimental (MATURI et al., 2021, p. 1-10). Analogamente, caso um nanotermômetro luminescente demonstre distintos parâmetros termométricos que seguem a mesma tendência linear dependente da temperatura, a utilização da MLR em suas diversas leituras térmicas conduziria em um aprimoramento de seu desempenho como sensor de temperatura (MATURI et al., 2021, p. 1-10). Essa possibilidade é pouco proposta e demonstrada, podendo ser citados apenas em alguns trabalhos na literatura.

Maturi e colaboradores (2021) demonstraram que termômetros luminescentes podem ser utilizados para alcançar maior sensibilidade e menor incerteza de temperatura por meio da MLR. Dos resultados obtidos, demonstrou-se que a combinação de MLR com a leitura térmica multiparamétrica de proteínas fluorescentes verdes (EGFs) (Figura 4.1A) resulta em um aumento significativo de sua sensibilidade térmica, com uma melhoria de dez vezes (Figura 4.1B-D). De acordo com esses autores, a MLR aprimorou a sensibilidade térmica relativa dos nanotermômetros multiparamétricos de Ag_2S para medições intratumorais.

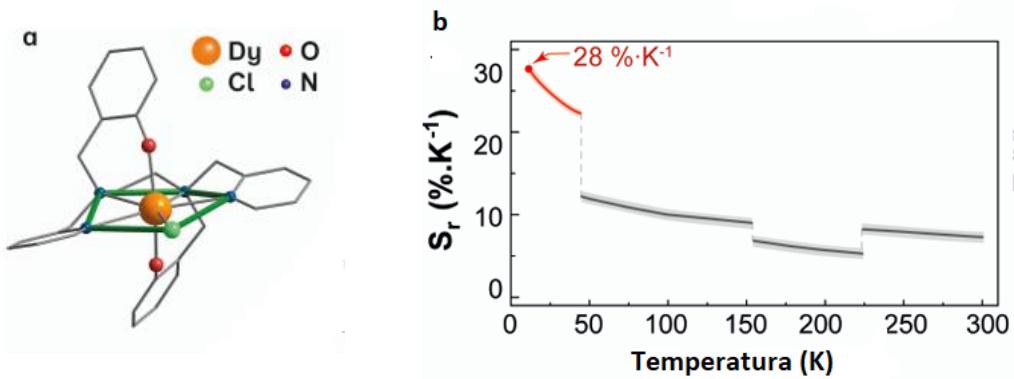
Figura 4.1: A) Vista 3D da estrutura do EGFP. B) Correlação entre a temperatura medida com o termopar (eixo x) e a temperatura calculada a partir da combinação de todos os parâmetros termométricos dos espectros de emissão do EGFP através da MLR (eixo y). As linhas pretas tracejadas são guias visuais correspondentes a $y = x$. C) Sensibilidade térmica relativa e D) Incerteza da temperatura do EGFP usando MLR.



Fonte: Maturi et al., 2021.

Zanella e colaboradores (2023) também desenvolveram abordagens complementares para medir a temperatura objetivando aumento da sensibilidade térmica provando que a termometria de luminescência pode ser associada a uma leitura de temperatura complementar relacionada a uma propriedade diferente. Os estudos foram realizados em compostos de $[\text{Dy}(\text{bbpen})\text{Cl}]$ ($\text{H}_2\text{bbpen} = N, N'$ -bis(2-hidroxibenzil)- N, N' -bis(2-metilpiridil)etil-enodi-amina) (Figura 4.2A), através da dependência da temperatura das características magnéticas e de luminescência encontradas em magnetos de molécula única (IMU) para desenvolver termômetros moleculares magneto-ópticos. Os resultados mostraram que a sinergia entre leituras magneto-ópticas multiparamétricas e regressão linear múltipla possibilita uma melhoria de 10 vezes na sensibilidade térmica relativa do termômetro em toda a faixa de temperatura, em comparação aos valores obtidos com os dispositivos ópticos ou magnéticos únicos (Figura 4.2B).

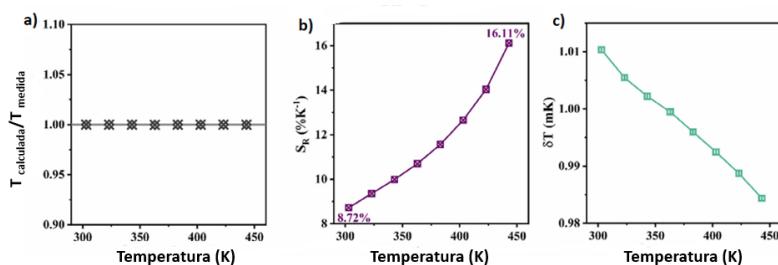
Figura 4.2: A) Estrutura cristalina do $[\text{Dy}(\text{bbpen})\text{Cl}]$. B) Sensibilidade térmica relativa obtida através da MLR nos intervalos de temperatura de 12–45 K (vermelho), 45–155 K, 155–220 K e 220–330 K (cinza). As áreas sombreadas representam as incertezas correspondentes resultantes da propagação da incerteza nos parâmetros do ajuste ($\pm 2\% \cdot \text{K}^{-1}$).



Fonte: Zanella et al., 2023.

A detecção de temperatura multiparamétrica usando a análise de MLR também foi utilizada por Chen e colaboradores (2023) em fósforo de $\text{Ca}_2\text{LaTaO}_6$ codopado com Mn^{2+} e Tb^{3+} levando a uma melhoria significativa na sensibilidade ao longo de toda a faixa de medição de temperatura. Os resultados demonstraram que as temperaturas calculadas pela MLR concordam bem com aquelas medidas pelos termopares (Figura 4.3A), indicando que o método oferece leituras de temperatura altamente confiáveis. À medida que a temperatura aumenta de 303 para 443 K, a sensibilidade cresce de 8,72% para 16,11% K^{-1} (Figura 4.3B). Mais importante ainda, a incerteza de temperatura na faixa de 303-443 K reduz para a ordem de 10^{-3} (mK) (Figura 4.3C), proporcionando uma precisão δT melhor do que a obtida com termômetros baseados em tempo de vida.

Figura 4.3: A) Razão entre a temperatura calculada a partir do sensoriamento multiparamétrico através do MLR e a temperatura medida pelo termopar. B) Sensibilidade térmica relativa e C) Incerteza da temperatura do sensoriamento multiparamétrico através do MLR.



Fonte: Chen et al., 2023.

Borisov, Kalinichev e Kolesnikov (2023) demonstraram que a combinação de regressão linear múltipla e sensoriamento térmico multiparamétrico melhora significativamente o desempenho dos sensores de temperatura em amostras de ZnTe (Tabela 4.1). A termometria por luminescência foi utilizada como uma abordagem

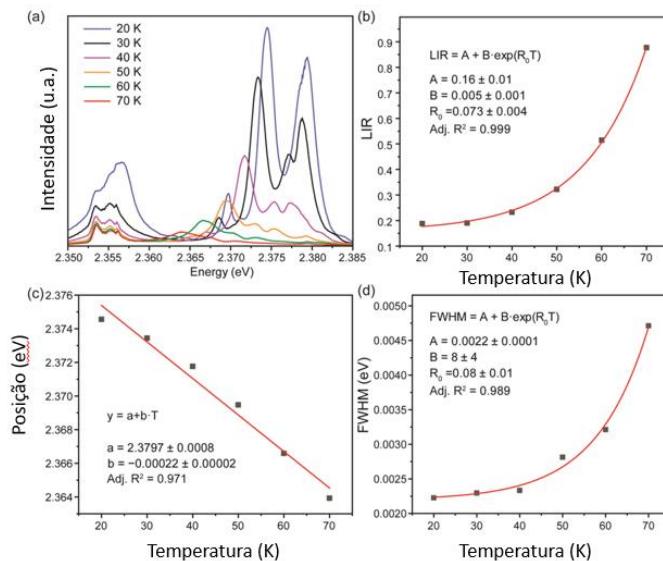
multiparamétrica, empregando a razão de intensidade de luminescência (LIR) entre as transições FE-1LO e D⁰X, a posição da linha espectral e a largura de banda da D⁰X (Figura 4.4). As performances termométricas da amostra de ZnTe foram avaliadas através da sensibilidade térmica relativa e da resolução de temperatura, mostrando-se promissoras para aplicações práticas. Os resultados indicaram que a sensibilidade máxima, baseada em um único parâmetro dependente da temperatura, alcança um valor de sensibilidade relativa de 3,82% K⁻¹ e $\Delta T = 0,12$ K a T = 50 K, enquanto a resolução de temperatura se mostrou abaixo de um grau para todos os parâmetros propostos. Os estudos demonstraram que o cristal de ZnTe mostra potencial promissor como um sensor óptico multimodal sem contato para medições de temperatura em ambientes criogênicos.

Tabela 4.1: Desempenho termométrico do cristal de ZnTe usando diferentes parâmetros de sensoriamento (T = 50 K).

Material	Sensing Parameter	S_r (% K)	ΔT (K)
ZnTe	R_{12} (Raman)	1.04	0.16
	R_{32} (Raman)	1.35	0.79
	LIR (luminescence)	3.82	0.12
	Position (luminescence)	2.12	–
	FWHM (luminescence)	1.45	–
	MLR (Raman)	15.44	0.07

Fonte: Borisov, Kalinichev e Kolesnikov (2023).

Figura 4.4: A) Área ampliada do espectro de emissão do filme de ZnTe; B) Dependência da temperatura da LIR (razão de intensidade de luminescência); evolução da temperatura de C) posição espectral da linha D⁰X; D) largura de banda da linha espectral D⁰X.



Fonte: Borisov, Kalinichev e Kolesnikov (2023).

Alrebdi e colaboradores (2023) investigaram o desempenho da termometria por luminescência utilizando parâmetros únicos e multiparamétricos, com base nas características espetrais dependentes da temperatura de emissão no infravermelho próximo do composto $\text{Ca}_6\text{BaP}_4\text{O}_{17}$. Os resultados mostraram que é possível alcançar a linearização e o escalonamento de características dos parâmetros de entrada por regressão linear multiparamétrica ao derivar a expressão para a temperatura a partir do modelo físico existente ou da melhor equação de regressão disponível. A escolha entre os dois métodos deve ser determinada pela qualidade das regressões de um único parâmetro, pois isso influencia diretamente o desempenho da regressão multiparamétrica. Além disso, foi demonstrado que a precisão e a exatidão da saída multiparamétrica são praticamente idênticas às do melhor método de regressão de um único parâmetro ou multiparamétrico (Tabela 4.2). Contudo, é importante notar que a precisão das leituras de temperatura multiparamétricas pode apresentar uma leve redução em comparação com as leituras de um único parâmetro mais precisas, possivelmente devido à acumulação de incertezas decorrente do uso de um maior número de parâmetros espetrais.

Tabela 4.2: A) Exatidão (ΔT) e Precisão (δT) das leituras de temperatura de parâmetro único (LIR_1 , LIR_2 e E_{1E}) e multiparamétricas a partir da emissão no infravermelho próximo de $\text{Ca}_6\text{BaP}_4\text{O}_{17}:\text{Mn}^{5+}$ (0,75 para% Mn), em média ao longo de toda a faixa de temperatura.

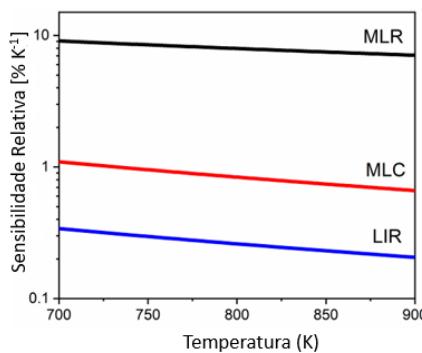
Method	LIR_1	LIR_2	E_{1E}	MLR
ΔT [K]	0.0868	0.5649	0.4720	0.0841
δT [K]	0.2213	2.8204	0.1601	0.2212

Fonte: Alrebdi et al., 2023.

Multiparâmetros termométricos aplicando MLR também foram utilizados por Antic e colaboradores (2023) para superar a limitação de sensibilidade dos termômetros luminescentes de Boltzmann. Essa limitação se deve à diferença de energia entre os níveis de excitação termicamente acoplados dos lantanídeos trivalentes, cujos valores diminuem ainda mais com o aumento da temperatura, tornando difícil seu uso em altas temperaturas. Para esse propósito, foi sintetizado o composto $\text{Dy}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$, um fósforo cuja emissão é conhecida por começar a se extinguir em temperaturas muito altas. A termometria foi realizada usando o método padrão de razão de intensidade de luminescência (LIR), que emprega as emissões dos níveis $^4\text{F}_{9/2}$ e $^4\text{I}_{15/2}$ de Dy^{3+} . Simultaneamente, todas as LIRs

também foram exploradas nas leituras de temperatura multiparamétrica, resultando em uma sensibilidade relativa 30 vezes maior do que a abordagem padrão (Figura 4.5).

Figura 4.5: Comparação das sensibilidades relativas das termometrias multiparamétrica (MLR, linha preta), cascata multinível (MLC, linha vermelha) e convencional LIR (linha azul).



Fonte: Antic et al., 2023.

Os resultados discutidos nos trabalhos mencionados envolveram análises com a utilização de espectros de emissão. No entanto, na literatura, não foram observados relatos baseados em uma abordagem que se fundamenta na aplicação de nanotermômetros multiparamétricos, incluindo os espectros de excitação de íons lantanídeos para o estudo da termometria. Portanto, este é um aspecto relevante que será explorado neste trabalho.

4.2 METODOLOGIA

4.2.1 Síntese dos compostos de coordenação com o ácido etilenodiaminotetracético sob refluxo e aquecimento

O complexo de Eu(III) com EDTA foi sintetizado conforme o método descrito na literatura proposto por Janicki e Mondry (2015). Uma solução aquosa de $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (20 mmol) e EDTA dissódico (20 mmol), utilizando água Milli-Q, foi aquecida a 90 °C. Após a dissolução completa dos componentes, o pH da solução foi ajustado para 7, medido com fita indicadora de pH, utilizando $\text{Na}_2\text{CO}_3(s)$, enquanto na literatura, o ajuste de pH foi feito com $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_2\text{CO}_3$. O solvente foi evaporado, o pó seco foi obtido sob condições ambiente e pesado.

4.2.2 Síntese dos compostos de coordenação com o ácido dipicolínico em água fervente

O composto $\text{Na}_3[\text{Eu}(\text{DPA})_3] \cdot 9\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ foi obtido por meio de uma parceria com o laboratório BSTR, cujos membros realizaram a síntese com base no procedimento descrito por Murray e Sarrio (1990). Para a síntese, o ácido dipicolínico (ou ácido piridina-2,6-dicarboxílico) $\text{HOOC}-\text{C}_5\text{H}_3\text{N}-\text{COOH}$, H_2DPA (3,00 mmol), foi adicionado a 50,0 mL de água fervente e deixado em solução. Em seguida, $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1,00 mmol) foi adicionado à solução fervente e dissolvido. Hidróxido de sódio foi adicionado até que o pH atingisse 6 (medido com fita indicadora de pH). A solução foi então deixada evaporar lentamente à temperatura ambiente por vários dias até a secagem completa. O pó branco obtido foi coletado e recristalizado em uma mistura água:etanol na proporção 1:2 v:v, e o sólido recristalizado foi seco em condições ambiente e pesado. Duas modificações foram realizadas em relação ao método publicado: o valor do pH foi alterado de 8 para 6, e uma etapa de purificação por recristalização foi adicionada.

4.2.3 Preparo das amostras para avaliação das aplicações termométricas em solução

As amostras Eu-EDTA e Eu-DPA utilizadas nos ensaios de termometria foram preparadas por dissolução das massas adequadas dos sais $\text{Na}[\text{Eu}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ e $\text{Na}_3[\text{Eu}(\text{DPA})_3] \cdot 9\text{H}_2\text{O}(\text{s})$, respectivamente, em um determinado volume de água Milli-Q, para obtenção das soluções. As soluções foram então diluídas em água Milli-Q para produzir soluções aquosas com concentrações de 50,0 mmol/L para Eu-EDTA e 7,2 mmol/L para Eu-DPA.

4.2.3.1 Espectroscopia de fotoluminescência

Os dados fotofísicos foram obtidos através do espectrofluorímetro Horiba Jobin-Yvon, modelo Fluorolog-3, localizado no Laboratório de Terras Raras (UFPE). O equipamento possui lâmpadas contínua de xenônio com potência de 450 W como fonte de excitação, uma fotomultiplicadora Hamamatsu R928P acoplada além de um monocromador de excitação e emissão.

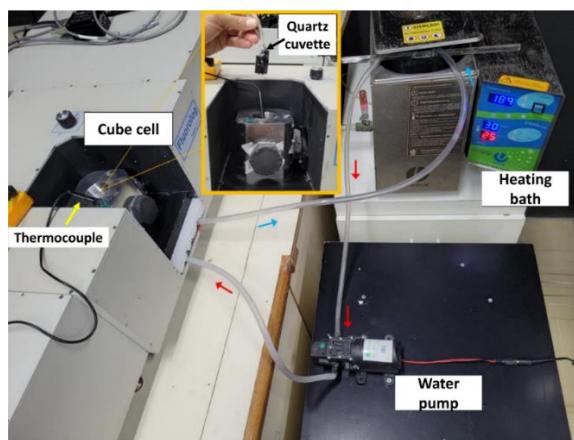
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1 Medidas fotoluminescentes

Foram obtidos espectros de excitação e de emissão na temperatura ambiente e nas temperaturas entre 286 e 336 K para a solução de Eu-EDTA e entre 287 e 337 K para a solução Eu-DPA. As medidas foram realizadas em um espectrofluorímetro Horiba-Jobin Yvon, modelo Fluorolog-3 (FL3-221), utilizando uma lâmpada de xenônio de 450 W como fonte de excitação e uma fotomultiplicadora Hamamatsu R928P para detecção. Os espectros de emissão foram corrigidos de acordo com a resposta espectral do sistema de detecção e os espectros de excitação foram ajustados considerando a distribuição espectral da intensidade da lâmpada, por meio de um detector de referência com fotodiodo. As intensidades integradas foram obtidas por integração numérica direta de cada banda no espectro, sem necessidade de processamento adicional.

O aquecimento das amostras foi realizado utilizando uma cubeta cúbica conectada ao espectrofluorímetro, conforme ilustrado na Figura 4.6. Essa célula, feita de aço inoxidável, possui um sistema interno que permite a circulação de água proveniente de um banho termostatizado externo, que permite o controle da temperatura da amostra. A alta condutividade térmica do material da célula permitiu que a temperatura da solução aquosa fosse rapidamente estabilizada. O sistema experimental contava com dois termopares (termômetro digital portátil TM-902 equipado com acoplamento termolétrico do tipo K), posicionado tanto no suporte da amostra quanto no banho externo. Esse tipo de termopar atua em medições de temperatura entre -50 e 270 °C, com precisão de $0,1$ °C. A coleta dos espectros de luminescência foi iniciada somente após a confirmação da estabilização térmica no suporte da amostra.

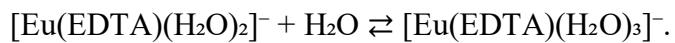
Figura 4.6: Fotografia ilustrativa do equipamento experimental e seus componentes principais usados no ensaio termométrico. As setas vermelhas mostram o caminho do fluido aquecido que entra, e as setas azuis indicam a saída do fluido. No detalhe em moldura amarela, é possível ver o compartimento onde a amostra é posicionada no espectrofluorímetro.



Fonte: Fotografia e esquematização elaboradas por L. L. da Luz, membro do grupo de pesquisa.

4.3.2 Termometria monoparamétrica e regressão linear múltipla para os compostos de coordenação com os ligantes etilenodiaminotetracético e dipicolínico

As estruturas dos complexos Ln(III)-EDTA em meio aquoso foram investigadas e descritas por meio de diversas abordagens experimentais e teóricas (JANICKI e MONDRY, p. 1-8, 2015; GEIER e JØRGENSEN, p. 1-3, 1971; LATVA, KANKARE e HAAPAKKA, p. 1-16, 2016; DEXPERT-GHYS e PIRIOU, p. 1-7, 1989). Em soluções aquosas contendo proporções equimolares de Eu(III) e EDTA (por exemplo, como $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$), com pH acima de 1,5, formam-se espécies do tipo $[\text{Eu}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_x]^-$ (aq) (Latva, Kankare e Haapakka, 2016), nas quais o número de moléculas de água coordenadas, representado por x , depende do raio iônico do lantanídeo. Deste modo, é sugerido um equilíbrio (Geier e Jørgensen, 1971), entre espécies com números de coordenação 8 ($x = 2$) e 9 ($x = 3$), representado pela equação:



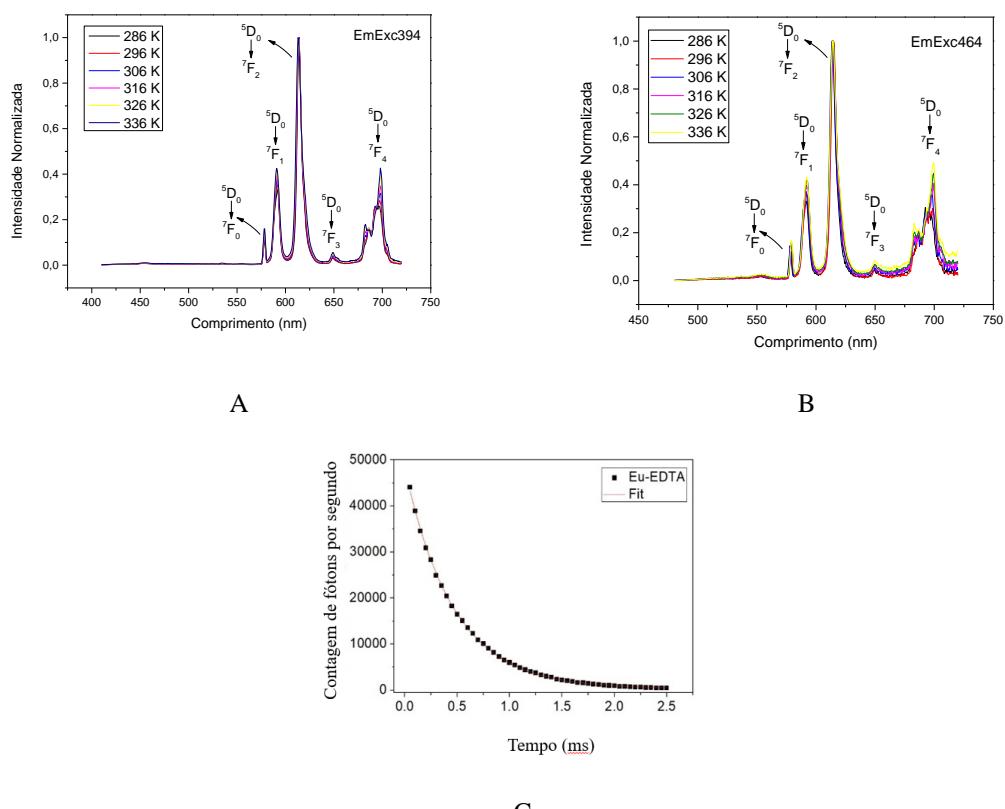
Essa hipótese foi inicialmente baseada na detecção de dois picos distintos (GEIER E JØRGENSEN, 1971; TERNOVAYA, ET AL., 1986, p. 1-11), separados por 14 cm^{-1} , no espectro de absorção de alta resolução, associados à transição não degenerada $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_0$. Posteriormente, essa proposta foi confirmada por outros dados experimentais, como medidas fotofísicas (tempos de vida de emissão, espectros de excitação e emissão) e espectroscopia de RMN (GRAEPPY et al., 1985, p. 1-16; BABAIOV, CHUIKOV e KRUPPA, p. 1-17, 2015). Uma característica estrutural importante desses complexos é a flexibilidade conformacional do anel de cinco membros envolvendo a etilenodiamina (BABAIOV, CHUIKOV e KRUPPA, p. 1-17, 2015; BABAIOV, 1-4, 2017; ZAPOLOTSKY e BABAIOV, p. 1831–1837, 2022), que pode alternar entre os confôrmeros Δ - λ_E - $\delta\delta\delta$ e Δ - δ_E - $\delta\delta\delta$. Essa interconversão ocorre com uma barreira energética da ordem de 50 a 65 kJ/mol ao longo da série dos lantanídeos (BABAIOV, CHUIKOV e KRUPPA, p. 1-17, 2015; BABAIOV, 1-4, 2017).

Os parâmetros termométricos são obtidos a partir das intensidades integradas dos espectros de excitação, considerando todas as espécies de Eu(III) presentes na solução. Dessa forma, a concentração total de Eu(III) é mantida constante durante todas as medições termométricas. Isso implica que variações estruturais do Eu-EDTA em solução como substituição de moléculas de água ou alterações conformacionais não impactam os

parâmetros termométricos, os quais são unicamente dependentes da temperatura. Em essência, ao se utilizar as intensidades integradas, somente as populações dos estados eletrônicos de menor energia (como 5D_0 , 7F_1 e 7F_2) sofrem variações com a temperatura, independentemente das diferentes conformações estruturais do complexo.

Neste estudo, o complexo Eu-EDTA em meio aquoso, representado por $[\text{Eu}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_x]^-$ (aq), foi investigado com o objetivo de avaliar suas propriedades termométricas a partir dos espectros de excitação do Eu(III). Os espectros de emissão obtidos para esse complexo (Fig. 4.7a e 4.7b) estão em concordância com os dados descritos na literatura (Janicki e Mondry, 2015; Bryden e Reilley, 1982; Horrocks e Sudnick, 1981; Dexpert-Ghys e Piriou, 1987). Além disso, o tempo de vida de emissão observado para o complexo $[\text{Eu}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_{2-3}]^-$ (aq), de 0,465 ms, também corresponde aos valores reportados, confirmando a correta caracterização da espécie (Fig. 4.7c). As medidas de excitação foram realizadas monitorando as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (~ 613 nm) e $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ (~ 697 nm), em uma faixa de temperatura de 286 a 336 K.

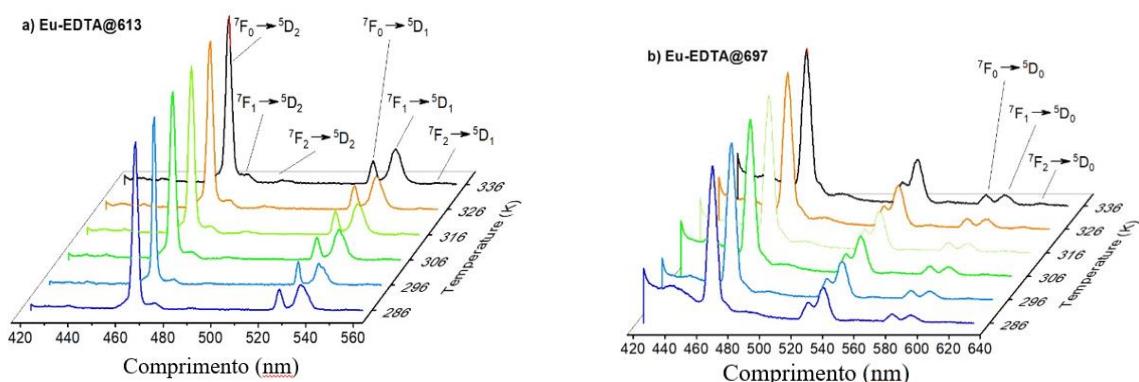
Figura 4.7: Espectros de emissão da solução aquosa de Eu-EDTA 50,0 mmol/L excitada em a) 394 e b) 464 nm, para temperaturas variando de 286 a 336 K c) Curva de decaimento da emissão da solução aquosa de Eu-EDTA 50,0 mmol/L, excitada a 394 nm e monitorada a 617 nm.



Fonte: O autor

Na Fig. 4.8, são apresentados os espectros de excitação da solução aquosa de Eu-EDTA monitorando as emissões em 613 nm e 697 nm, em temperaturas entre 286 e 336 K. O espectro de excitação do Eu(III) pode ser analisado por meio da transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (~ 615 nm), que apresenta bandas mais intensas, mas dentro de uma faixa espectral mais restrita (aproximadamente de 420 a 560 nm), se comparada à faixa de 420 a 630 nm obtida ao monitorar a transição menos intensa $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ (~ 700 nm). Dessa forma, quando se trabalha com soluções diluídas, é mais apropriado monitorar o espectro em 615 nm. Por outro lado, para se obter uma quantidade maior de parâmetros termométricos, o ideal é utilizar o monitoramento em 700 nm.

Fig. 4.8: Espectros de excitação da solução aquosa de Eu-EDTA 50,0 mmol/L monitorada em a) 613 nm (Eu-EDTA@613) e b) 697 nm (Eu-EDTA@697) para temperaturas variando de 286 a 336 K.



Fonte: O autor

O espectro de excitação monitorado na emissão em 613 nm, denominado Eu-EDTA@613 (Fig. 4.8a), exibe bandas bem resolvidas localizadas em 487, 525, 534 e 558 nm, atribuídas às transições $^7F_2 \rightarrow ^5D_2$, $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$, $^7F_1 \rightarrow ^5D_1$, e $^7F_2 \rightarrow ^5D_1$, respectivamente (BINNEMANS, p. 1-45, 2015). As intensidades dessas bandas variam com a temperatura, indicando seu potencial uso como parâmetros termométricos. No entanto, não foram identificadas transições para o nível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ no espectro de emissão, impossibilitando sua aplicação como termômetro primário-S. Por sua vez, o espectro registrado monitorando a emissão em 697 nm (Eu-EDTA@692) (Fig. 4.8b), revelou bandas associadas às transições $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$ (526 nm), $^7F_1 \rightarrow ^5D_1$ (537 nm), $^7F_0 \rightarrow ^5D_0$ (578 nm), e $^7F_1 \rightarrow ^5D_0$ (590 nm), as quais foram empregadas para a definição de parâmetros termométricos. Além disso, os espectros de emissão adquiridos sob excitação em 394 nm ($^7F_0 \rightarrow ^5L_6$) e 464 nm ($^7F_0 \rightarrow ^5D_2$), abrangendo a faixa espectral de 570 a 700 nm,

apresentaram as transições características $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0-4$), em consonância com os dados descritos na literatura (BINNEMANS, p. 1-45, 2015).

Diversas bandas de excitação do Eu-EDTA possuem intensidades integradas suficientemente altas e sensíveis à variação térmica, sendo adequadas para aplicação em termometria. Os valores integrados das transições 4f-4f foram organizados em tabelas (Tabela 4.3 e 4.4, respectivamente) e seus quocientes utilizados para calcular parâmetros termométricos primários-T e primários-S, como: 11/01, 21/01 e 21/11 (monitorados a 613 nm), e 10/00, 11/01, 01/11, 11/00, 10/01 (a 697 nm). Dentre esses, o parâmetro 10/00 foi também considerado um termômetro primário-S. Parâmetros como 10/11 e 00/01 foram identificados como termômetros autorreferenciáveis.

De modo geral, observa-se que todas essas transições correspondem a $^7F_\alpha \rightarrow ^5D_\beta$, com $\alpha, \beta = 0, 1, \text{ and } 2$, sendo, portanto, denotadas como $\alpha\beta$. A razão entre a intensidade da transição $^7F_\alpha \rightarrow ^5D_\beta$ resulta no parâmetro termométrico denotado como $\alpha\beta/\alpha'\beta'$ (SOUZA et al., p. 1-12, 2022).

Tabela 4.3: Intensidades integradas do espectro de excitação do complexo Eu-EDTA, monitorado em 613 nm, em temperaturas variando de 286 a 336 K.

T (K)	$^7F_{0,1} \rightarrow ^5L_6$	$^7F_0 \rightarrow ^5D_1$	$^7F_1 \rightarrow ^5D_1$	$^7F_2 \rightarrow ^5D_1$	$^7F_2 \rightarrow ^5D_2$
286	6462488	115120	280161	15957	34729
296	7678062	134025	341005	18349	40163
306	4850404	94820	249088	17274	34942
316	4531449	91209	245362	18481	36102
326	3905380	82369	229112	19244	35883
336	3905380	61380	181614	17189	30480

Tabela 4.4: Intensidades integradas do espectro de excitação do complexo Eu-EDTA, monitorado em 697 nm, em temperaturas variando de 286 a 336 K.

T (K)	$^7F_{0,1} \rightarrow ^5L_6$	$^7F_0 \rightarrow ^5D_1$	$^7F_1 \rightarrow ^5D_1$	$^7F_1 \rightarrow ^5D_0$	$^7F_0 \rightarrow ^5D_0$
286	2041104	336357	647824	240175	175494
296	2513924	369330	770676	249983	183626
306	1732445	299925	603927	225624	162007
316	1685023	292239	598892	222614	158115
326	1543379	266842	565188	210176	147418
336	1143967	208291	448395	178982	119504

Os parâmetros termométricos Δ_i demonstraram comportamento típico da distribuição de Boltzmann, permitindo a linearização dos dados em gráficos de $\ln(\Delta_i)$, versus $1/T$ (Tabelas 4.5 e 4.6). As inclinações dessas retas correspondem a $-\Delta E_i/k_B$, servindo como critério de validação dos parâmetros. Os dados obtidos a 296 K foram considerados discrepantes e excluídos da análise. Após essa exclusão, apenas o parâmetro 11/01 (a 697 nm) apresentou comportamento adequado como termômetro primário-T, com $R^2(\text{adj}) = 0,985$; os demais mostraram baixa confiabilidade, atribuída à fraca intensidade das bandas naquela região espectral. Os resultados desses ajustes lineares estão apresentados abaixo, com declividades negativas típicas de 354, 956 e 1309 K para o Eu-EDTA.

Tabela 4.5: Valores negativos das declividades e coeficientes de determinação ajustados, $R^2(\text{ajustado})$, dos ajustes lineares dos gráficos de $\ln(\Delta_i)$ versus $1/T$ para o complexo Eu-EDTA monitorado em 613 nm, em temperaturas variando de 287 a 337 K. O ajuste linear excluiu o ponto discrepante correspondente a 296 K.

Termômetro	–Inclinação (K)	$R^2(\text{adj})$
11/01	353.6 ± 35.6	0.961
21/01	1309.5 ± 88.9	0.982
21/11	955.8 ± 55.3	0.987

Tabela 4.6: Valores negativos das declividades e coeficientes de determinação ajustados, $R^2(\text{adj})$, dos ajustes lineares dos gráficos de $\ln(\Delta_i)$ versus $1/T$ para o complexo Eu-EDTA monitorado em 697 nm, em temperaturas variando de 287 a 337 K. O ajuste linear excluiu o ponto discrepante correspondente a 296 K.

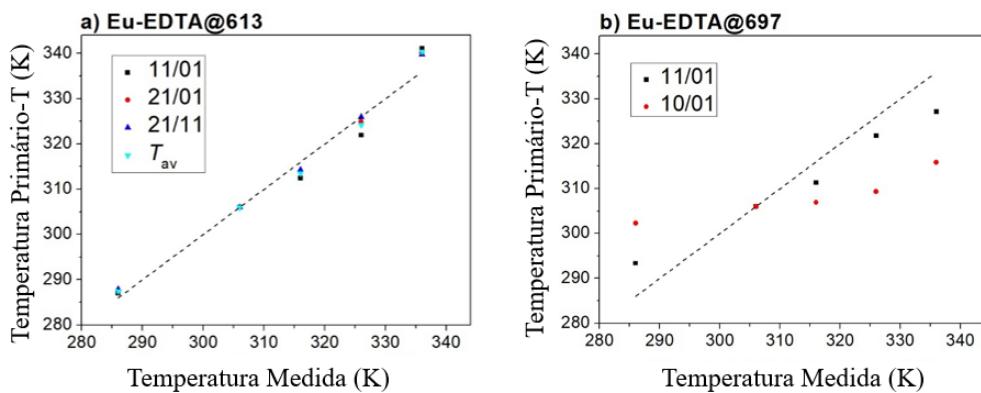
Termômetro	–Inclinação (K)	$R^2(\text{adj})$
10/01	316.2 ± 74.3	0.811
11/01	216.8 ± 13.5	0.985
11/00	52.2 ± 29.1	0.358

Uma validação definitiva desses termômetros é a comparação entre a temperatura prevista por eles e a temperatura de referência medida por um termopar. A temperatura prevista pelos termômetros primários-T foi obtida pela Eq. (4.1), utilizando 306 K para o Eu-EDTA como temperatura de referência T_0 e $k_B/\Delta E_i$ determinado a partir do inverso da declividade dos gráficos $\ln(\Delta_i)$ versus $1/T$.

Os resultados apresentados na Fig. 4.9 evidenciam a maior precisão dos termômetros baseados nos espectros de excitação monitorados na emissão hipersensível

do Eu(III). Isso é particularmente evidente para o Eu-EDTA monitorado a 697 nm, que resultou em termômetros com baixa precisão (Fig. 4.9b).

Fig. 4.9: Temperatura prevista pelos termômetros primários-T e suas médias (T_{av}) em comparação com a temperatura medida por um termopar: (a) Termômetros 11/01, 21/01 e 21/11 para o Eu-EDTA monitorado em 613 nm (Eu-EDTA@613) e (b) Termômetros 11/01 e 10/01 para o Eu-EDTA monitorado em 697 nm (Eu-EDTA@697).



Fonte: O autor

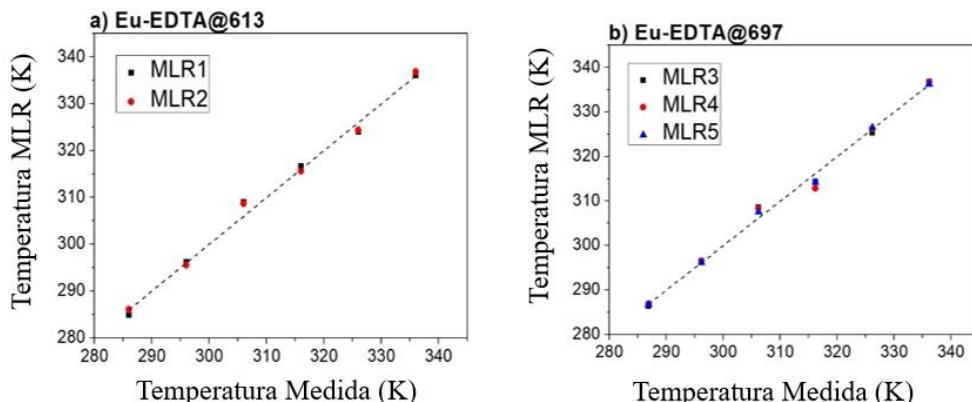
Com a excitação monitorada em 613 nm, associada à transição hipersensível, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, foram definidos três termômetros primários-T eficazes: 11/01, 21/01 e 21/11. Quando a emissão foi monitorada em 697 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_4$), as razões 10/00, 11/01, 01/11, 11/00 e 10/01 também serviram como termômetros primários-T; além disso, a razão 10/00 foi empregada como termômetro primário-S, enquanto 10/11 e 00/01 atuaram como termômetros autorreferenciáveis.

A etapa final de validação foi realizada por meio da comparação entre as temperaturas estimadas pelos modelos espectroscópicos e aquelas registradas com termopar, tomando-se como referência o ponto de 306 K. Os parâmetros monitorados a 614 nm (11/01, 21/01 e 21/11) apresentaram elevada precisão, com desvio médio relativo com sinal (mean signed deviation – MSD) de 0,10% e sem sinal (mean unsigned deviation – MUD) de 0,63%. Por outro lado, os parâmetros monitorados em 697 nm foram menos precisos, devido à baixa intensidade emissiva associada a essa transição. Foi observada uma correlação direta entre o coeficiente de determinação ajustado ($R^2(\text{adj})$) e a precisão dos modelos termométricos: quanto maior o $R^2(\text{adj})$, menor o desvio das temperaturas previstas. Além disso, a média das temperaturas obtidas por múltiplos parâmetros Δ_i mostrou-se mais precisa do que estimativas individuais, evidenciando o potencial de abordagens multiparamétricas. Para tal, foi aplicada regressão linear múltipla (MLR),

utilizando os diversos parâmetros Δ_i como variáveis preditoras para a construção de equações de predição de temperatura mais robustas e sensíveis. Para isso, aplicaram-se regressões lineares múltiplas (MLR) que utilizam parâmetros termométricos extraídos dos espectros de excitação. A escolha desses parâmetros levou em conta as intensidades das bandas de excitação e sua variação com a temperatura, inclusive considerando bandas sobrepostas, como as transições $^7F_{0,1} \rightarrow ^5L_6$.

Diversos modelos MLR foram criados para o Eu-EDTA, a saber, para Eu-EDTA@613: MLR1: (0,1)6/01, (0,1)6/11, (0,1)6/21, (0,1)6/22; MLR2: 11/01, 21/01, 21/11; e para Eu-EDTA@697: MLR3: (0,1)6/01, (0,1)6/11, (0,1)6/10, (0,1)6/00; MLR4: 01/11, 11/00, 01/10; MLR5: (0,1)6/01, (0,1)6/11, 01/11, 10/00. Merecem destaque os termômetros MLR2 e MLR5: O modelo MLR2 empregou os parâmetros 11/01, 21/01 e 21/11 no sistema Eu-EDTA monitorado a 613 nm, enquanto o MLR5 foi desenvolvido com os parâmetros (0,1)6/01, (0,1)6/11, 01/11 e 10/00 para o sistema Eu-EDTA monitorado a 697 nm. A acurácia dos termômetros baseados em MLR superou significativamente a dos termômetros individuais. No caso do Eu-EDTA@697, foi possível incluir no modelo o dado atípico obtido a 296 K, resultando em um ajuste robusto e melhoria da precisão. Os valores obtidos para o desvio médio quadrático (MSD) e o desvio médio absoluto (MUD) variaram entre 0,001% a 0,003% e 0,21% a 0,35%, respectivamente, muito inferiores aos valores dos melhores termômetros isolados (-0,57% e 1,60%) (fig. 4.10).

Fig. 4.10: Temperatura prevista pela regressão linear múltipla (MLR) dos parâmetros termométricos em comparação com a temperatura medida por um termopar: (a) MLR1: (0,1)6/01, (0,1)6/11, (0,1)6/21, (0,1)6/22; MLR2: 11/01, 21/01, 21/11 termômetros de Eu-EDTA monitorado em 613 nm (Eu-EDTA@613) e (b) MLR3: (0,1)6/01, (0,1)6/11, (0,1)6/10, (0,1)6/00; MLR4: 01/11, 11/00, 01/10; MLR5: (0,1)6/01, (0,1)6/11, 01/11, 10/00 para Eu-EDTA monitorado em 697 nm (Eu-EDTA@697).



Fonte: O autor

Outro aspecto relevante observado foi o aumento da sensibilidade térmica relativa S_r com a temperatura nos termômetros multiparamétricos MLR1, MLR3 e MLR4, contrastando com o comportamento dos termômetros individuais, que apresentaram redução da sensibilidade com o aumento da temperatura, de forma proporcional ao inverso do quadrado da temperatura. Esse fenômeno destaca o potencial dos termômetros multiparamétricos em fornecer previsões mais confiáveis e sensíveis. Para o Eu-EDTA, a aplicação da regressão linear múltipla tornou possível prever com alta precisão a temperatura em soluções aquosas, representando um avanço importante na termometria óptica em meios líquidos.

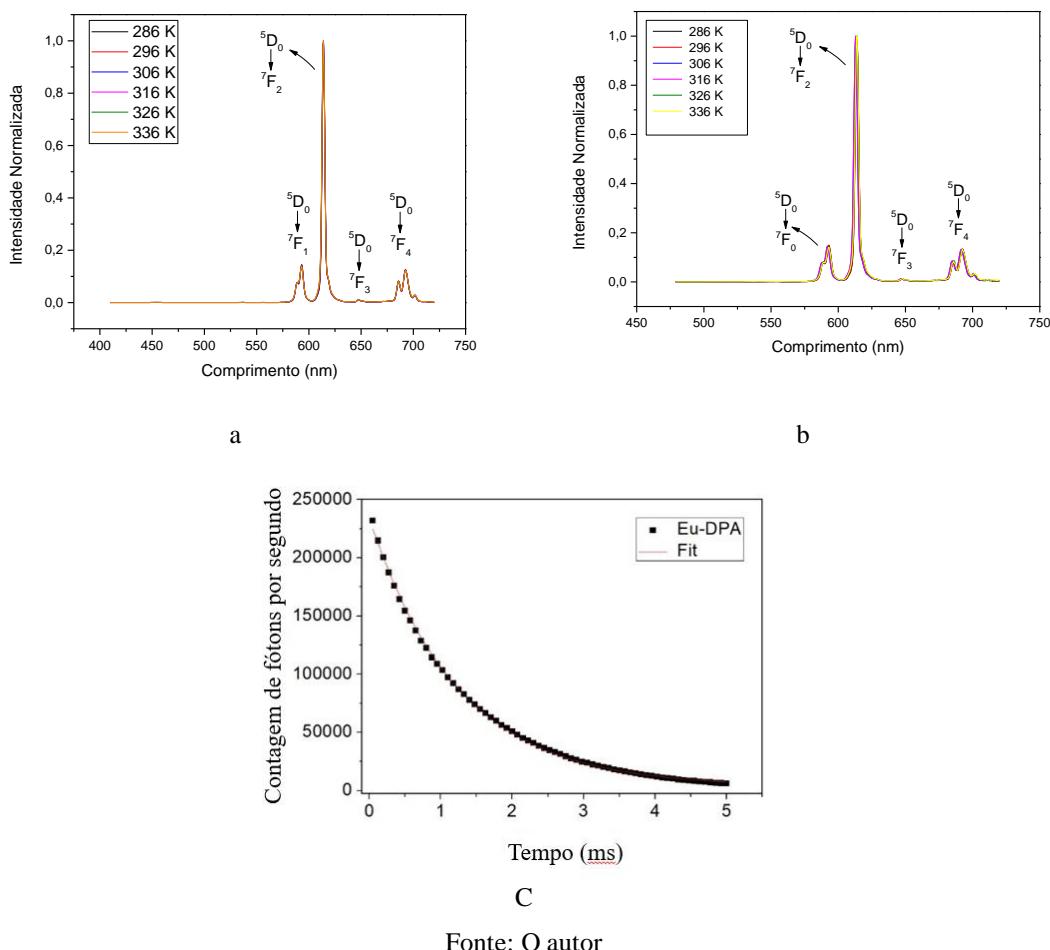
O complexo $[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}$, semelhante ao Eu-EDTA, foi escolhido devido à sua alta solubilidade em água, facilidade de síntese, simplicidade na caracterização, ampla disponibilidade comercial, baixo custo e notável estabilidade em solução aquosa, apresentando $\log\beta_3 = 21,65$ em 25°C (HEATHMAN e NASH, p. 2029–2037, 2012). Outro fator relevante é a ausência de cromóforos com absorção acima de 400 nm, o que permite a observação de múltiplas transições 4f-4f nos espectros de excitação, fundamentais para a definição de parâmetros termométricos. Sua estrutura e propriedades fotofísicas em meio aquoso são bem conhecidas e extensamente descritas na literatura.

Em solução aquosa, os complexos Eu-DPA podem existir na forma geral $[\text{Eu}(\text{DPA})_n(\text{H}_2\text{O})_{9-3n}]^{(3-2n)}$, com o valor de n variando entre 0 e 3, dependendo da proporção molar Eu:DPA (BINNEMANS, HERCK e GÖRLLER-WALRAND, p. 297–302, 1997). Em pH acima de 6 e na razão estequiométrica 1:3, a complexação é completa, resultando exclusivamente na formação do complexo $[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}(\text{aq})$, cuja simetria é aproximadamente D_3 (BINNEMANS, p. 1-45, 2015). Essa espécie predomina devido às elevadas constantes de estabilidade dos complexos sucessivos: $\log\beta_1 = 8,9$, $\log\beta_2 = 15,6$ e $\log\beta_3 = 21,6$ (HEATHMAN e NASH, p. 2029–2037, 2012). Vale destacar que o $[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}(\text{aq})$ não possui moléculas de água diretamente coordenadas, diferentemente de complexos como o Eu-EDTA, conferindo-lhe propriedades fotofísicas distintas (SU, p. 10352–10353, 2009). No contexto da termometria em sistemas biológicos, essa capacidade de ligação direcionada torna possível o uso dos complexos como sondas termométricas para mapeamento de temperatura em nível molecular.

Os espectros de emissão do $[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}(\text{aq})$ obtidos neste estudo (fig. 4.11a e 4.11b) e curva de decaimento da emissão, 1.237 ms, (fig. 4.11c), 1.237 ms estão em acordo com os valores descritos na literatura (BRYDEN e REILLEY, p. 610–615, 1982; HORROCKS e SUDNICK, p. 384–392, 1981; DEXPERT-GHYS e PIRIOU, 1987;

HORROCKS e SUDNICK, p. 1194–1196, 1979), corroborando sua identidade estrutural e espectroscópica. Para demonstrar a aplicabilidade dos termômetros moleculares primários-T desse sistema baseados em espectros de excitação de Eu(III) em meio aquoso, o Eu-DPA foi utilizado como uma das espécies modelo. Os espectros de excitação foram registrados em cubetas convencionais de espectrofluorômetro acoplado a um sistema termostatado, cobrindo a faixa de temperatura fisiológica.

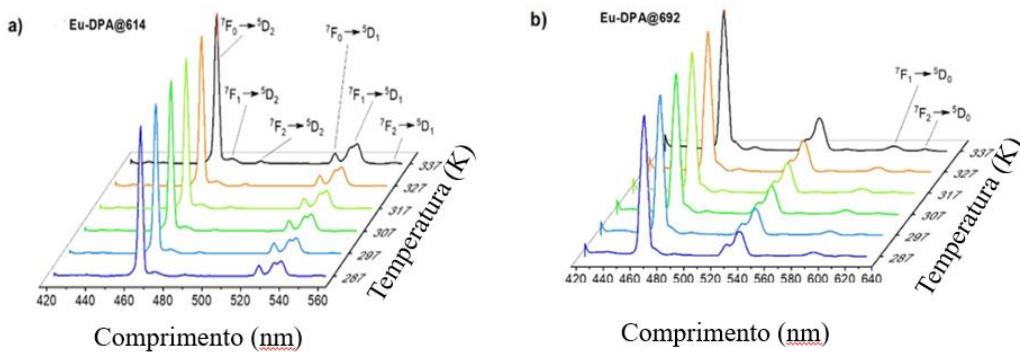
Figura 4.11: Espectros de emissão da solução aquosa de Eu-DPA 7,2 mmol/L excitada em a) 394 e b) 464 nm, para temperaturas variando de 286 a 336 K c) Curva de decaimento da emissão da solução aquosa de Eu-dpa 7,2 mmol/L, excitada em 295 nm e monitorada em 615 nm.



Fonte: O autor

No caso específico da solução aquosa do Eu-DPA, os espectros de excitação foram monitorados com emissão em 614 nm e 692 nm, com as medidas realizadas no intervalo de temperatura entre 287 e 337 K (Fig. 4.12).

Fig. 4.12. Espectros de excitação da solução aquosa de Eu-DPA 7,2 mmol/L monitorada em a) 614 nm (Eu-DPA@614) e b) 692 nm (Eu-DPA@692) para temperaturas variando de 287 a 337 K.



Fonte: O autor

Na solução de Eu-DPA, os espectros de excitação monitorados em 614 nm (designados como Eu-DPA@614) (fig. 4.12a), obtidos na faixa de temperatura de 287 a 337 K, exibem bandas bem definidas em 487, 526 e 537 nm. Essas bandas correspondem, respectivamente, às transições $^7F_2 \rightarrow ^5D_2$, $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$ e $^7F_1 \rightarrow ^5D_1$ (BINNEMANS, 2015), e podem ser utilizadas como fontes de parâmetros sensíveis à temperatura. Já os espectros registrados com detecção em 697 nm (Eu-DPA@697) apresentam as seguintes transições: $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$ (526 nm), $^7F_1 \rightarrow ^5D_1$ (537 nm), $^7F_1 \rightarrow ^5D_0$ (591 nm) e $^7F_2 \rightarrow ^5D_0$ (614 nm) (fig. 4.12b), também apropriadas para aplicações termométricas.

Os espectros de emissão, obtidos com excitação em 394 nm ($^7F_0 \rightarrow ^5L_6$) e em 464 nm ($^7F_0 \rightarrow ^5D_2$), mostram as transições características $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ (com J variando de 0 a 4), compatíveis com os dados relatados na literatura (BINNEMANS, 2015) para o complexo $[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}(\text{aq})$. Verificou-se que as intensidades dos espectros de excitação do Eu-DPA superam significativamente as observadas para o Eu-EDTA, especialmente quando monitoradas em 697 nm. Esse aumento de intensidade é atribuído à ausência de moléculas de água diretamente coordenadas no Eu-DPA, o que diminui os processos de desativação não radiativa a partir do nível emissor 5D_0 , favorecendo uma emissão mais eficiente. Essa observação é corroborada pelos tempos de vida de emissão medido: 1,237 ms para o $[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3-}(\text{aq})$, valor compatível com os relatados na literatura (Latva, Kankare e Haapakka, 2016; Supkowski e Horrocks, 2002), confirmando a identidade espectroscópica do complexo.

Diversas bandas observadas nos espectros de excitação do Eu-DPA são adequadas para o desenvolvimento de termômetros ópticos, pois exibem intensidades integradas consideráveis que variam com a temperatura (Tabela 4.7 e 4.8). As transições 4f–4f

envolvidas são do tipo $^7F_\alpha \rightarrow ^5D_\beta$, com α e β assumindo valores entre 0 e 2. A razão entre as intensidades dessas transições define os parâmetros termométricos $\alpha\beta/\alpha'\beta'$ (SOUZA et al., p. 1-12, 2022).

Tabela 4.7: Intensidades integradas do espectro de excitação do complexo Eu-DPA, monitorado em 614 nm, em temperaturas variando de 287 a 337 K.

T (K)	$^7F_0 \rightarrow ^5D_1$	$^7F_1 \rightarrow ^5D_1$	$^7F_2 \rightarrow ^5D_2$
287	507208	1671156	72194
297	538083	1889050	90395
307	449421	1671889	87249
317	429938	1659783	93836
327	402376	1634360	100117
337	352141	1477505	97834

Tabela 4.8: Intensidades integradas do espectro de excitação do complexo Eu-DPA, monitorado em 692 nm, em temperaturas variando de 287 a 337 K.

T (K)	$^7F_0 \rightarrow ^5D_1$	$^7F_1 \rightarrow ^5D_1$	$^7F_2 \rightarrow ^5D_1$	$^7F_1 \rightarrow ^5D_0$	$^7F_2 \rightarrow ^5D_0$
287	512506	1826486	103957	355213	75646
297	545508	2035623	116982	391546	89624
307	463068	1782865	114502	345258	88494
317	423014	1736724	110446	337086	92255
327	396251	1696163	111791	328139	95812
337	346382	1503592	110185	301597	95661

Com base nos espectros de excitação monitorados em 614 nm, foram definidos três termômetros primários-T: 11/01, 22/01 e 22/11. Quando a detecção foi feita em 692 nm, foram identificados os seguintes termômetros primários-T: 11/01, 21/01, 21/11, 10/01, 20/01, 20/10, 20/11 e 21/10. Os parâmetros autorreferenciados 11/10 e 21/20 também puderam ser obtidos. Um termômetro primário-S com base na razão 10/20 foi estabelecido e será discutido em sequência.

As equações termométricas obtidas para Δ_i seguem a forma típica da distribuição de Boltzmann, e os gráficos de Arrhenius ($\ln(\Delta_i)$ em função de $1/T$) revelaram linearidade com inclinações negativas, em conformidade com $-\Delta E_i/k_B$. Os coeficientes de determinação ajustados $R^2(\text{adj})$ foram superiores a 0,97 para a maioria dos modelos, com exceção dos termômetros 21/11 ($(R^2(\text{adj}) = 0,864)$ e 21/10 ($(R^2(\text{adj}) = 0,901)$). As Tabelas

4.9 e 4.10 apresentam os resultados completos, incluindo inclinações negativas de 467, 818 e 1285 K, valores compatíveis com os níveis de energia do Eu(III) em LaF₃(s) e próximos aos observados para o complexo sólido [Eu(hfa)₃bpyO₂] (SOUZA et al., p. 1-12, 2022).

Tabela 4.9: Valores negativos das declividades e coeficientes de determinação ajustados, R²(ajustado), dos ajustes lineares dos gráficos de ln(Δ_i) versus 1/T para o complexo Eu-DPA monitorado em 614 nm, em temperaturas variando de 287 a 337 K.

Termômetro	–Inclinação (K)	R ² (adj)
11/01	466.8 ± 15.6	0.994
22/11	818.0 ± 7.1	0.999
22/01	1284.8 ± 18.7	0.999

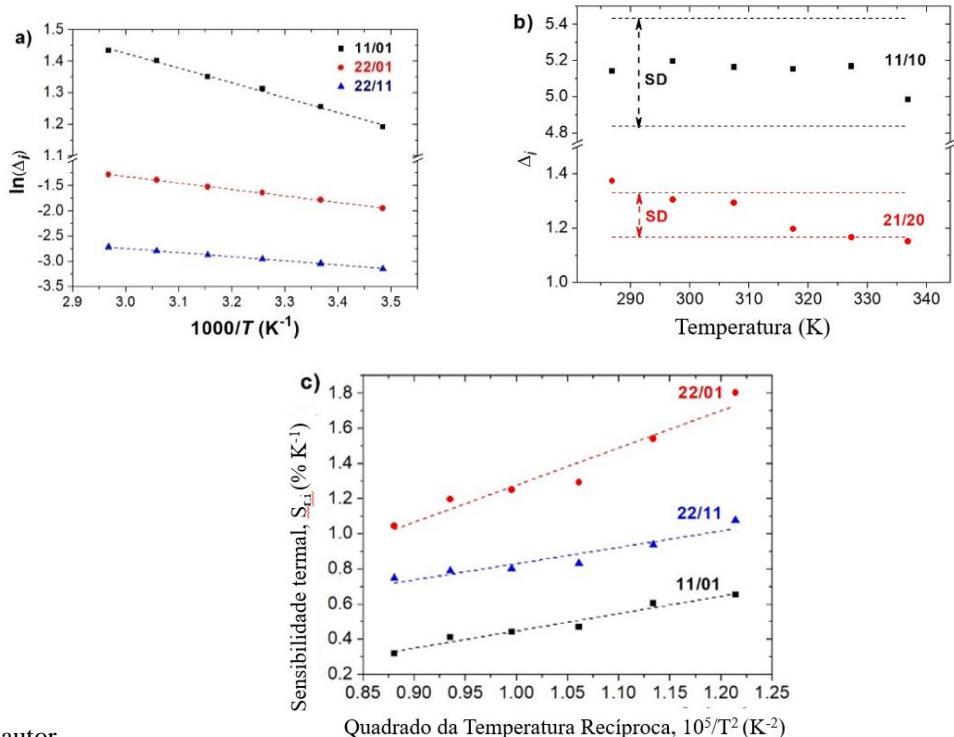
Tabela 4.10: Valores negativos das declividades e coeficientes de determinação ajustados, R²(ajustado), dos ajustes lineares dos gráficos de ln(Δ_i) versus 1/T para o complexo Eu-DPA monitorado em 692 nm, em temperaturas variando de 287 a 337 K.

Termômetro	–Inclinação (K)	R ² (adj)
11/01	405.0 ± 26.5	0.979
21/01	862.6 ± 58.5	0.977
21/11	457.6 ± 79.9	0.864
10/01	450.8 ± 26.9	0.982
20/01	1222.0 ± 35.2	0.996
20/10	771.3 ± 26.4	0.994
20/11	817.1 ± 48.5	0.983
21/10	411.8 ± 60.4	0.901

Outra validação da equação termométrica é a avaliação dos termômetros autorreferenciados, os quais, em diferentes temperaturas, devem apresentar o mesmo valor dos parâmetros termométricos. Estes são relevantes para verificar desvios de temperatura do dispositivo de medição. O desempenho dos termômetros autorreferenciados 11/10 e 21/20, obtidos a partir dos espectros de excitação do Eu-DPA@692 nm, pode ser verificado na Fig. 4.15b e na Tabela 4.11. De fato, seu desempenho é excepcional, com valores médios de 5,135 e 1,248 para 11/10 e 21/20, respectivamente, e pequenos desvios padrão: 0,297 e 0,081. Esses resultados são muito semelhantes aos de termômetros autorreferenciados anteriores baseados em um complexo

de β -dicetonato no estado sólido (SOUZA et al., p. 1-12, 2022). A sensibilidade térmica relativa prevista, $S_{r,i}$, apresentou uma variação linear com T^{-2} , como esperado a partir da equação termométrica, confirmando sua robustez. Os gráficos de $S_{r,i}$, em função de T^{-2} foram apresentados na Fig. 4.13a para termômetros representativos e demonstram o comportamento linear esperado, com inclinações coerentes com os valores negativos das declividades obtidas nos gráficos de $\ln(\Delta_i)$ versus $1/T$ (Figura 4.13c). Os valores de $S_{r,i}$ para os termômetros do tipo $2\beta/0\beta'$ oscilaram entre aproximadamente 1,8% e 1,0% K $^{-1}$ no intervalo de 15 a 65 °C. Para os termômetros $2\beta/1\beta'$, os valores ficaram entre 1,1% e 0,7% K $^{-1}$, enquanto para os do tipo $1\beta/0\beta'$, os valores variaram entre 0,6% e 0,3% K $^{-1}$. Esses resultados são considerados altos para termômetros ópticos baseados em luminescência e estão em linha com os obtidos para o complexo $[\text{Eu(hfa)}_3\text{bpyO}_2]$ em estado sólido.

Fig. 4.13. (a) Gráficos do logaritmo dos parâmetros termométricos, $\ln(\Delta_i)$, em função do inverso da temperatura medida com o termopar, $1/T$, para os termômetros 11/01, 22/01 e 22/11 dos espectros de excitação do Eu-DPA monitorados em 614 nm (Eu-DPA@614). As linhas tracejadas representam os ajustes lineares. (b) Dependência dos parâmetros termométricos, Δ_i , com a temperatura para os termômetros de autorreferência 11/10 e 21/20 (mesmos níveis iniciais), obtidos a partir dos espectros de excitação do Eu-DPA monitorados em 692 nm (Eu-DPA@692). As linhas indicam os limites do desvio padrão em relação à média. (c) Sensibilidades relativas experimentais (símbolos) e previstas (linhas tracejadas), $S_{r,i}$, em função do inverso do quadrado da temperatura, para os termômetros 11/01, 22/11 e 22/01 dos espectros de excitação do Eu-DPA monitorados em 614 nm (Eu-DPA@614).



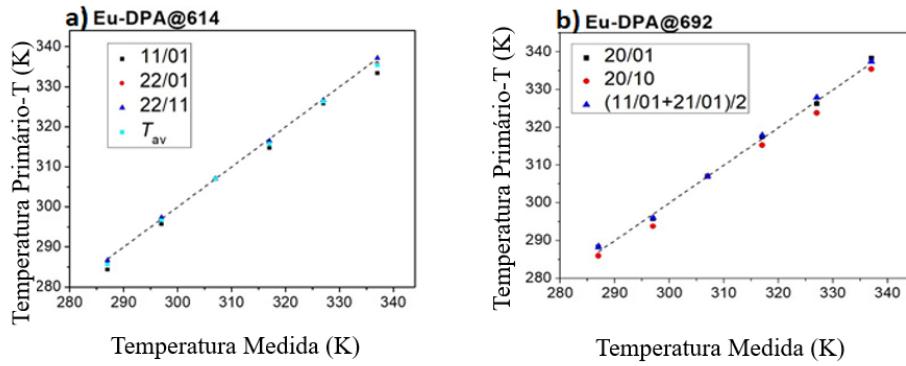
Fonte: O autor

Tabela 4.11: Parâmetros termométricos, Δ_i , dos termômetros de autorreferência 11/10 e 21/20, obtidos para o Eu-DPA monitorado a 614 nm.

T (K)	11/10	21/20
287	5.142	1.374
297	5.199	1.305
307	5.164	1.294
317	5.152	1.197
327	5.169	1.167
337	4.985	1.152
Média	5.135	1.248
Desvio padrão	± 0.297	± 0.0814

A temperatura estimada pelos termômetros primários-T baseados no Eu-DPA foi calculada adotando 307 K como temperatura de referência (T_0) e utilizando o valor de $k_B/\Delta E_i$ obtido a partir do inverso da inclinação do gráfico $\ln(\Delta_i)$ versus $1/T$. Os resultados indicam que os termômetros construídos a partir dos espectros de excitação monitorados na emissão hipersensível do Eu(III) apresentam maior precisão. (Fig. 4.14a e 4.14b). No caso do Eu-DPA monitorado em 614 nm (Eu-DPA@614), os valores médios dos desvios relativos com sinal (Mean Signed Deviation – MSD) e sem sinal (Mean Unsigned Deviation – MUD) são os menores, destacando-se o termômetro 22/11, que alcança uma precisão notável de $-0,038\%$ (MSD) e $0,082\%$ (MUD). Outros termômetros, como 11/01 e 22/01, também demonstram excelentes níveis de precisão, com MSD de $-0,58\%$ e $-0,23\%$, respectivamente. Contudo, o fato de MSD e MUD apresentarem valores próximos indica a presença de erros sistemáticos passíveis de correção por métodos estatísticos.

Fig. 4.14. (a) Termômetros 11/01, 22/01 e 22/11 para o Eu-DPA monitorado em 614 nm (Eu-DPA@614). (b) Termômetros 20/01, 20/10 e a média dos termômetros 11/01 e 21/01 para o Eu-DPA monitorado em 692 nm (Eu-DPA@692). As linhas tracejadas em ambos os gráficos representam a reta $y = x$.



Fonte: O autor

Quando o monitoramento é realizado em 692 nm (Eu-DPA@692), o número de termômetros possíveis aumenta para oito, porém com uma leve queda na precisão, provavelmente devido à menor intensidade da emissão nessa faixa, em comparação com a emissão hipersensível em 614 nm. Mesmo assim, os termômetros 20/01, 20/10 e 20/11 exibem boas precisões, com MSD de 0,062%, -0,570% e -0,402%, respectivamente, e esses resultados também podem ser aprimorados com tratamento estatístico.

O termômetro primário-S foi estabelecido a partir da razão 20/10 dos espectros de excitação monitorados em 692 nm (transições $^7F_{1,2} \rightarrow ^5D_0$), sendo o fator pré-exponencial determinado pela razão das respectivas transições, ou seja, $^5D_0 \rightarrow ^7F_{1,2}$, no espectro de emissão, monitorado em 464 nm. Na tabela 4.12 estão mostradas as correspondentes áreas das intensidades integradas, bem como as razões associadas à emissão (02/01) e excitação (20/10).

Tabela 4.12: Intensidades integradas do espectro de emissão do complexo Eu-DPA, monitorado em 464 nm, em temperaturas variando de 286 a 334 K.

T (K)	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	$^7F_1 \rightarrow ^5D_0$	$^7F_2 \rightarrow ^5D_0$	02/01	20/10
285.95	1.06249×10^6	4.17256×10^6	355213.4664	75645.99649	3.92717	0.21296
296.45	1.11303×10^6	4.41733×10^6	391545.6768	89624.04724	3.96873	0.22890
306.35	0.95390×10^5	3.80861×10^6	345258.4359	88494.20129	3.99268	0.25631
316.15	0.89650×10^5	3.60793×10^6	337086.0222	92255.32708	4.02447	0.27368
326.15	0.84053×10^5	3.40954×10^6	328139.3226	95812.48781	4.05643	0.29199
334.45	0.71781×10^5	2.93435×10^6	301596.8946	95661.02153	4.08791	0.31718

A estimativa da temperatura por meio deste termômetro primários-S foi obtida a partir dos valores de $\Delta E_i/k_B$ e do fator pré-exponencial A_i (Eq. 4.12). Para obtenção do primeiro valor, foi realizado o ajuste da equação termométrica (Eq. 4.8; Fig. 15), o que

forneceu o valor de $\Delta E_i/k_B = 790,3 \pm 32,9$ K. Com este valor, a diferença de energia $\Delta E_i = 549 \text{ cm}^{-1}$ está em concordância razoável com o valor para o íon Eu(III) isolado: $\Delta E_{12} = 664 \text{ cm}^{-1}$ (Binnemans, 2015). Também o valor de $\Delta E_i/k_B$ pode ser obtido a partir do negativo valor da inclinação do gráfico de Arrhenius para o parâmetro termométrico, ou seja, do ajuste linear de $\ln \Delta_i$ versus $1/T$ (Fig. 16): $\Delta E_i/k_B = 781,3 \pm 32,0$, que está em ótima concordância com aquele obtido do ajuste da equação termométrica. Para obter o fator pré-exponencial A_i , é necessário avaliar os valores das razões das áreas integradas das emissões $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (02/01). De fato, são praticamente constantes com a temperatura, com média 4,010 e desvio-padrão 0,054. Como o fator pré-exponencial é independente da temperatura e é proporcional à razão entre essas áreas, este valor foi utilizado. No entanto, essa razão precisa ser corrigida (Eq. 4.13) pela razão entre os números de onda das transições, que é igual a 0,9633 para todas as temperaturas; e pelo fator dielétrico, $f(n)$, que, na aproximação de Lorentz para campo local, é aproximadamente $f(n) \cong (n^2 + 2)^2 / 9n^2$ e, considerando $n = 1,6$, esse fator tem o valor de 0,9025. Logo, o valor esperado para o fator pré-exponencial é $A_i = 0,9633 \cdot 0,9025 \cdot 4,010 = 3,486$. Este valor está em ótima concordância com o valor obtido do ajuste da equação termométrica ($3,34 \pm 0,35$; Fig. 15). Assim, utilizando a equação do termômetro primário-S:

$$T_{\text{pred}} = \frac{790.36}{\ln(3.341/\Delta)} \quad (4.14)$$

as temperaturas preditas por este termômetro estão mostradas na tabela 4.11.

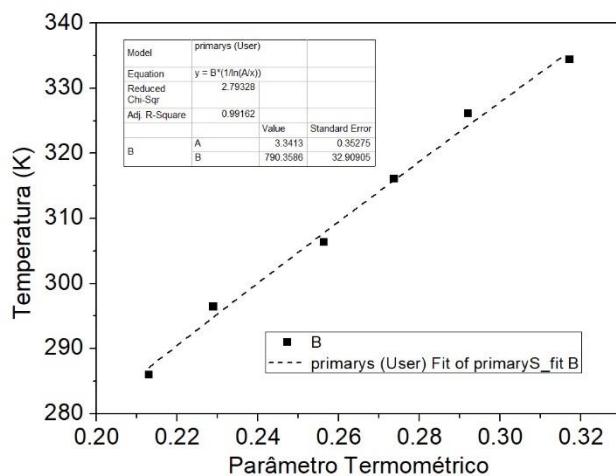
Tabela 4.13: Temperatura medida (K), parâmetro termométrico 20/10, temperatura predita (K) e desvio relativo.

T_{med} (K)	Δ	T_{pred} (K)	δ (%)
285.95	0.21296	287.1	0.402
296.45	0.22890	294.8	-0.547
306.35	0.25631	307.8	0.479
316.15	0.27368	315.9	-0.084
326.15	0.29199	324.3	-0.574
334.45	0.31718	335.7	0.365

Os resultados confirmam o expressivo potencial de aplicação desse sistema (Fig. 4.17), evidenciando alta precisão, com desvio médio relativo com sinal (*mean signed deviation* – MSD) de 0,0067% e, sem sinal (*mean unsigned deviation* – MUD), de 0,41%.

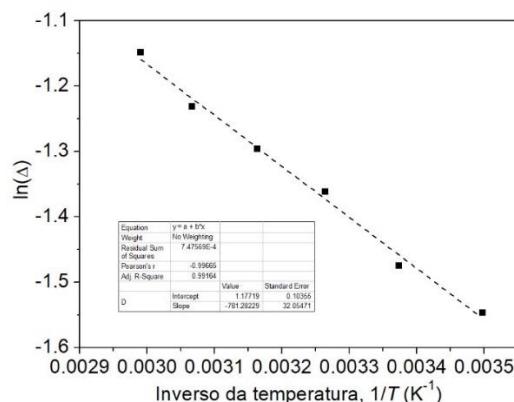
Vale ressaltar que, mesmo para este sistema, apesar limitações do aparato experimental utilizado no controle da temperatura, ótimos resultados foram obtidos. Além disso, o valor adotado para o índice de refração, embora possa não corresponder exatamente ao do sistema, deve ter pouco impacto no resultado, uma vez que o fator dielétrico $f(n)$ apresenta fraca dependência em relação ao índice de refração (ver figura S7 da referência Souza et al., 2022).

Fig. 4.15. Gráfico da temperatura versus o parâmetro termométrico (Δ_i) para o termômetro 20/10 obtido dos espectros de excitação Eu-DPA monitorados a 692 nm (Eu-DPA@692). A linha tracejada corresponde ao ajuste à equação do tipo $y = B^*(1/\ln(A/x))$.



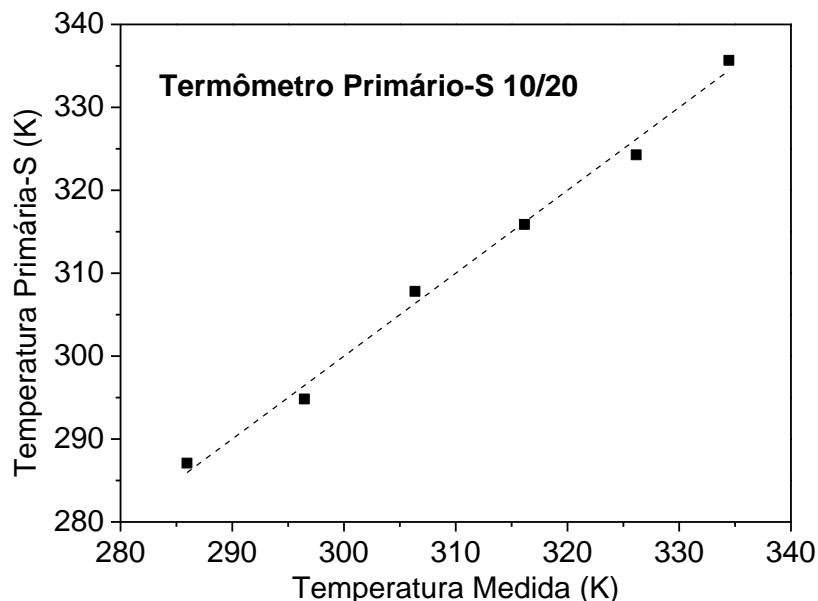
Fonte: O autor

Fig. 4.16. Gráfico do logaritmo do parâmetro termométrico, $\ln(\Delta_i)$, com a temperatura recíproca medida com um termopar, $1/T$, para o termômetro 20/10 dos espectros de excitação Eu-DPA monitorados a 692 nm (Eu-DPA@692). A linha tracejada corresponde ao ajuste linear.



Fonte: O autor

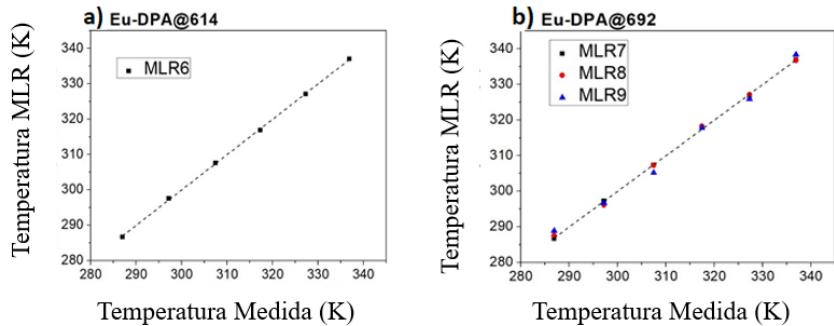
Fig. 4.17: Gráfico da temperatura predita pelo termômetro primário-S 10/20 para o Eu-DPA monitorado em 692 nm versus temperatura medida. A linha tracejada representa a reta $y = x$.



Termômetros multiparamétricos por regressão linear múltipla (MLR) também foram propostos a partir do sistema Eu-DPA, a saber, para Eu-DPA@614: MLR6: 11/01, 22/11, 22/01; e para Eu-DPA@692: MLR7: 21/01, 10/01, 20/10, 21/10; MLR8: 21/11, 20/01, 20/11, 11/01; and MLR9: 21/11, 20/01, 20/11.

A precisão dos termômetros multiparamétricos obtidos por regressão linear múltipla (MLR) para Eu-DPA supera significativamente a dos termômetros individuais (Fig.4.18). O termômetro MLR6, referente ao Eu-DPA monitorado em 614 nm, apresenta uma precisão excepcional, com médias dos desvios relativos com sinal (MSD) de apenas 0,0003% e sem sinal (MUD) de 0,08%. Para medições na faixa da primeira janela biológica, o termômetro MLR7 também demonstra alta precisão, registrando MSD de -0,01% e MUD de 0,06%. As sensibilidades térmicas relativas (S_r) dos termômetros MLR para Eu-DPA variam entre cerca de 3,2% e 8,2% K^{-1} , o que representa um aumento de cinco a seis vezes em relação às sensibilidades dos termômetros individuais, que estão na faixa de 1,0% a 1,8% K^{-1} . Além disso, algumas das precisões observadas nos termômetros individuais de Eu-DPA são comparáveis ou até superiores às registradas em sistemas sólidos com sensibilidades similares.

Fig. 4.18: Temperatura prevista pela regressão linear múltipla (MLR) dos parâmetros termométricos em comparação com a temperatura medida por um termopar: (a) MLR6: 11/01, 22/11, 22/01 termômetros para Eu-DPA monitorado em 614 nm (Eu-DPA@614) e (b) MLR7: 21/01, 10/01, 20/10, 21/10; MLR8: 21/11, 20/01, 20/11, 11/01; and MLR9: 21/11, 20/01, 20/11 termômetros para Eu-DPA monitorado em 692 nm (Eu-DPA@692).



Fonte: O autor

A aplicação da metodologia MLR não apenas melhora a confiabilidade, sensibilidade e robustez dos termômetros baseados em Eu-DPA, mas também amplia seu potencial para estimativas de temperatura mais precisas em soluções aquosas. Um comportamento notável identificado foi o aumento da sensibilidade térmica relativa (S_r) com a elevação da temperatura nos termômetros MLR, o que contrasta com a tendência usual de diminuição observada nos termômetros individuais. Apesar de não ter sido detectada uma relação clara entre os coeficientes ajustados β_i e a precisão ou sensibilidade dos termômetros, esses resultados mostram-se bastante promissores.

Esses avanços reforçam a robustez da técnica de termometria por excitação aplicada ao complexo Eu-DPA, apontando para possíveis usos em ambientes biológicos simulados e reais. Pesquisas futuras poderão explorar o desenvolvimento de termômetros primários baseados em espectros de emissão, a definição do limite de detecção em termos de concentração, e a investigação de outros complexos aquosos com luminescência otimizada, com o objetivo de realizar mapeamentos térmicos em nível celular.

5.0

FOTOESTABILIDADE

Este capítulo aborda os estudos de fotodegradação e os mecanismos descritos na literatura, além de detalhar os procedimentos experimentais adotados para a síntese dos compostos, incluindo dois inéditos, com o objetivo de correlacionar os dados obtidos por modelagem computacional com os dados experimentais e bibliográficos. Também são apresentados os métodos de estrutura eletrônica empregados na modelagem computacional. Os resultados preliminares desse estudo são discutidos com foco na caracterização das propriedades estruturais e eletrônicas, bem como na determinação dos estados excitados dos compostos sintetizados e modelados.

5.1 FOTOESTABILIDADE EM COMPLEXOS CONTENDO ÍONS LANTANÍDEOS

Os complexos com íons lantanídeos coordenados a ligantes β -dicetonatos são amplamente aplicados como marcadores ópticos, dispositivos eletroluminescentes e em fluoroimunoensaios (WANG, 2012, p. 249). Entretanto, essas aplicações são limitadas devido à baixa fotoestabilidade observada em complexos deste tipo, geralmente avaliada por meio da observação na diminuição ou supressão da luminescência. Por exemplo, para os compostos contendo íons Eu^{3+} e Tb^{3+} , o acompanhamento pode ser feito por meio do monitoramento das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0-4}$ e $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_{6-0}$, respectivamente, ao longo do tempo de exposição à radiação.

Em geral, a fotodegradação sob irradiação UV de compostos de coordenação contendo íons lantanídeos está associada à fotodegradação dos ligantes, o que ocasiona uma diminuição na intensidade da luminescência desses complexos (QUIAN e WANG, 2000, p. 1-6; GAMEIRO et al., 2001, p. 1-4; NOCKEMANN et al., 2005, p. 1-3). Esse processo de fotodegradação já foi observado em complexos de lantanídeos com ligantes β -dicetonatos (por exemplo, não aromáticos, tal como o acetilacetona (acac), e em ligantes aromáticos, como o 4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butanedionato (btfa), 4,4,4-trifluoro-1-(2-tienil)-1,3-butanedionato (tta), 4,4,4-trifluoro-1-(2-naftil)-1,3-

butanediônato (nta)), derivados de ácidos carboxílicos, criptandos e metanoseleninatos (LIMA et al., 2013, p. 2).

Embora essa seja frequentemente uma característica indesejável para aplicações tecnológicas, alguns trabalhos mostram sua utilização para o desenvolvimento de dosímetros de radiação nas regiões UV relacionadas com danos à pele por UV-A (365 nm), UV-B (315 nm) e UV-C (290 nm). A diminuição da emissão eletroluminescente, e/ou do tempo de vida de determinados estados em sistemas contendo íons trivalentes de lantanídeos, em particular, o íon Eu^{3+} , tem sido utilizada como método radiométrico de baixo custo, visual, e em tempo real, para quantificação de exposição à radiação UV (QUIRINO et al., 2011, p. 1-5).

Em particular, é observado que no complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ (bipy = 2,2-bipiridina) quando submetido à radiação UV, as intensidades de emissão diminuem rapidamente. Esse processo é irreversível e foi atribuído, baseado em alguns trabalhos na literatura (Quirino et al., 2008; Batista et al., 1997; de Sá et al., 2000), à fotodegradação do ligante. Como os ligantes não sofrem degradação fora da região espectral UV, ele pode ser utilizado para a confecção de dosímetro seletivo para exposição à luz do sol (QUIRINO et al., 2011, p. 1-5).

Outro sistema desse tipo, que envolve a utilização dos complexos de íons trivalentes de európio e/ou térbio dispersos em um sistema em que a parte ativa é uma fina camada de esmalte de nitro-celulose, também se mostrou relevante como dosímetro seletivo para a região UV, ajustável por meio da variação da quantidade de pó utilizado ou do tipo de complexo (GAMEIRO et al., 2001), cuja diminuição na intensidade observada, após exposição à radiação, é explicada em termos da fotodegradação do ligante. Um ano mais tarde, o mesmo grupo analisou um filme fino (600 Å) obtido por evaporação térmica de solução de complexos do tipo $[\text{Eu}(\text{L})_3\text{L}']$, em que $\text{L} = \text{btfa}$, tta ou hfc , e $\text{L}' = \text{phen}$ ou bipy ($\text{tta} = 4,4,4\text{-trifluoro-1-tienil-2,4-butandiona}$, $\text{hfc} = 6,7,7,8,8,8\text{-heptafluoro-2,2-dimetil-1,3,5-hidroxidometileno (+) cânfora}$, $\text{phen} = 1,10\text{-fenantrolina}$) por AFM (*Atomic Force Microscopy*). Nenhuma mudança na morfologia dos filmes finos é observada, ou seja, essencialmente as imagens antes e após a exposição à radiação UV são as mesmas, indicando que nenhuma perda significativa de massa ocorreu (GAMEIRO et al., 2002, p. 1-4).

O processo de fotodegradação tem sido atribuído na literatura ao “photobleaching”, a danos químicos induzidos por fótons e ao tautomerismo ceto-enol. Vale destacar uma estratégia bastante difundida para o aumento da fotoestabilidade: incorporar o complexo

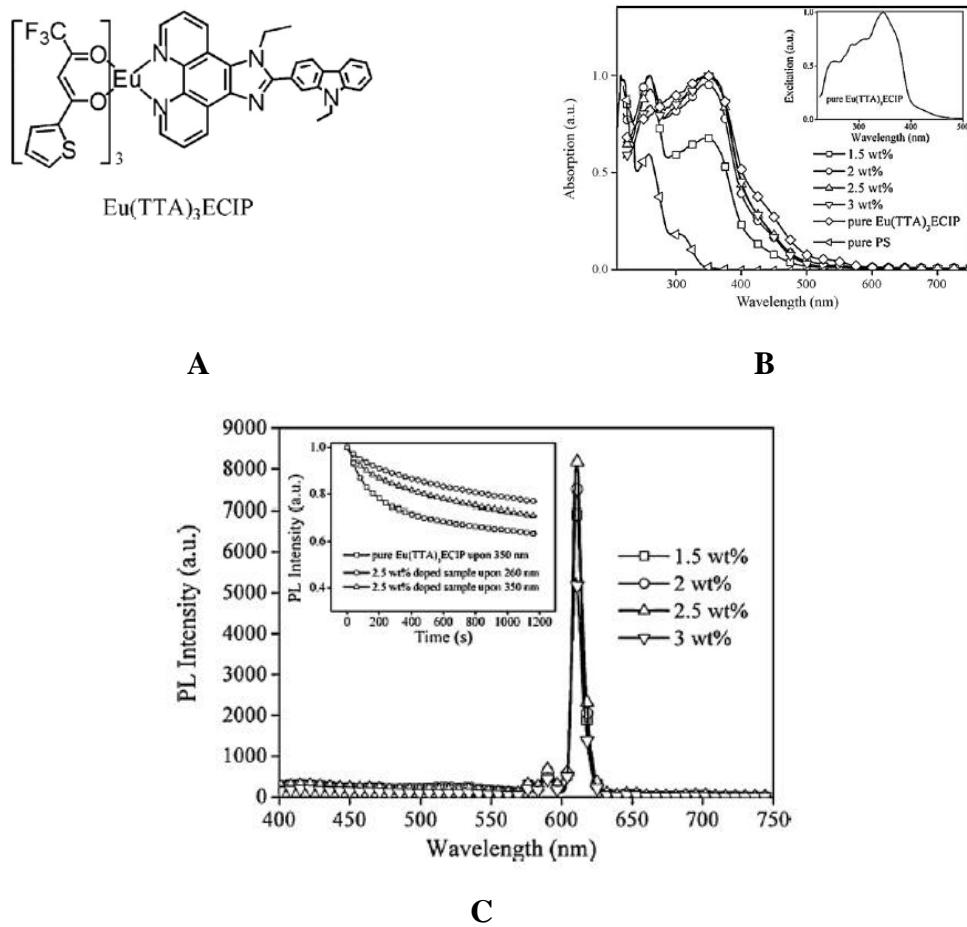
em materiais ou matrizes hospedeiras a fim de proteger o complexo e evitar que este sofra decomposição UV permitindo, por exemplo, maior tempo de utilização quando comparado ao complexo não incorporado. Exemplos de materiais nos quais tem incorporados complexos proporcionando redução significativa nas suas decomposições (Dias et al., 2009; Xu et al., 2002; Nockemann et al., 2005; Songzhu et al., 2010) estão discutidos no parágrafo seguinte, contudo, pouco se discute na literatura a respeito dos possíveis mecanismos envolvidos, não estando, portanto, bem estabelecido a(s) origem(ns) de tal processo.

Visando superar as limitações das aplicações associadas à fotodegradação dos complexos com íons lantanídeos coordenados a ligantes β -dicetonatos quando expostos sob irradiação UV, e, consequentemente, trazer melhoria nas propriedades relacionadas à emissão de luz, bem como a estabilidade térmica e propriedades mecânicas, complexos deste tipo vêm sendo incorporados em materiais híbridos orgânico-inorgânico derivados de sol-gel (Lima et al., 2013), em matrizes poliméricas (Kai et al., 2010), materiais mesoporosos (Xu et al., 2002), em líquidos iônicos (Nockemann et al., 2005) e em filmes finos, cuja espessura do filme, natureza e concentração do emissor podem apresentar diferentes comportamentos (GAMEIRO et al., 2002, p.1-4; PAGNOT et al., 2000, p. 1-6). Na maioria desses sistemas, as matrizes nas quais os complexos estão inseridos atuam como gaiolas protetoras, diminuindo significativamente a degradação sob irradiação UV, bem como pode-se alterar a região de absorção da matriz por meio de ajustes químicos da mesma.

Um exemplo de uso dessa estratégia para aumentar a fotoestabilidade em compostos contendo íons lantanídeos para uso em dispositivos sensores de oxigênio é dopá-lo em uma matriz polimérica de poliestireno (PS), uma vez que um dos requisitos necessários para materiais que possam ser utilizados em tais sensores é ter um alto grau de fotoestabilidade. Por exemplo, Songzhu et al. (2010) dopou uma matriz polimérica de PS com o complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{ECIP}]$ em que ECIP = 1-etyl-2-(N-etyl-carbazol-il-4-)-imidazo[4,5-f]-1,10-fenantrolina (Figura 5.1A). Tanto no complexo puro quanto na matriz polimérica ocorre fotodegradação atribuída à decomposição estrutural fotoinduzida, embora haja uma melhoria significativa na fotodurabilidade com o uso da matriz polimérica. A explicação fornecida pelos autores está relacionada com a rigidez que a matriz de PS fornece ao ambiente no qual o complexo está inserido, blindando as moléculas de $[\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{ECIP}]$ da decomposição estrutural fotoinduzida. Além disso, a fotodurabilidade é maior sob excitação em 260 nm (absorção do PS) comparada com a

obtida em 350 nm (absorção do ligante) (Figura 5.1B), atribuído ao fato de que em 260 nm a absorção é majoritariamente devido ao PS, que seria, então, responsável pela transferência de energia para os estados excitados do íon Eu^{3+} , prevenindo, assim, a fotodurabilidade (Figura 5.1C).

Figura 5.1: A) Representação esquemática do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{ECIP}]$; B) Espectro de absorção do PS puro, do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{ECIP}]$ puro e do complexo incorporado em membranas nanofibrosas de PS. Inserção: para o $[\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{ECIP}]$ puro. C) Espectro de emissão sob excitação em 350 nm; Inserção: Curva de decaimento da intensidade de emissão da amostra dopada (2,5% wt) e do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{ECIP}$ puro sob excitação em 350 nm.

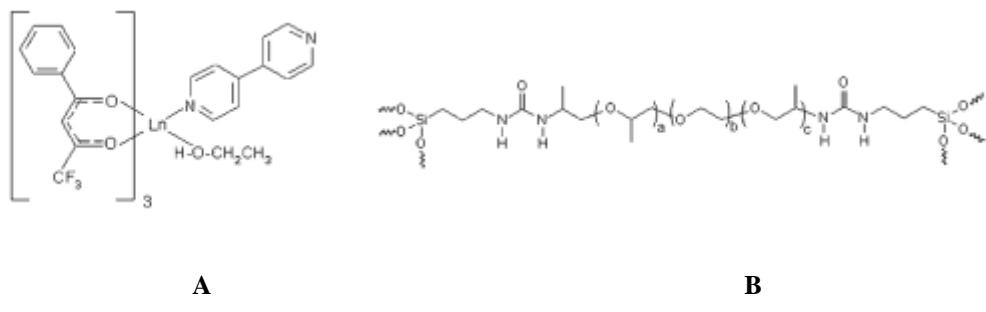


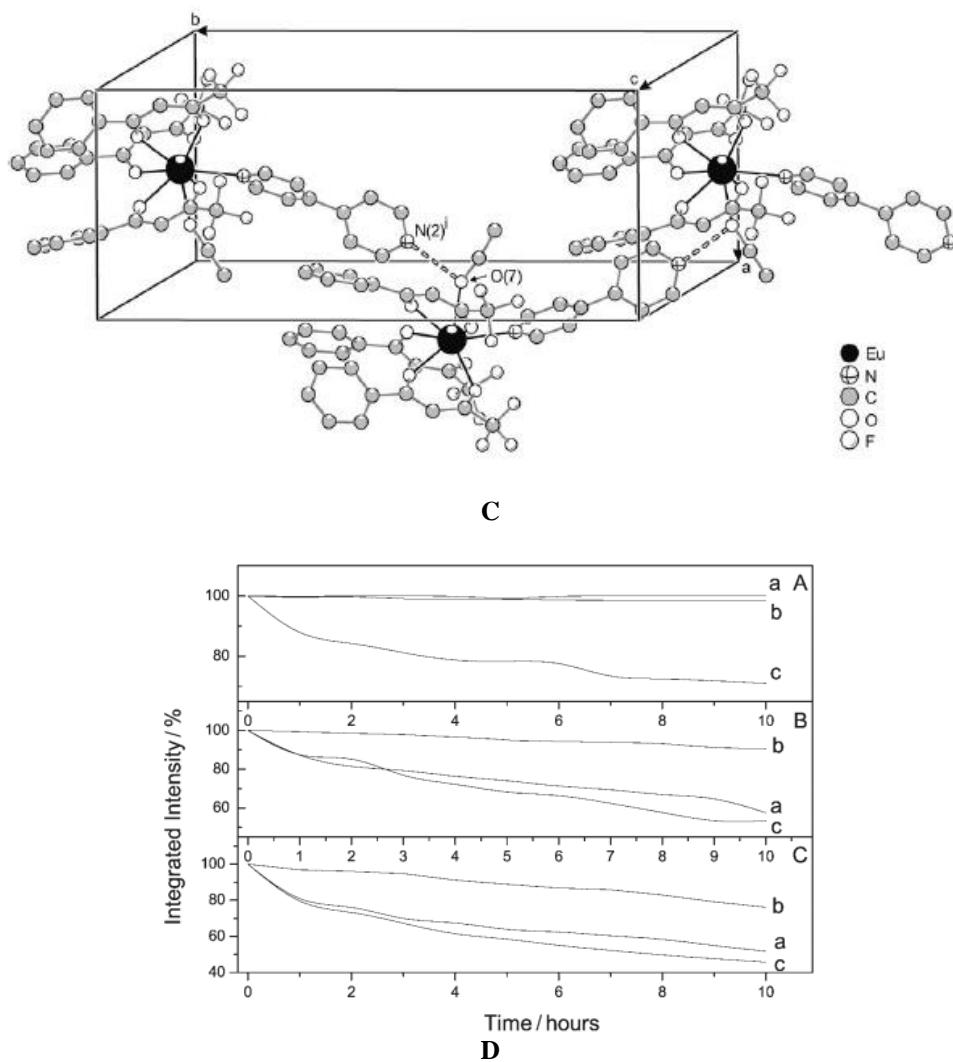
Fonte: SONGZHU et al., 2010.

Lima e colaboradores (2006) quantificaram melhorias no rendimento quântico das emissões e na fotoestabilidade de complexos tris- β -dicetonatos com íons de Eu^{3+} , $[\text{Ln}(\text{btfa})_3(4,4'\text{-bpy})(\text{EtOH})]$, em que $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ (I) ou Gd^{3+} (II) e 4,4'-bipyridina (Figura 5.2A), incorporados a materiais híbridos orgânico-inorgânico derivados de sol-gel, denominados di-ureasils, (Figura 5.2B) que podem ser obtidas por hidrólise convencional, ($[\text{d-U(600)-I}]$), ou por solvólise via ácido acético (AA), ($[\text{d-U(600)-I-AA}]$). Nesses complexos, o poliedro de coordenação é do tipo $\{\text{EuNO}_7\}$, sendo

6 átomos de oxigênio dos ligantes bidentados de btfa, um grupo bipy coordenado pelo nitrogênio, e o etanol, coordenado pelo grupo hidroxil, formando uma estrutura antíprisma quadrado distorcido. Na estrutura cristalina, os complexos se apresentam interconectados via cadeias de ligação de hidrogênio, nos quais os grupos hidroxil do ligante etanol doa seu átomo de hidrogênio ao grupo piridina não coordenado do ligante 4,4'-bipiridina (bipy) que está coordenada ao complexo vizinho. Esta característica estrutural leva à formação de uma estrutura em zig-zag, ao longo da célula unitária (Figura 5.2C). Além disso, nessa estrutura, as moléculas de etanol são lábeis e podem ser substituídas por grupos funcionais da rede híbrida, nesse caso, grupos denominados de PEO (cadeias de óxido de poli-etileno) que estão ligados a um esqueleto de silício por meio de ligações cruzadas de ureia, que formam as redes chamadas de di-ureasils. Os complexos incorporados nas di-ureasils à base de Eu^{3+} preparados tanto por solvólise ácida quanto por hidrólise convencional apresentaram estruturas muito similares, confirmado por espectroscopia na região do infravermelho e fotoluminescência. Além disso, apresentaram um rendimento quântico 50% maior quando comparado ao complexo de Eu^{3+} não incorporado na rede, o que sugere uma interação hospedeiro híbrido-íon metálico eficaz e um canal ativo de transferência de energia entre o hospedeiro híbrido e o complexo Eu^{3+} . Além disso, as di-ureasils à base de Eu^{3+} são fotoestáveis sob excitação UVA (360 nm), enquanto sob UVB (320 nm) e UVC (290 nm) ocorre fotodegradação, sugerindo que esses materiais são bons candidatos para aplicações em OLEDs (Figura 5.2D).

Figura 5.2: A) Estrutura química do complexo $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(4,4'\text{-bpy})(\text{EtOH})]$ e B) Material híbrido diureasil. C) Empacotamento dos complexos na célula unitária dos complexos $\text{Ln}(\text{btfa})_3(4,4'\text{-bpy})(\text{EtOH})$, em que $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ (I) ou Gd^{3+} (II). Em destaque, estão apresentadas como linhas pontilhadas as interações por ligação de hidrogênio. Átomos de hidrogênio foram omitidos. D) Intensidade integrada de emissão sob excitação em UVA (A), UVB (B) e UVC (C) como função do tempo de exposição para a) d-U(600)-I-AA, b) d-U(600)-I e c) complexo I.

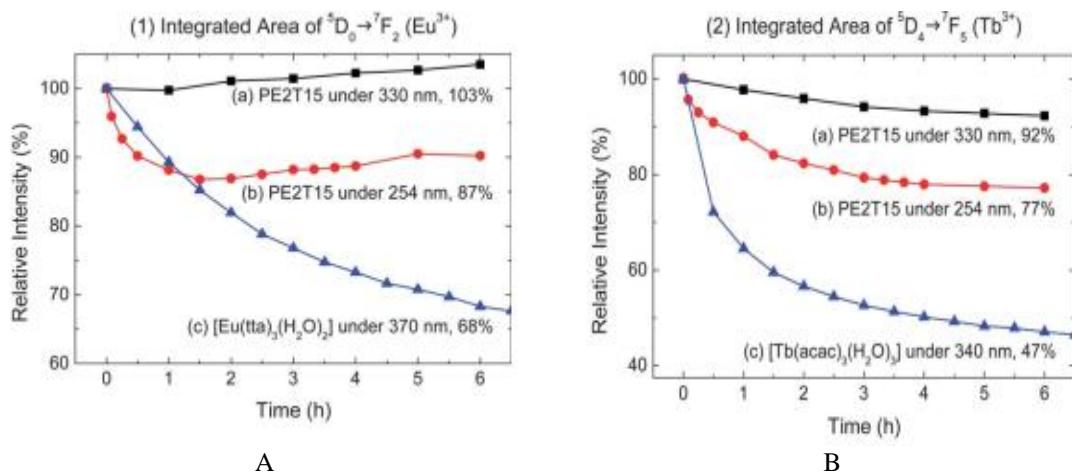




Fonte: LIMA et al., 2006.

Um aumento considerável da fotoestabilidade nos complexos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, ambos obtidos em estado sólido, também foi observado por Kai e colaboradores (2011) ao verificarem que esses complexos, sob irradiação UV, quando incorporados em polímeros de polimetilmetacrilato (PMMA), sofrem insignificantes mudanças nas intensidades de luminescência das transições: $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0-4}$ em Eu^{3+} (Fig. 5.3a) e $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_{6-0}$ em Tb^{3+} (Fig. 5.3b), quando comparados com complexos não incorporados.

Figura 5.3: Comparação da fotoestabilidade entre complexos individuais, Ln^{3+} -β-dicetonato, e complexo dopado, filme PE2T15.



Fonte: KAI et al., 2011.

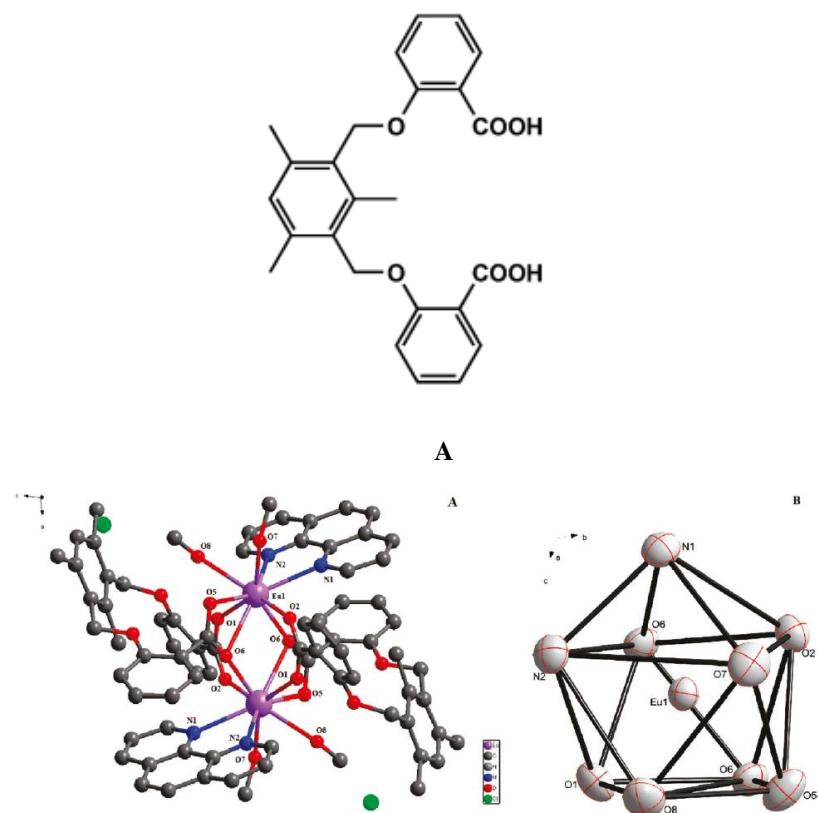
Uma série de materiais híbridos poliméricos sílica/polímero com complexos do tipo Eu-L-P incorporados, foram sintetizados usando o método sol-gel. O complexo Eu-L-P = $[Eu_2L_2(phen)_2(CH_3OH)_4]Cl_2$ (CH_3OH)₆, com H_2L = ácido 2,2-(((2,4,6-trimetil-1,3-fenileno)-bis(metileno))-bis(oxi))-dibenzoico e phen = 1,10-fenantrolina (Figura 5.4A) foi incorporado à matriz microporosa de sílica/polímero (polímero = PMMA, PVP ou PVB). A estrutura foi caracterizada por cristalografia de raios-X e mostraram que dois íons Eu^{3+} estão ligados por pontes formadas por 5 átomos de oxigênio a partir de dois ligantes carboxilatos em diferentes modos de coordenação (Figura 5.4B). Além disso, dois átomos de nitrogênio do ligante fenantrolina estão também coordenados, assim como duas moléculas de metanol que completam a esfera de coordenação, levando à formação de um poliedro de coordenação com geometria prismática triapicada distorcida (Figura 5.4C). A estrutura dimérica formada a partir dessa configuração apresenta um centro de inversão, nos quais os íons estão em ambientes químicos equivalentes.

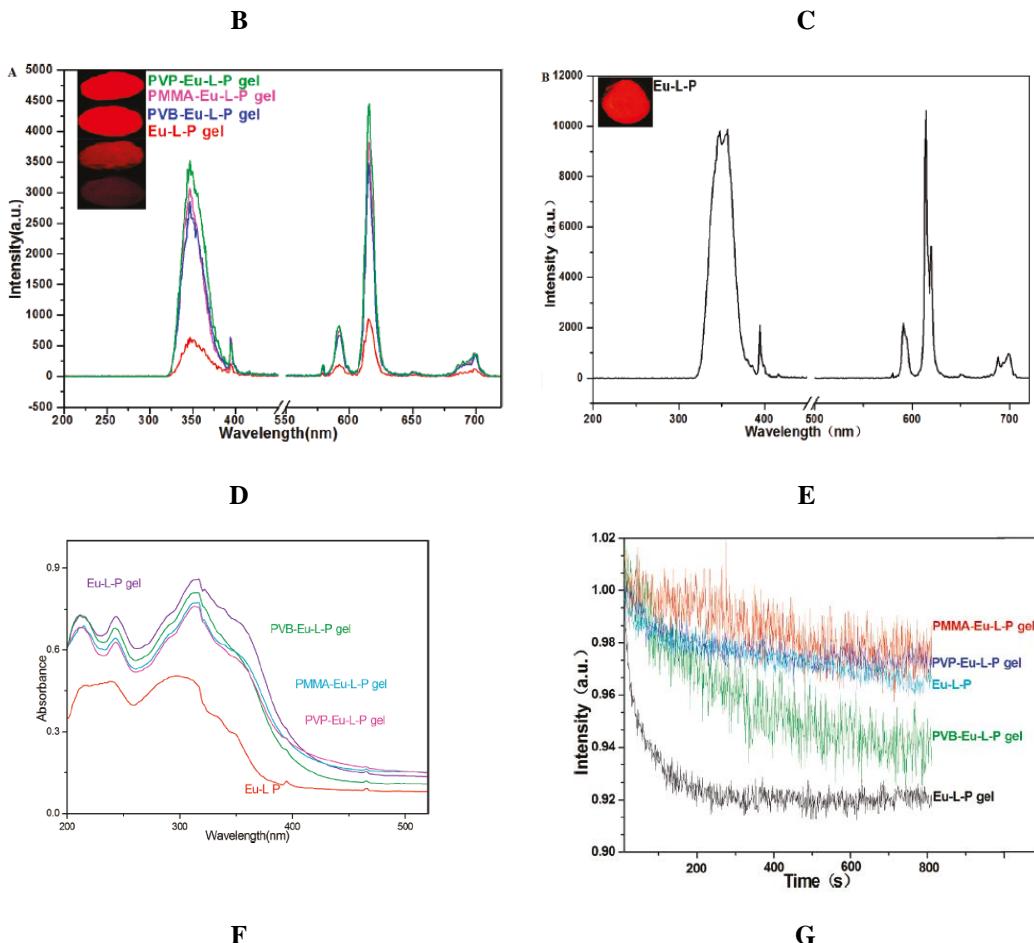
Nos espectros de absorção obtidos para os diferentes materiais analisados (Figura 5.4F) observa-se que o complexo no polímero-Eu-L-P é um pouco diferente do complexo Eu-L-P gel, mostrando a influência da coordenação dos grupos carbonil do polímero, isto é, os autores sugerem a coordenação de grupos carbonílicos dos polímeros ao íon Eu^{3+} , uma vez que, com tal configuração, apresentam número de coordenação mais baixo do que o esperado para o íon Eu^{3+} .

Além disso, o coeficiente de absorção molar dos materiais em 312 nm são cerca de 2 vezes maiores que para os complexos puros. Os espectros de emissão (Figura 5.4D

e 5.4E) mostram um ambiente químico diferente quando o complexo está incorporado na matriz polímero/sílica em relação ao complexo isolado, que, juntamente com os dados de espectroscopia de varredura eletrônica, levaram os autores a atribuírem ao fato de que as moléculas do complexo estão confinadas em microporos, diminuindo as transições não radiativas, além da influência da coordenação dos íons aos polímeros, atuando também na sensibilização, resultando em uma eficiência de luminescência mais elevada. Embora tais interações sejam fracas, pequena distinção pode ser observada entre os diferentes polímeros utilizados nas matrizes. Maior fotoestabilidade também é obtida para os complexos incorporados na matriz híbrida sílica/polímero (Figura 5.4G), que os autores sugerem que seja devido ao ambiente mais rígido nos quais os complexos estão inseridos nessa matriz, reduzindo os canais de transferência de energia vibracionais dos ligantes, bem como colisões intermoleculares dos complexos, em relação aos complexos puros.

Figura 5.4: (A) Estrutura do ligante H_2L (B) Estrutura do complexo $Eu-L-P$ mostrando a esfera de coordenação do íon Eu^{3+} (átomo de hidrogênio e moléculas de metanol foram omitidos) e o (C) poliedro de coordenação do íon. Espectros de excitação (monitorado em 615 nm) e emissão (monitorado no comprimento de onda do máximo de excitação) dos materiais híbridos (D) e do complexo $Eu-L-P$ isolado (E). (F) Espectro de absorção UV-Vis das amostras sólidas. (G) Intensidade normalizada da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (615 nm) em função do tempo do polímero- $Eu-L-P$ gel, $Eu-L-P$ gel, complexo $Eu-L-P$ isolado sob exposição à radiação UV (347 nm).

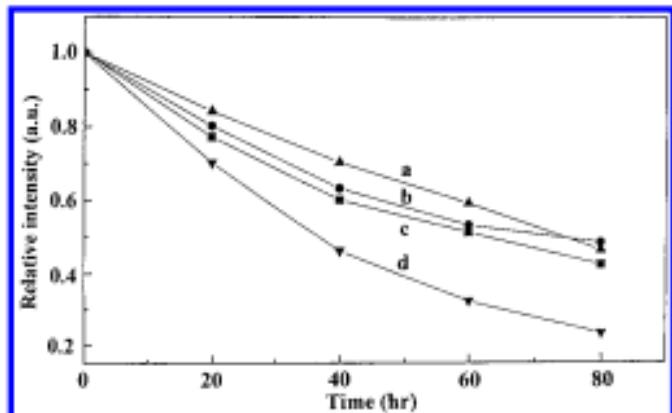




Fonte: HUANG et al., 2011.

A fotoestabilidade no complexo β -dicetonato $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NC}_{16}\text{H}_{33}][\text{Eu}(\text{TTA})_4]$ incorporados a materiais mesoporosos foi estudada por Xu e colaboradores (2002). Os resultados obtidos mostram que os complexos incorporados a esses materiais exibem maior estabilidade UV e maior tempo de vida quando comparados com complexos puro (Figura 5.5), devido as fortes interações por ligação de hidrogênio, entre o complexo de lantanídeo e os grupos funcionais desse material.

Figura 5.5: A) Mudanças de intensidade de emissão do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_4$ em diferentes agentes de sililação: APTES- $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ → APTES-Si-MCM-41 (a), $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ =NSED → NSED-Si-MCM-41 (b), $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{CN}$ =TSBT → TSBT-Si-MCM-41 (c), Si-MCM-41=material poroso de SiO_2 . (d). B) Tabela adaptada com dados do tempo necessário para a diminuição pela metade da intensidade da luminescência dos complexos em Si-MCM-41 e em superfície modificada.



A

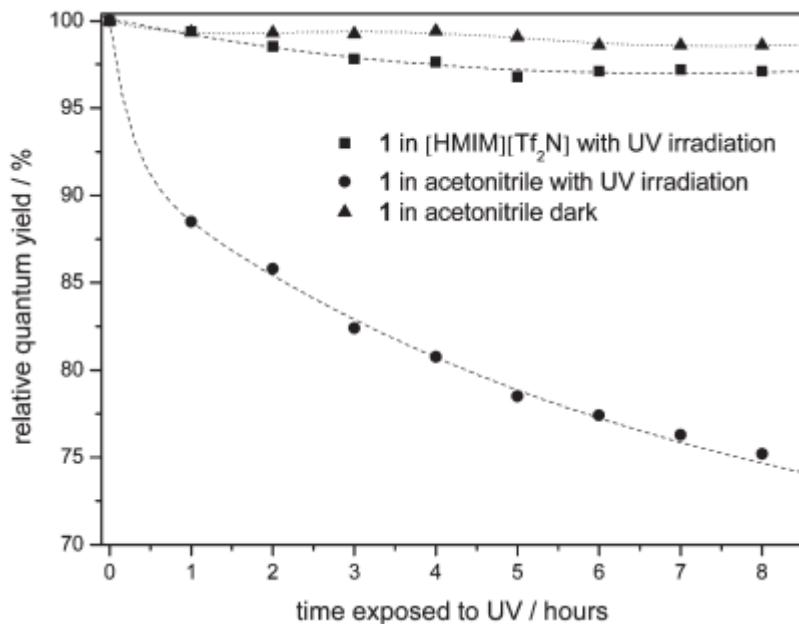
	Amostra			
	Complexo puro	TBST	APTES	NSED
Tempo de diminuição $\frac{1}{2}$ (h)	36	64	73	75

B

Fonte: XU et al., 2002.

Um alto rendimento quântico e uma fotoestabilidade aprimorada também foi encontrada por Nockemann e colaboradores (2005) em complexos de Eu^{3+} com o ligante TTA (2-tenoiltrifluoroacetônato) ao serem dissolvidos em um líquido iônico imidazólico (Figura 5.6), sendo o aumento da fotoestabilidade ainda não entendida, mas supostamente atribuída às interações por ligação de hidrogênio, entre o hidrogênio do líquido imidazólico e os oxigênios dos ligantes TTA.

Figura 5.6: Diminuição relativa do rendimento quântico sob exposição UV em uma solução de acetonitrila em comparação com uma solução em um líquido iônico $[\text{HMIM}] [\text{Tf}_2\text{N}]$ e uma amostra não exposta à radiação UV.



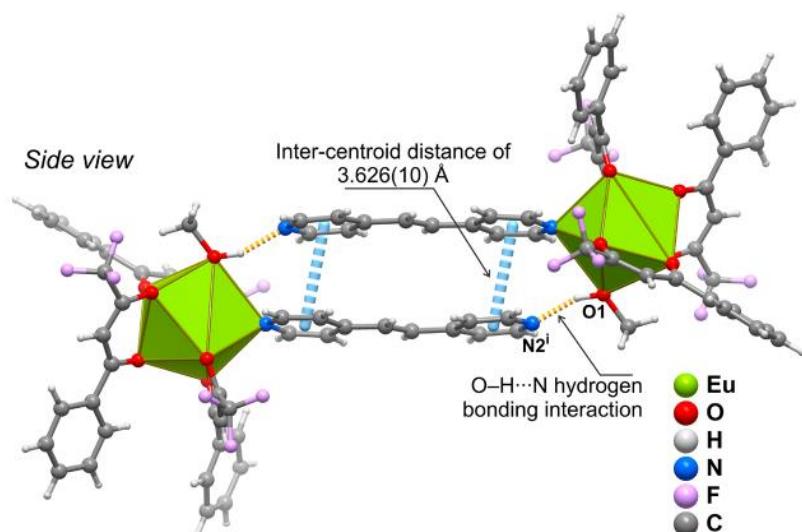
Fonte: NOCKEMANN et al., 2002.

A diminuição da luminescência ou *photobleaching* é atribuído por Gameiro e colaboradores (2001) a um suposto mecanismo que estaria associado a uma fotodegradação do ligante β -dicetonato. Monitoramentos preliminares da reação fotoquímica por espectroscopia de RMN, realizada para o complexo de lantâno (III) em acetonitrila deuterada, indica uma decomposição dos ligantes β -dicetonato em solventes orgânicos. Resultados semelhantes também foram obtidos através da espectroscopia de absorção UV/Vis. O mecanismo de degradação não está totalmente detalhado e ainda está sob investigação. Também foi mencionado por Songzhu e colaboradores (2010) que o *photobleaching* está associado com a decomposição estrutural fotoinduzida. Além disso, observa-se que semelhante ao que foi discutido por Xu e colaboradores, complexos incorporados em determinados materiais possui uma fotodurabilidade amplamente melhorada quando comparado com complexos puros, isto porque o material incorporado pode fornecer um ambiente rígido e, portanto, uma proteção para as moléculas do complexo, restringindo a decomposição estrutural por ação fotoinduzida. Uma hipótese dessa proteção, que propomos, é que as reações fotoquímicas que levam à fotodegradação dos ligantes e a consequente supressão da luminescência do complexo devem ser radicalares. O ambiente rígido ao redor do complexo pode então criar uma proteção para que os radicais formados não se difundam, efeito gaiola, e a reação possa ser revertida e reconstituir o ligante e o complexo (BRADEN; PARRACK; TYLER, 2001; BASTOS; DA SILVA; BAADER, 2013; SCHUTTE; WEAKLEY; TYLER, 2003).

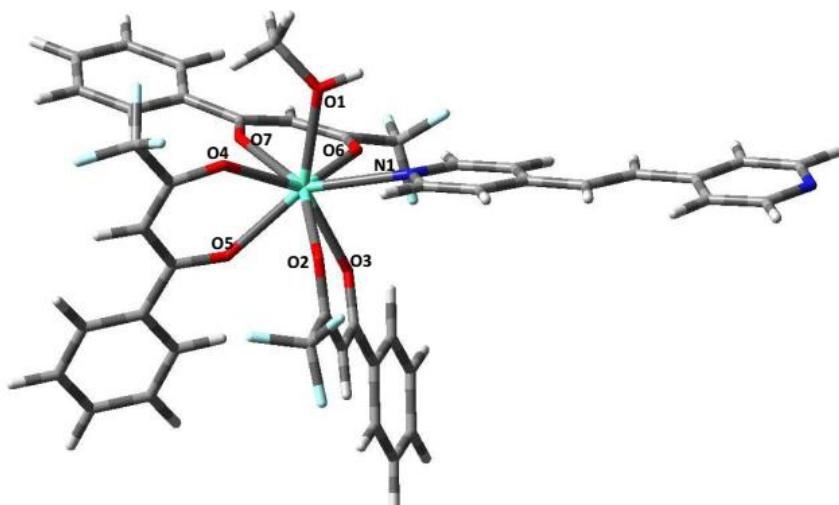
Complexos de európio trivalente com ligantes β -dicetonato btfa e com o ligante t-bpete, $[\text{Ln}-(\text{btfa})_3(\text{t-bpete})(\text{MeOH})]$ ($\text{Ln} = \text{Eu, Gd}$), em que btfa = 4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butanedionato e t-bpete = *trans*-1,2- bis(4-piridil)etileno, foram sintetizados recentemente e mostraram significante aumento na intensidade de emissão por, pelo menos, uma ordem de magnitude sob exposição à radiação UV e uma elevada fotoestabilidade em, pelo menos, 10 horas, em relação à fotodegração típica observada em complexos com ligantes β -dicetonatos (LIMA et al., 2013, p. 1-13). Várias técnicas (estrutural, vibracional, fotofísica e teórica) foram utilizadas para mostrar que, tanto em estado sólido quanto em solução ocorre um processo de fotoisomerização *trans-cis* em torno da dupla ligação $-\text{CH}=\text{CH}-$ do ligante t-bpete. O ligante t-bpete se apresenta na estrutura cristalográfica coordenado a um íon Eu^{3+} por meio do átomo de nitrogênio enquanto o outro nitrogênio interage por ligação de hidrogênio ao grupo $-\text{OH}$ do metanol coordenado a outro íon Eu^{3+} da rede, de tal forma que dois ligantes t-bpete, coordenados a diferentes íons, apresentam interações $\pi-\pi$ entre moléculas adjacentes do ligante t-bpete (Figura 5.7). Cálculos de otimização de geometria do monômero utilizando métodos DFT mostram que, quando ocorre excitação do estado fundamental (singuleto, S_0) do *trans*-Eu, em que *trans*-Eu = $[\text{Eu}-(\text{btfa})_3(\text{trans-bpete})(\text{MeOH})]$, para o estado excitado mais baixo (triploto, T_1), ocorre uma reorganização estrutural do ligante *trans*-bpete de uma estereoquímica *trans* no estado S_0 para uma orientação aproximadamente perpendicular entre os anéis piridil no estado T_1 (Figura 5.7B), que foi atribuído a um intermediário no processo de conversão *trans-cis*. Assim, esse ligante pode rotacionar mais 90° para formar o isômero *cis* ou voltar para a configuração *trans*. A energia necessária para tal processo, estaria de acordo com a diminuição na energia de emissão observada (Figura 5.7C, de 315 nm para 340 nm (marcada como E, na Figura), atribuído à grande contribuição do ligante t-bpete coordenado fotoisomerizado. Também os espectros de emissão (Figura 5.7D) mostram que alterações nos comprimentos de excitação podem acarretar em mudanças nas transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$, por exemplo, é observado que na transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ há variações na intensidade e alargamento do pico enquanto que as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{1-2}$ trazem alterações no número de componentes, em particular, a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ mostra a presença de 6 componentes, explicado em termos da criação de um novo ambiente em torno do íon Eu^{3+} diferente daquele anteriormente registrado sob excitação em 464 nm.

Resultados em termos da energia do triplete e transferências de carga metal-ligante (LMCT) também foram estimados para justificar variações no valor do rendimento quântico, sendo visto que, durante irradiação UV a banda LMCT de menor energia se desloca em direção ao azul, enquanto o estado triplete é deslocado para o vermelho. Após 10 minutos de irradiação UV, a 360 nm, a banda LMCT atinge o pico a 396 nm e torna-se estreita, enquanto a energia T_1 diminui para $21.635,7 \text{ cm}^{-1}$ (Figura 5.7E). Além disso, como o gap de energia entre a banda LMCT de menor energia e o T_1 aumenta, a desativação via LMCT é reduzida, favorecendo um aumento no rendimento quântico nas emissões do *trans*-Eu. É visto também que após os 10 minutos de irradiação os valores das energias permanecem constante sendo consistente com o mecanismo de isomerização *trans-cis* sob restrições estéricas. Vale ressaltar que a diminuição de energia do triplete na transformação *trans-cis* é prevista por cálculos e pode ser explicada devido a alterações na natureza do LUMO, considerando que o aumento da energia da banda LMCT de mais baixa energia estar associada às alterações nos estados aceitadores devido às mudanças dos orbitais ocupados e desocupados, bem como por variações no poliedro de coordenação induzido pela transformação *trans-cis*, como observado nas estruturas calculadas de *trans*-Eu e *cis*-Eu, em que *cis*-Eu = [Eu-(btfa)₃(*cis*-bpete)(MeOH)].

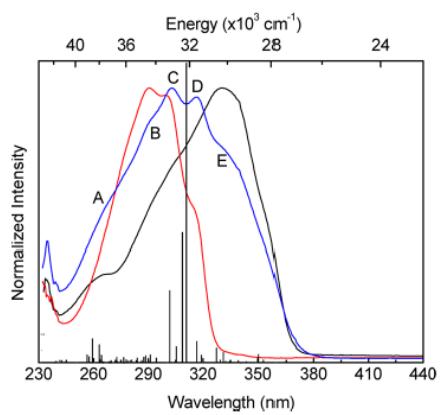
Figura 5.7: A) Estrutura do cristal de *trans*-Eu formado pelo efeito combinado das interações de hidrogênio O–H···N e π – π entre moléculas adjacentes do ligante *trans*-bpete. B) Geometrias otimizadas no estado fundamental S_0 C) Espectro de absorção UV/Vis do btfa (linha preta), *trans*-bpete (linha vermelha) e *trans*-Eu (linha azul). As linhas verticais correspondem às transições calculadas com o método TD-DFT para *trans*-Eu. D) a) Espectro de emissão de um único cristal de *trans*-Eu obtido em 300 K, excitado em 464 nm, e de um conjunto de cristais de *trans*-Eu em 11 K, excitados em (2) 360 e (3) 464 nm. (b–d) Magnificação das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-2}$, respectivamente, medidas em 11 K e excitadas em (2) 360 e (3) 464 nm. E) Esquema que ilustra a sobreposição entre os estados LMCT (bandas gaussianas vermelhas e azuis), o estado triplete T_1 (banda gaussiana cinza clara) e os níveis intra-4f⁶ selecionados (linhas verticais) antes (como preparado) e após irradiação (a 360 nm por 10 min). A área escura (cinza escuro) destaca a sobreposição entre T_1 e estado de menor energia LMCT.



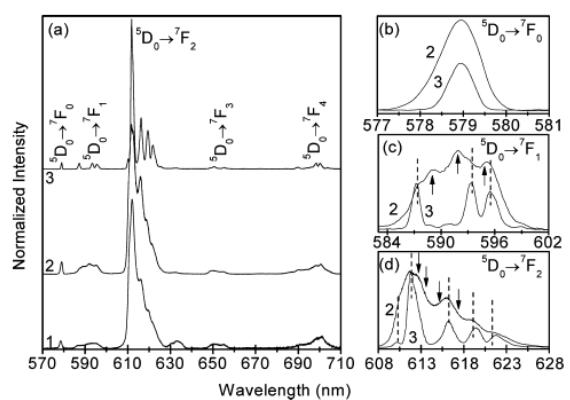
A



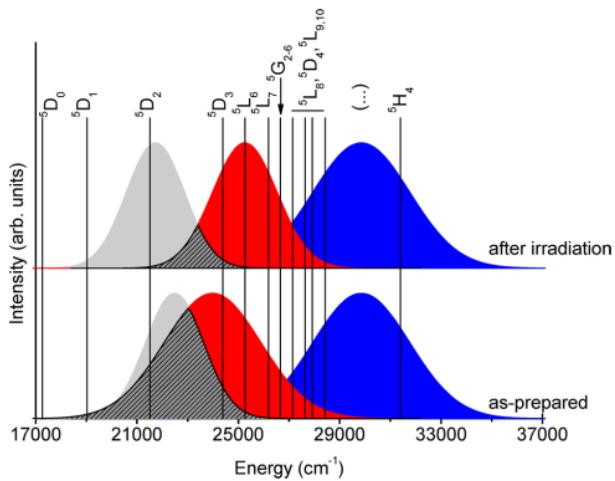
B



C



D



E

Fonte: LIMA et al., 2013.

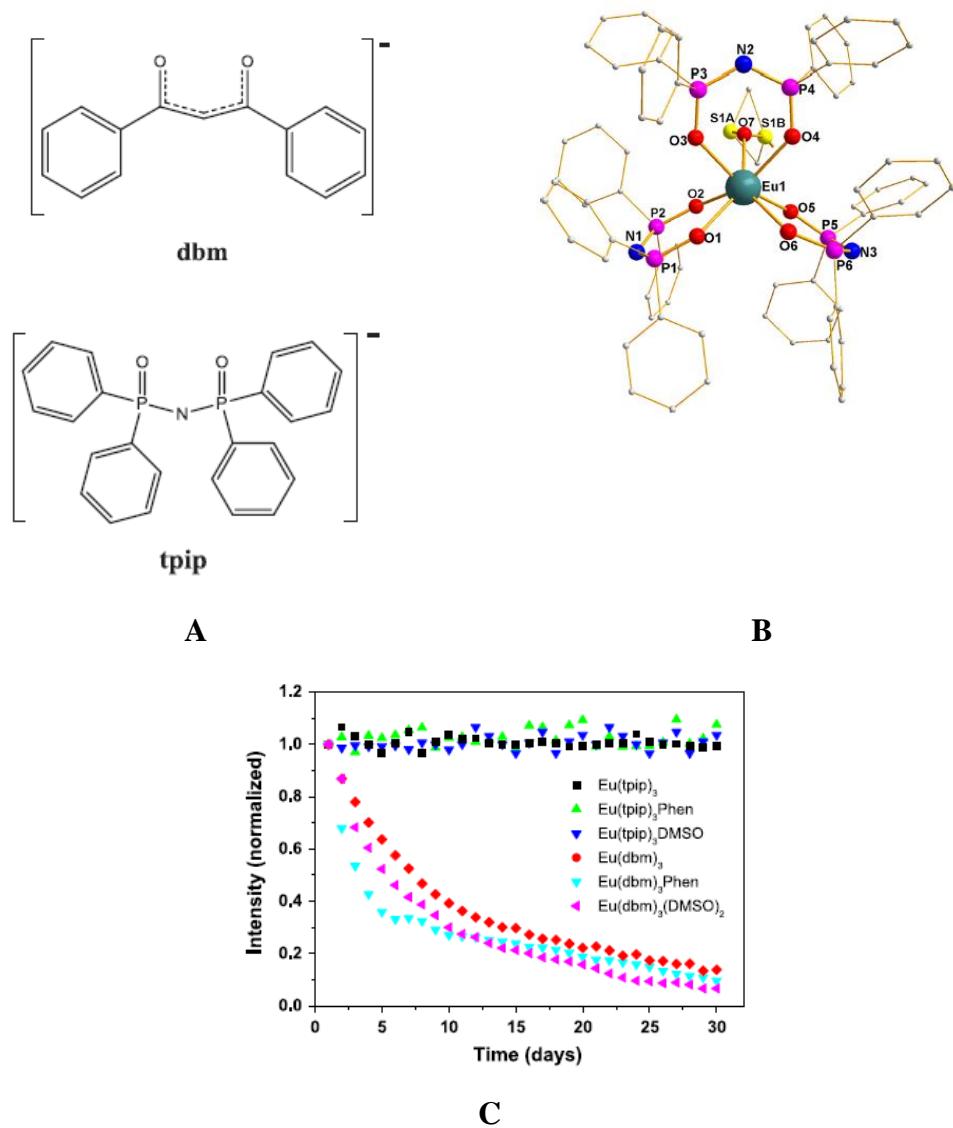
Para a incorporação de íons lantanídeos em matrizes inertes, estratégia adicional no planejamento e na síntese deve ser considerada para a funcionalização dessas matrizes, “ancorando” determinados grupos, tais como trietóxisilano, amino, carboxil ou hidroxil, de forma a promover a interação dos íons com tais matrizes. Além disso, à medida que a incorporação dos complexos de íons lantanídeos em matrizes ou líquidos iônicos é realizada, pode-se levar à insolubilidade, no caso de matrizes poliméricas ou inorgânicas, e fluidez, no caso, de líquidos iônicos, dificultando os processos subsequentes (ZHENG et al., 2014, p.1).

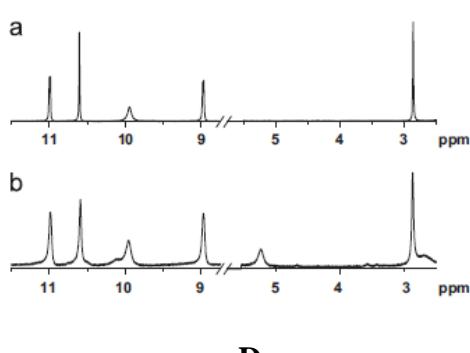
Assim, para contornar esses problemas e promover aplicações de compostos de coordenação de íons lantanídeos trivalentes, recentemente, complexos utilizando o análogo inorgânico do ligante do tipo β -dicetonato, o ligante tetra-aryl-imido-fosfinato (tpip) (Figura 5.8A e 5.8B), foram propostos. A fotoestabilidade mais alta em comparação aos complexos com ligantes β -dicetonatos foi atribuída à unidade $O=P-N-P=O$, que apresenta forte ligação polar $P=O$ (Figura 5.8C) (ZHENG et al., 2014, p. 2). Foram obtidos espectros de 1H RMN dos complexos $[Eu(dbm)_3phen]$ e $[Eu(tpip)_3phen]$, em que dbm = dibenzoilmetano e ttip = tetrafenilimidodifosfinato, antes e após serem irradiados com luz UV (254 nm), por 3600 s. Foi observada presença de um sinal adicional em 5,23ppm após irradiação UV, além de dois ombros em 2,7ppm e 10,1ppm, que foram atribuídos pelos autores à forma enol do ligante dbm (Figura 5.8D). Para o complexo com

o ligante ttip, nenhuma modificação foi observada, o que sugere que não houve fotodegradação (Figura 5.8E).

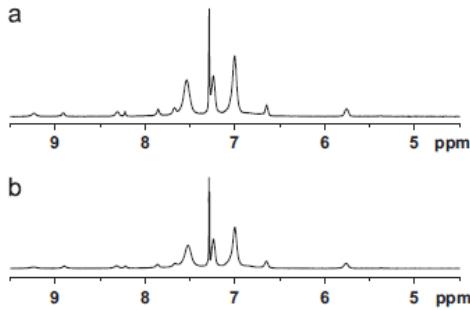
Embora esse tipo não represente a melhor opção de sistema fotoestável dentre os já propostos, esses complexos possuem a vantagem de serem solúveis em solventes comuns, enquanto que as estratégias já descritas de incorporação de complexos em polímeros, matrizes inorgânicas, ou mesmo líquido iônicos, são, em sua maioria, insolúveis, o que pode restringir suas aplicações (ZHENG et al., 2014, p. 5). Além disso, eles são de fácil preparação e de excelente estabilidade térmica.

Figura 5.8: A) Representação dos ligantes: β -dicetonato (DBM) e análogo (ttip); B) Estrutura obtida por cristalografia de raios-X do $[\text{Eu}(\text{ttip})_3\text{DMSO}]$. Átomos de hidrogênio foram omitidos; C) Variações nas intensidades de emissão sob exposição à luz do dia dos complexos indicados na Figura. D) e E) Espectros de ^1H NMR do complexo $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{Phen}]$ e do $[\text{Eu}(\text{ttip})_3\text{Phen}]$ antes e após irradiação UV.





D



E

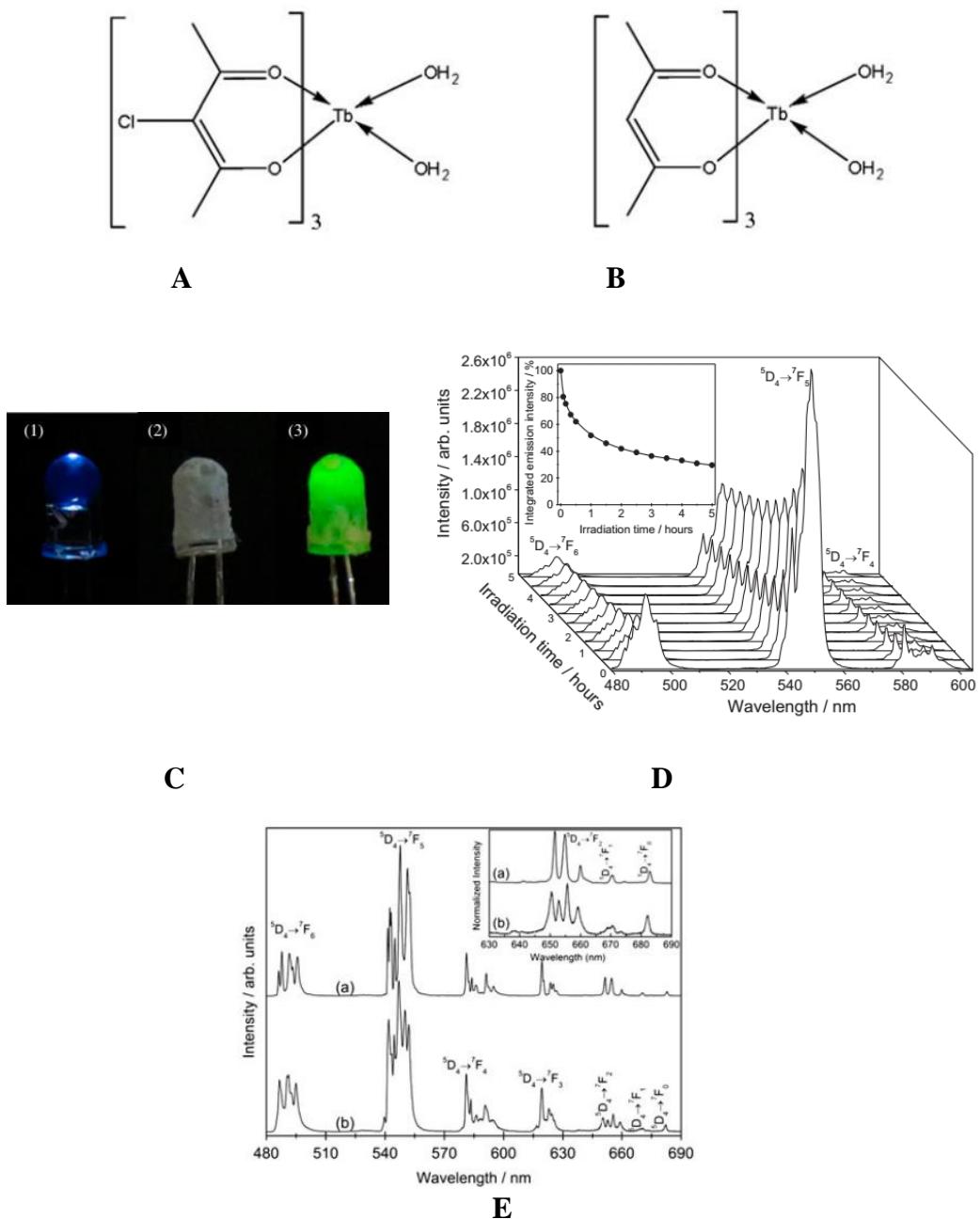
Fonte: ZHENG et al., 2014.

Com o objetivo de inferir o efeito da substituição no carbono α nas propriedades estruturais, eletrônicas e fotofísicas, em complexos β -dicetonatos de íons lantanídeos, Nolasco e colaboradores (2014) sintetizaram o complexo $[\text{Tb}(3\text{Cl-acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (Figura 5.9A), em que $3\text{Cl-acac} = 3\text{-cloro-2,4-pantanodionato}$, a fim de avaliar a possibilidade do complexo ser utilizado como fósforo emissor de luz verde para diodos. Para fins de comparação em relação à fotoluminescência, também foi sintetizado o complexo $[\text{Tb(acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (Figura 5.9B). Um LED-UV comercial revestido com o complexo obtido também foi utilizado a fim de verificar o uso do complexo como fósforo emissor de luz verde para diodos, conforme mostra a Figura 5.9C. O LED derivado de Tb^{3+} revela uma emissão verde brilhante sob condições operacionais típicas indicando que o $[\text{Tb}(3\text{Cl-acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ tem o potencial de ser aplicado como um componente adequado na fabricação de LEDs.

Entretanto, a fotoestabilidade de $[\text{Tb}(3\text{Cl-acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ foi avaliada pelo monitoramento das transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_{6-4}$ sob irradiação UV (350 nm) durante 5 horas e foi observado que durante a primeira hora de irradiação houve uma diminuição de 50% na intensidade de emissão, sendo observada no período total uma diminuição de 70% ao longo de todo o tempo de irradiação (Figura 5.9D). Adicionalmente, os espectros de emissão, medidos em 11 K, (Figura 5.9E) mostram diferenças estruturais entre o complexo $[\text{Tb}(3\text{Cl-acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Tb(acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ que podem ser inferidas através da diferença no número de componentes nas transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_{6,5,2,1}$, e na posição do pico de energia, revelando que para o complexo $[\text{Tb(acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ o ambiente é fortemente modificado pela substituição do hidrogênio pelo cloreto no ligante 3Cl-acac. Ainda foi observado um comportamento monoexponencial na curva de decaimento da $^5\text{D}_4$ para o complexo $[\text{Tb}(3\text{Cl-acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, indicando a presença de um único sítio de coordenação

para o Tb^{3+} . O valor do tempo de vida da $^5\text{D}_4$ encontrado para tal complexo é menor que para o complexo $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, também devido à substituição do hidrogênio pelo cloro.

Figura 5.9: Estrutura química dos complexos A) $[\text{Tb}(3\text{Cl-acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ B) $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ C) Fotografias dos LEDs: (1) LED UV de referência iluminante. (2) O mesmo LED revestido com uma fina camada de amostra do complexo (antes da iluminação). (3) O LED revestido foi ligado e acende a luz verde brilhante D) Espectros de emissão (300 K), excitados em 350 nm com variação de intensidade integrada da transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_{6-4}$ com o tempo de irradiação E) Espectros de emissão (11 K) de (a) $[\text{Tb}(3\text{Cl-acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e (b) $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, excitados a 343 e 325 nm, respectivamente. A inserção mostra a ampliação das transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_{2-0}$.



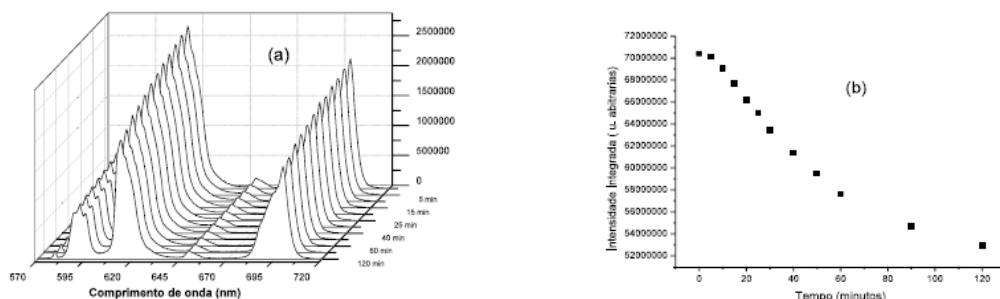
Fonte: NOLASCO et al., 2014.

Em nosso grupo de pesquisa, a fotoestabilidade em complexos β -dicetonatos foi estudada através de métodos experimentais (SILVA, R., 2018, p. 1-93) e computacionais (SILVA, T., 2018, p. 1-95).

Do ponto de vista experimental, foram realizadas sínteses e medidas de fotoestabilidade de complexos com európio e os ligantes ácidos 2-(metiltio)-benzoico (2S), 2-(metilsulfinil)-benzoico (2SO), 3-etil-pentano-2,4-diona (Et-acac) e *N*-benzoilbenzamida, sendo possível identificar que os compostos **2SOEu** e **2SEu** sofrem degradação quando irradiados em 280 nm, observando-se que, para o primeiro a degradação é exponencial e após 5 minutos de exposição a intensidade de luminescência integrada na região de 577 a 715 nm diminui em 50%. Por outro lado, o composto **2SEu** apresenta uma diminuição linear da intensidade de luminescência integrada com o tempo de irradiação, a qual decresce em 40% apenas após 5 horas. Além disso, o complexo **2SEu** não sofre degradação quando irradiado em comprimentos de onda maiores, enquanto **2SOEu** sofre degradação mais lenta quando exposto à radiação em 300 nm.

Também foi avaliado um complexo obtido com ligante β -dicetonato, o acac, tendo a substituição do grupo CH pelo etil, o complexo **Eu(Et-acac)**. Observou-se que este também sofre degradação quando excitado em 345 nm (Figura 5.10). Vale destacar, que nesses complexos as moléculas de água coordenadas não foram substituídas, portanto, os estados excitados vão estar localizados nos ligantes β -dicetonatos. Essa observação é um importante fator relacionado à fotodegradação e foi investigada no trabalho de dissertação de Thiago da Silva (2018), que será discutido adiante. Deste modo, pode-se inferir que o mecanismo de enolização de β -dicetonatos não deve ser o principal caminho de degradação de compostos do tipo $[\text{Ln}(\beta\text{-dicetonatos})_3\text{L}]$, uma vez que a presença do grupo etil inviabiliza a ocorrência de tal mecanismo.

Figura 5.10: Espectros de emissão do composto Eu(Et-acac), no estado sólido, excitando em 345 nm. b) valores integrados dos espectros de emissão do composto Eu(Et-acac).



Fonte: SILVA, R., 2018.

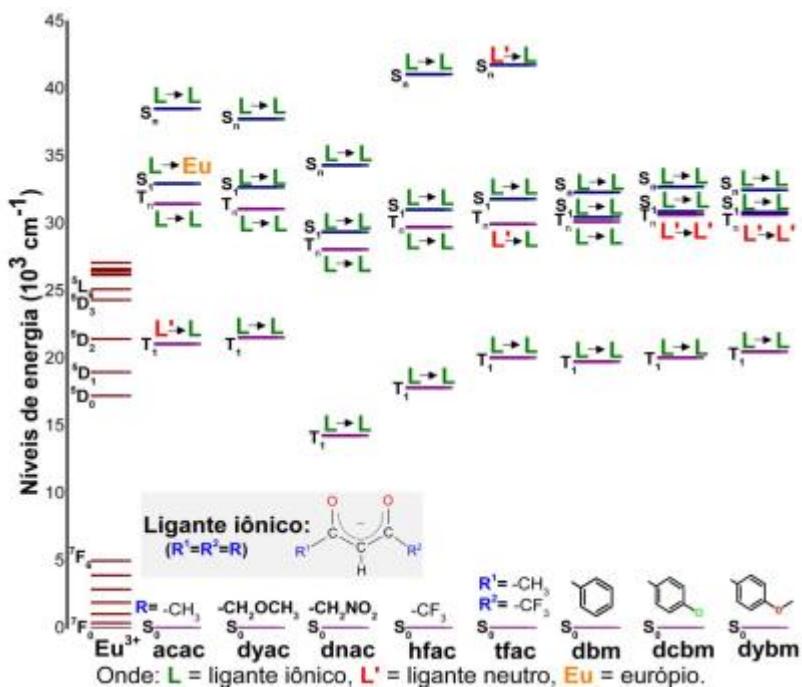
O complexo **EuPhN**, obtido a partir do íon Eu^{3+} e o ligante *N*-benzoilbenzamida, não sofreu fotodegradação quando irradiado em 305 nm até 5 horas de exposição, apresentando rendimento quântico de 25% (excitando em 310 nm), sendo, portanto, promissor para aplicação em dispositivos luminescentes.

Na tentativa de se compreender, em escala molecular, a fotodegradação de compostos de coordenação de íons lantanídeos, em nosso grupo de pesquisa, o estudante Thiago da Silva (2018), no desenvolvimento de sua dissertação de mestrado, realizou um estudo sistemático utilizando métodos de química quântica computacional para determinação das propriedades estruturais (semiempíricos Sparkle-AM1, -RM1, -PM3 e -PM7; e DFT/B3LYP e DFT/PBE1PBE), eletrônicas (TDDFT/CAM-B3LYP) e fotoluminescentes de complexos do tipo $[\text{Eu}(\text{L}_{\text{ion}})_3(\text{L}_{\text{aux}})]$, com $\text{L}_{\text{ion}} = [\text{R}^1-\text{Y}-\text{X}-\text{Y}-\text{R}^2]^-$, sendo $\text{X} = \text{C}(\text{Z})$ e N , $\text{Y} = \text{C}(\text{O})$, $\text{S}(\text{O})$, $\text{S}(\text{O})_2$ e $\text{P}(\text{O})$, R^1 , R^2 alquil e aril e $\text{Z} = \text{H}$, Cl , alquil, além de $\text{L}_{\text{aux}} = \text{phen}$, terpy, tpytriaz, dmso, tppo, e H_2O (terpy = terpiridina, tpytriaz = 2,4,6-tris(2-piridil)-1,3,5-triazina, dmso = dimetilsulfóxido tppo = óxido de trifenilfosfina).

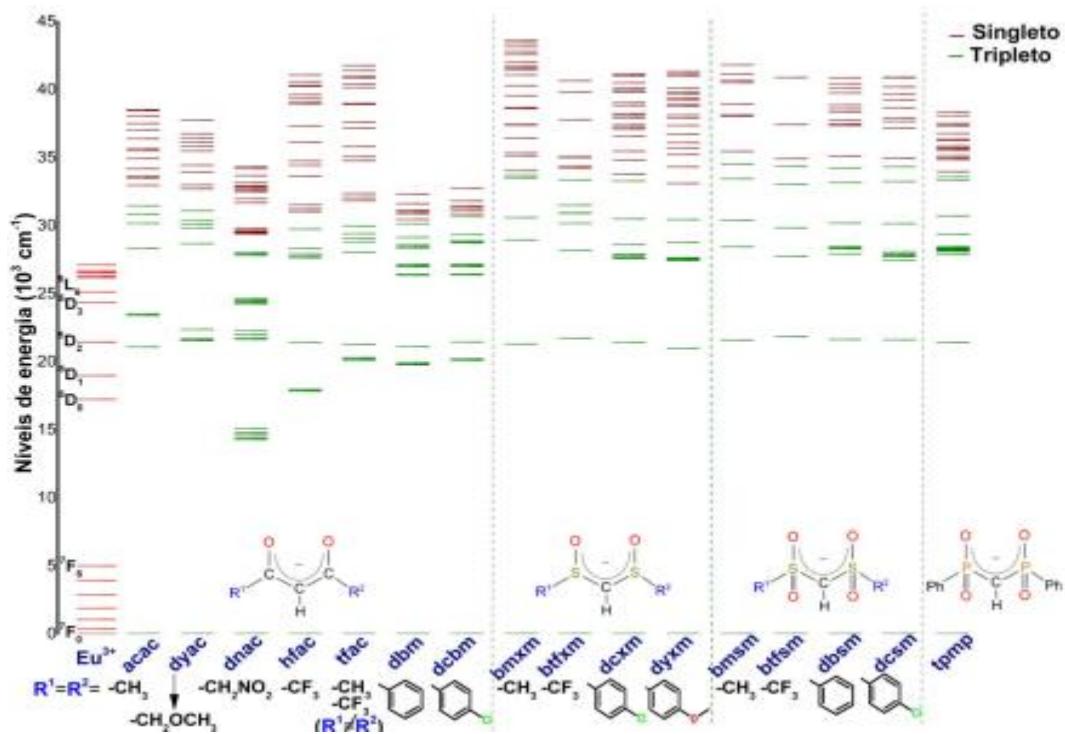
Através dos resultados obtidos é possível notar que para os complexos contendo β -dicetonas não substituídas no carbono α , os estados excitados relevantes para o processo de luminescência estão principalmente localizados nos ligantes iônicos (Figura 5.11A). Sendo assim, tais resultados são importantes, pois fornecem tendências e correlações para o planejamento de novos complexos luminescentes e fotoestáveis, visto que se pode modular as energias dos estados tripletos mais baixos efetuando substituições nos grupos do ligante iônico.

De fato, foi observada uma correlação entre a fotoestabilidade dos complexos frente à irradiação ultravioleta (UV) e a composição dos principais estados excitados dos complexos, a saber, primeiro estado tripleto T_1 , primeiro estado singuleto S_1 , estado tripleto T_n mais próximo energeticamente do estado S_1 e do estado singuleto com maior força de oscilador S_n . De acordo com o estudo computacional, e em comparação a dados experimentais disponíveis sobre fotoestabilidade, pode-se inferir que estes estados excitados, especialmente o estado tripleto T_1 , quando estão essencialmente localizados nos ligantes iônicos, o complexo apresenta fotodegradação sob irradiação UV. Quando estes estados estão localizados no ligante neutro, que é aromático e mais robusto fotoquimicamente, os complexos são fotoestáveis quando irradiados com UV.

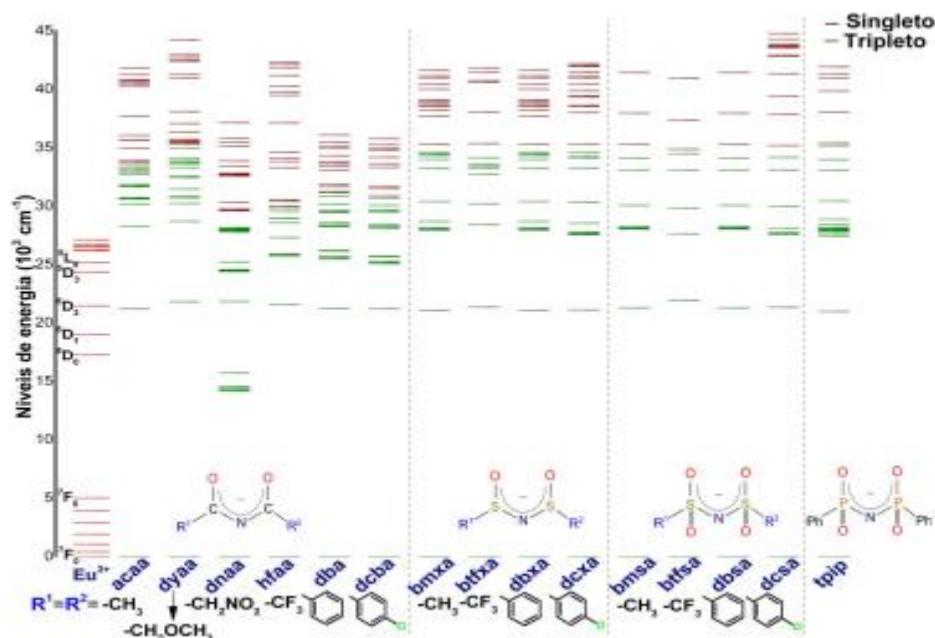
Figura 5.11: A) Níveis de energia calculados dos complexos $[\text{Eu}(\text{Lion})_3\text{phen}]$, em que $\text{Lion} = [\text{R}_1\text{-C}(\text{O})\text{-CH-C}(\text{O})\text{-R}_2]$, com $\text{R}_1 = \text{R}_2 = -\text{CH}_3$ (acac), $\text{R}_1 = \text{R}_2 = -\text{CH}_2\text{OCH}_3$ (dyac), $\text{R}_1 = \text{R}_2 = -\text{CH}_2\text{NO}_2$ (dnac), $\text{R}_1 = \text{R}_2 = -\text{CF}_3$ (hfac), $\text{R}_1 = -\text{CF}_3$ e $\text{R}_2 = -\text{CH}_3$ (tfac), $\text{R}_1 = \text{R}_2 = -\text{C}_6\text{H}_5$ (dbm), $\text{R}_1 = \text{R}_2 = -p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ (dcbm), $\text{R}_1 = \text{R}_2 = -p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ (dybm). Cada nível apresenta a contribuição dominante das transições envolvendo o ligante iônico (verde), o ligante neutro L' = phen (vermelho) e do íon Eu^{3+} . B) Níveis de energia calculados dos complexos $[\text{Eu}(\text{Lion})_3\text{phen}]$ em que $\text{Lion} = [\text{R}-\text{Y}-\text{CH}-\text{Y}-\text{R}]$ com $\text{Y} = \text{C}(\text{O})$ acac ao dcbm, $\text{S}(\text{O})$ e $\text{S}(\text{O})_2$ bmxm ao dysm, e $\text{P}(\text{O})$ tpmp. Notação: os estados tripletos estão em azul e os singletos em vinho. C) Níveis de energia calculados dos complexos $[\text{Eu}(\text{Lion})_3\text{phen}]$ em que $\text{Lion} = [\text{R}-\text{Y}-\text{N}-\text{Y}-\text{R}]$ com $\text{Y} = \text{C}(\text{O})$ acac ao dcbm, $\text{S}(\text{O})$ e $\text{S}(\text{O})_2$ bmxm ao dysm, e $\text{P}(\text{O})$ tpmp. Notação: os estados tripletos estão em azul e os singletos em vinho.



A



B



C

Fonte: SILVA, T., 2018.

Especificamente, foi observado que a mudança dos substituintes R (áquil ou aril) nos ligantes iônicos pode resultar em mudanças das energias dos estados tripletos e singletos, porém não resulta na alteração do tipo de ligante que vai contribuir para a formação dos estados excitados. Essa mudança está associada com a modificação de

átomos na parte bidentada do ligante. Os níveis de energia dos complexos $[\text{Eu}(\text{L}_{\text{ion}})_3\text{phen}]$, em que $\text{L}_{\text{ion}} = [\text{R}-\text{Y}-\text{CH}-\text{Y}-\text{R}]^-$ com $\text{Y} = \text{C}(\text{O})$ β -dicetonatos, $\text{S}(\text{O})$ sulfóxidos, $\text{S}(\text{O})_2$ sulfonas e $\text{P}(\text{O})$ fosfinatos, além de $\text{R} = \text{aqui} \text{ e aril}$ estão apresentados na (Figura 5.11B). Na (Figura 5.11C) estão ilustrados os níveis de energia dos complexos $[\text{Eu}(\text{L}_{\text{ion}})_3\text{phen}]$, em que $\text{L}_{\text{ion}} = [\text{R}-\text{Y}-\text{N}-\text{Y}-\text{R}]^-$, isto é, a troca do grupo CH na parte bidentada do ligante iônico pelo átomo de nitrogênio.

Para os complexos β -dicetonatos com substituintes no C- α , pode-se inferir que o mecanismo envolvendo o tautomerismo ceto-enol não deve ser o mais adequado para explicar a supressão da luminescência de complexos com β -dicetonatos devido à irradiação com UV. As composições dos estados excitados são pouco sensíveis ao substituinte no carbono α (grupo Z), estando estes estados excitados principalmente localizados nos ligantes iônicos. Assim, a troca do hidrogênio ligado ao carbono α por outro substituinte nos ligantes β -dicetonatos, não deve levar ao aumento na fotoestabilidade do complexo.

A substituição do grupo CH (carbono α) pelo átomo de nitrogênio no ligante iônico (X) causa um aumento das energias dos estados excitados, sendo estes localizados principalmente no ligante neutro, possivelmente sendo fotoestáveis e altamente luminescentes, pois os osciladores com alta frequência são removidos com a troca do CH pelo N e os estados tripletos T_1 apresentam energias próximas dos estados 5D_2 ou até 5L_6 do íon Eu^{3+} . Com isso, mais estados aceitadores de energia do íon Eu^{3+} tornam-se ativos, abrindo novos canais mais eficientes de transferência de energia e, principalmente, diminuindo as taxas de retro-transferência de energia. Com isso, a previsão é que estes complexos apresentem altas eficiências de sensibilização do íon Eu^{3+} . Por exemplo, para o complexo $[\text{Eu}(\text{acaa})_3\text{phen}]$, os estados T e S estão localizados no ligante phen, diferentemente do que ocorre com o análogo acac. Quanto às distâncias ligante- Eu^{3+} , quando o grupo CH (carbono α) é substituído pelo átomo de nitrogênio, como no complexo $[\text{Eu}(\text{acaa})_3\text{phen}]$, embora não se observe uma modificação nas distâncias dos ligantes iônicos, ocorre uma diminuição nas distâncias Eu-phen, levando ao domínio da contribuição da fenantrolina na composição dos estados T_1 e S_n .

A participação do estado de transferência de carga na fotodegradação do complexo $[\text{Eu}(\text{BTFA})_4]^-$ foi investigada por Melo e colaboradores (2025). Os autores propuseram que a irradiação UV absorvida pelo ligante BTFA^- causa a transferência de elétron para o íon $\text{Eu}(\text{III})$ causando a sua redução para $\text{Eu}(\text{II})$, enquanto o ligante radical

neutro BTFA[•] se descoordena do íon lantanídeo e reage em solução com HCl (oriundo da decomposição fotoquímica do clorofórmio: $\text{CHCl}_3 \xrightarrow{h\nu} \cdot\text{CHCl}_2 + \text{Cl}^{\bullet}$ e $\text{Cl}^{\bullet} + \text{CHCl}_3 \rightarrow \cdot\text{CCl}_3 + \text{HCl}$), formando HBTFA (β -dicetona neutra) e cloro atômico Cl[•]. Cabe notar que os autores não mencionam ou exploram a presença da banda de transferência de carga ligante-metal (LMCT), mas descrevem o processo como fotorredução. Adicionalmente, o aparecimento da banda de emissão característica do Eu(II) após a redução eletroquímica reforça a evidência da conversão de Eu(III) em Eu(II). Além disso, os resultados indicam que o processo é irreversível, ou seja, o íon Eu(II) permanece coordenado em solução, tendo sido caracterizado por métodos eletroquímicos e de luminescência. Adicionalmente, o aparecimento da banda de emissão característica do Eu(II) após a redução eletroquímica reforça a evidência da conversão de Eu(III) em Eu(II).

5.2 MODELAGEM COMPUTACIONAL DE COMPLEXOS COM ÍONS LANTANÍDEOS

Modelagem computacional é a investigação de estruturas e propriedades moleculares através da química computacional e técnicas de visualização gráfica, com intuito de fornecer uma representação tridimensional plausível sob determinado conjunto de circunstâncias (IUPAC). Mesmo embora existam muitas dificuldades no tratamento de sistemas lantanídicos, visto o número de átomos e elétrons nestes sistemas, altas multiplicidades de spin, a depender do íon lantanídeo, e diferentes caráteres predominante de ligação química e interações intramoleculares e efeito cristalino, apresentados por compostos de coordenação, tem se avançado na aplicação de métodos de Química Computacional para a determinação de propriedades de compostos deste tipo. Resultados satisfatórios têm sido obtidos na obtenção da estrutura molecular de compostos com íons lantanídeos (Oliveira, 2008; Roma, 2009), determinação dos estados excitados singuleto e triploto do complexo (Lima, 2003; Pereira, 2014), estimativas de rendimentos quânticos e tempo de vida (Lima, Malta e Alves Júnior, 2005), além da elucidação de mecanismos de fluxionalidade estrutural (Silva, S., 2018; Santos, 2017; Carvalho, 2016) e catálise (Motta, Fragalà e Marks, 2006), dentre outros.

A modelagem computacional pode ser realizada com métodos baseados na mecânica molecular e métodos baseados em função de onda, tais como os semiempíricos e *ab initio*, bem como métodos da teoria do funcional da densidade. Os métodos baseados

na mecânica molecular apresentam baixo custo computacional podendo proporcionar resultados rápidos e com alta eficiência, porém consideram os elétrons de maneira efetiva ou implícita (parâmetros ajustáveis) e os movimentos dos átomos de uma molécula são descritos pelas leis da mecânica clássica (COMBA e HAMBLEY, 2001, p. 4). Logo, são altamente parametrizados, sendo restritos a certas classes de moléculas e de propriedades químicas (YOUNG, 2001, p. 57; COMBA e HAMBLEY, 2001, p. 11).

Os métodos baseados na função de onda (WFT, do inglês wavefunction theory), explicitamente os elétrons e suas interações, incluindo o campo eletrostático gerado pelos núcleos. Normalmente, aplica-se a aproximação de Born–Oppenheimer, na qual os núcleos são tratados como fixos durante a resolução do problema eletrônico.

Tais métodos podem prever qualquer propriedade química de modo a descrever sistemas microscópicos através de funções de onda que caracterizam completamente todas as propriedades físicas do sistema (CRAMER, 2002), em que, geralmente, a descrição do sistema é dada pela equação de Schrödinger independente do tempo:

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle, \quad (5.1)$$

em que \hat{H} é o operador Hamiltoniano não-relativístico, envolvendo n elétrons e m núcleos, $|\psi\rangle$ representa a função de onda de estado estacionário e E é a energia total do sistema. Tal função de onda é dependente das coordenadas dos elétrons (\mathbf{r}_i) e dos núcleos (\mathbf{R}_α), semelhante ao operador Hamiltoniano não-relativístico, na equação 5.2, que contém a soma da energia cinética dos elétrons e dos núcleos, além dos termos de atração elétron-núcleo, repulsão intereletrônica e repulsão núcleo-núcleo, estando estes associados a energia potencial.

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^m \frac{1}{M_\alpha} \nabla_\alpha^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^m \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \\ & + \sum_{\alpha=1}^m \sum_{\beta>\alpha}^m \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} \end{aligned} \quad (5.2)$$

Os sistemas poliatómicos são tratados através de uma forma aproximada da função de onda molecular, $|\psi\rangle$, chamada de aproximação de Born-Oppenheimer, em que as coordenadas nucleares $\{\mathbf{R}_\alpha\}$ são separadas das coordenadas dos elétrons $\{\mathbf{r}_i\}$, isto é, $|\psi\rangle \cong |\psi_{\text{ele}}\rangle |\chi_{\text{nuc}}\rangle$, em que $|\psi_{\text{ele}}\rangle$ é a função de onda eletrônica que depende explicitamente de $\{\mathbf{r}_i\}$ e parametricamente de $\{\mathbf{R}_\alpha\}$, enquanto $|\chi_{\text{nuc}}\rangle$ é a função de onda nuclear que depende de $\{\mathbf{R}_\alpha\}$. Deste modo, a equação de Schrödinger molecular (equação

5.1) é separada em duas equações: a equação nuclear e a equação de Schrödinger eletrônica, $\hat{H}_{\text{ele}}|\psi_{\text{ele}}\rangle = E_{\text{ele}}|\psi_{\text{ele}}\rangle$, em que os núcleos são considerados fixos e o hamiltoniano eletrônico, \hat{H}_{ele} , tem a seguinte forma

$$\hat{H}_{\text{ele}} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^m \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha}|} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + V_N \quad (5.3)$$

em que V_N depende parametricamente das coordenadas nucleares.

Os métodos de estrutura eletrônica resolvem (aproximadamente) a equação de Schrödinger eletrônica com o Hamiltoniano dado pela equação 5.3, em que a aproximação de orbitais moleculares é a mais utilizada e forma a base dos métodos WFT. Essa aproximação fornece as equações Hartree-Fock (HF) e os métodos pós-HF (MPn, CISD, CCSD(T) etc.), que visam recuperar os efeitos de correlação eletrônica e corrigir essa aproximação.

Neste trabalho foram utilizados os métodos baseados na teoria do funcional da densidade (DFT – *Density Functional Theory*), e os métodos semiempíricos. Métodos DFT têm sido amplamente utilizados por apresentarem vantagens em relação aos métodos baseados em função de onda, por exemplo, por incluir, pelo menos parcialmente, os efeitos da correlação eletrônica com uma demanda computacional similar aos métodos HF. Além disso, dependendo do funcional DFT (geralmente, funcionais híbridos), alguns parâmetros universais são ajustados aos dados experimentais, o que aprimoram significativamente sua precisão.

Além das aproximações brevemente discutidas acima, a utilização de um conjunto de funções de base para expandir os orbitais moleculares (ou os orbitais de Kohn-Sham), é uma prática comum aos métodos de estrutura eletrônica WFT e DFT. A qualidade e natureza desse conjunto de funções de base são determinantes para a precisão do método e também para a sua demanda computacional e será brevemente discutida a seguir.

5.2.1 Conjuntos de Funções de Base e ECPs

Conjuntos de funções de base são funções matemáticas a partir das quais a função de onda é descrita, sendo utilizadas em diferentes métodos da mecânica quântica para a modelagem molecular (CRAMER, 2002, p. 166; LEVINE, 2014, p. 486).

As funções de base permitem descrever a forma da densidade eletrônica numa molécula. Dentre essas funções, as mais simples e usadas em cálculos moleculares são as

funções do tipo Slater, ou orbitais do tipo Slater (STO - *Slater Type Orbital*), e as funções do tipo Gaussianas (GTF - *Gaussian Type Function*). As funções STO, propostas por Slater e Zener (1930), são boas aproximações para as funções de onda atômicas, possibilitando uma descrição precisa de sistemas atômicos e diatônicos, porém não apresentam formas analíticas para as integrais de dois elétrons em sistemas contendo mais de dois centros (LEWARS, 2003, p. 211).

A fim de obter expressões analíticas para todos os tipos de integrais eletrônicas, foi proposto por Boys (1950) as funções GTF. De fato, quando se utilizam funções gaussianas em centros diferentes, o produto delas é equivalente a uma única função gaussiana centrada em um ponto entre os dois centros. Isso permite que essas integrais sejam resolvidas de modo reduzido e, consequentemente, sendo mais fáceis de serem calculadas (ATKINS e FRIEDMAN, 2005, p. 298). No entanto, o uso de funções gaussianas descreve orbitais com comportamentos distintos das funções STOs, tanto em regiões próximas ao núcleo quanto distantes do núcleo (MCQUARRIE e SIMON, 1997, p. 413). Por isso, passou-se a utilizar uma combinação de funções Gaussianas, que se ajustem bem ao comportamento de orbitais atômicos tipo Slater. Quanto maior o número de funções Gaussianas utilizadas, melhor a descrição. Por exemplo, quando são utilizadas três funções Gaussianas, o conjunto de funções de base é chamado de STO-3G, ou seja, todos os orbitais atômicos são descritos por uma combinação de três funções Gaussianas. Esse tipo de conjunto, em que é utilizado um número mínimo de conjunto de funções de base através de uma única função para cada orbital dos átomos da molécula, é chamado de conjunto de base mínimo.

Outro tipo de conjunto de base é o *split valence* (SV) que utiliza um número maior de funções para os orbitais atômicos de valência. Os mais amplamente utilizados conjuntos de funções de base desse tipo foram propostos pelo grupo do Pople e colaboradores (1987) e incluem conjuntos de base do tipo 3-21G, 6-21G, 6-31G, and 6-311G, por exemplo. A nomenclatura utilizada serve como um guia para o esquema de contração, em que o primeiro nome indica o número de primitivas utilizados nas funções contraídas do caroço, os números após o hífen indicam o número de primitivas utilizadas nas funções de valência: dois números, indicam duplo- ζ ; três, indicam triplo- ζ (CRAMER, 2002, p. 172). Por exemplo, o conjunto de funções de base 6-31G é constituído por seis (6) funções primitivas contraídas em uma função para cada orbital de camada interna, mais duas funções de base (31), uma com três funções primitivas e outra com uma primitiva para tratar os orbitais de valência. Ainda, para melhor descrição dos

orbitais moleculares, podem ser adicionados aos conjuntos de base, funções de polarização e difusas. As funções de polarização são representadas pelo símbolo “*”, sendo funções do tipo d adicionadas aos átomos de Li-F e Na-Cl, e funções do tipo f aos metais de transição, bem como indicação feita por “**”, para acrescentar funções do tipo p nos átomos de hidrogênio, por exemplo, 6-31G* ou 6-31G**. As funções difusas são indicadas pelo símbolo “+”, indicando que foram incluídas funções difusas s e p nos átomos que não são hidrogênio, e pelo símbolo “++”, assumindo que nos átomos de hidrogênio também foram adicionadas funções difusas s.

Para átomos pesados, uma estratégia bastante difundida para tratar um grande número de elétrons, sem necessidade de alto número de funções de base, consiste em tratar os elétrons internos ou de caroço por potenciais efetivos (ECP - *effective core potenciais*). Os ECPs permitem que apenas os elétrons de valência sejam tratados de maneira explícita, sendo os elétrons do caroço modelados por uma função analítica (potencial efetivo), proporcionando redução da alta demanda computacional bem como inclusão de parte dos efeitos relativísticos, particularmente a correção escalar massa-velocidade (ou RECP - *relativistic effective core potenciais*).

Neste trabalho, o RECP utilizado foi do tipo MWBx, em que x corresponde ao número de elétrons incluídos no caroço, podendo, inclusive, os elétrons $4f^n$ dos íons Ln^{3+} serem tratados de maneira implícita (como parte do caroço), sendo os elétrons das subcamadas $5s^2 5p^6$ tratados explicitamente (DOLG, 1989, p. 1-22). Por exemplo, o ECP WMB28 trata os 28 elétrons internos implicitamente e, neste caso, os elétrons $4f^n$ dos lantanídeos são tratados explicitamente. Neste trabalho, para realização de cálculos computacionais, o comando MWB52 está associado ao íon Eu^{3+} , que contém 60 elétrons, com configuração eletrônica $[Kr] 4d^{10} 4f^6 5s^2 5p^6$, mas, após inclusão dos elétrons $4f^6$ no caroço, este passa a ter 52 elétrons, ou seja, $[Kr] 4d^{10} 4f^6$, sendo a valência igual a 8 elétrons, a saber, $5s^2 5p^6$.

5.2.2 *Métodos Semiempíricos*

As equações Hartree-Fock são o ponto de partida para os métodos semiempíricos em que algumas aproximações são feitas visando diminuir a sua demanda computacional. A principal destas está no fato de que parte das integrais eletrônicas e outros termos sejam omitidas e/ou aproximadas, por meio do uso de parâmetros, que podem ser obtidos a partir de dados experimentais ou por cálculos *ab initio*. Tais métodos são parametrizados para

reproduzir propriedades moleculares experimentais (geometrias, entalpias de formação, momentos dipolares, energias de ionização, energias de excitação, forças de osciladores etc.). Estes métodos têm descrito compostos orgânicos satisfatoriamente, assim como compostos de elementos representativos. Geralmente, nestes métodos, os elétrons internos (de caroço) não são tratados explicitamente e utilizam um conjunto de base mínimo para descrever os elétrons de valência. Uma das vantagens destes métodos é que eles são muito rápidos (cerca de 100-1000 vezes mais rápidos quando comparados àqueles realizados com métodos *ab initio* e DFT), por causa das simplificações reduzirem drasticamente o número de integrais e a utilização de um conjunto mínimo de funções de base (LEWARS, 2003, p. 340). Além disso, os métodos semiempíricos também têm sido utilizados para o cálculo de propriedades diferentes daquelas do conjunto de parametrização, no entanto, deve-se ter precaução, nesses casos, para evitar resultados espúrios ou que algumas propriedades sejam previstas de forma não confiável (YOUNG, 2001, p. 32-33). Os métodos semiempíricos são diversos, sendo utilizados neste trabalho os métodos AM1, PM3, PM7 e RM1 combinados com a descrição dos íons lantanídeos trivalentes pelo modelo Sparkle.

O modelo Sparkle foi desenvolvido para a modelagem de complexos de lantanídeos. Neste modelo, o íon lantanídeo trivalente é representado por uma espécie puramente iônica, denominada de “sparkle”, sem energia de ionização e sem orbitais, ou seja, é representado por um potencial eletrostático exponencial, correspondente a uma carga $+3e$ centrado na posição do núcleo do íon lantanídeo (FREIRE, 2004, p. 35). A partir desse modelo, é possível realizar a predição de suas geometrias no estado fundamental com um nível de precisão útil, que pode ser comparado com as metodologias *ab initio*, porém com mais baixo custo computacional (FREIRE, ROCHA e SIMAS, 2009, p. 1).

5.2.3 Teoria do Funcional da Densidade e Método da Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo

Os métodos baseados na teoria do funcional da densidade (DFT - *Density Functional Theory*) tornaram-se os mais populares para modelagem molecular, pois pode proporcionar resultados com precisão semelhante aos métodos correlacionados baseados em função de onda, porém com menor custo computacional (YOUNG, 2001, p. 42).

A teoria DFT é baseada na (função da) densidade eletrônica. Tal teoria foi formalizada com os teoremas de Hohenberg e Kohn, em 1964, ao afirmarem que a energia eletrônica do estado fundamental de uma molécula é um funcional único da densidade eletrônica. De fato, através do funcional da densidade eletrônica, pode-se determinar as propriedades de um sistema com muitos elétrons, com a vantagem de descrever qualquer sistema com uma função real de três variáveis, diferentemente dos métodos baseados em função de onda que precisa ser definida por pelo menos $3N$ variáveis, com N sendo o número de elétrons. A realização prática desta teoria foi posteriormente formulada por Kohn e Sham, ao proporem o mapeamento da densidade do sistema real por um sistema ideal (não-interagente) que fornece as denominadas equações de Kohn-Sham, semelhantes às equações Hartree-Fock (HF). Nessa formulação, a densidade eletrônica pode ser expressa, formalmente exata, em termos de funções de um elétron (ou orbitais) denominadas orbitais Kohn-Sham. Assim como na teoria de orbitais moleculares (ou Hartree-Fock) esses orbitais são expressos como uma combinação linear de funções de base (YOUNG, 2001, p. 42). Na formulação de Kohn-Sham, a energia pode ser expressa como

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_{ni}[\rho(\mathbf{r})] + V_{ne}[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})], \quad (5.4)$$

sendo $\rho(\mathbf{r})$ a densidade eletrônica na posição \mathbf{r} , E o funcional da energia total, T_{ni} o funcional energia cinética dos elétrons não-interagentes, V_{ne} o funcional energia de atração núcleo-elétron, V_{ee} o funcional energia de repulsão eletrônica média e E_{xc} o funcional de troca-correlação eletrônica. Em termos dos orbitais Kohn-Sham, $|X_i\rangle$, a equação 5.4 pode ser reescrita como:

$$\begin{aligned} E[\rho(\mathbf{r})] = & \sum_i^N \left(\langle X_i | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 | X_i \rangle - \langle X_i | \sum_K^{\text{núcleos}} \frac{Z_K}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_K|} | X_i \rangle \right) \\ & + \sum_i^N \langle X_i | \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' | X_i \rangle + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \end{aligned} \quad (5.5)$$

sendo N o número de elétrons e a densidade escrita como:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N \langle X_i | X_i \rangle \quad (5.6)$$

A partir da formulação de Kohn-Sham, a DFT se tornou um método mais prático e preciso, permitindo que funcionais descrevam sistemas contendo muitos elétrons de maneira precisa e com resultados semelhantes aos obtidos por cálculos, por exemplo,

MP2. Além disso, sua implementação permite com que os cálculos sejam realizados mais rápidos do que os cálculos HF, visto que, possuem menor demanda computacional devido fator de escala M^3 ao invés de M^4 , com M o número de funções no conjunto de base, além de incluir, de maneira efetiva, os efeitos de correlação eletrônica.

A partir da teoria DFT, foi desenvolvido o método do funcional da densidade dependente do tempo (TDDFT-Time-Dependent Density Functional Theory), que leva em consideração a natureza dependente do tempo (TD) da radiação eletromagnética para tratar os estados eletrônicos excitados resultantes das interações radiação-matéria. Tornou-se um método popular para modelar as moléculas nos estados excitados, bem como predizer as propriedades associadas aos espectros ópticos, a saber, espectros de absorção e emissão (ADAMO e JACQUEMIN, 2013, p. 1).

O método TDDFT apresenta demanda computacional comparável aos métodos TDHF (ou TDA e RPA), mas com a vantagem de incluir os efeitos de correlação eletrônica, fornecendo resultados comparáveis aos métodos ab initio correlacionados de elevada demanda computacional. Geralmente, os resultados obtidos para as energias de excitação são precisos, mas essa precisão depende do sistema e tipo de excitação considerada, por exemplo, pode-se obter maiores erros nos cálculos envolvendo estados excitados de transferência de carga (CT, *charge transfer*) e estados difusos como de Rydberg (MARQUES, et al., 2012, p. 55).

5.3 PROCEDIMENTOS COMPUTACIONAIS

5.3.1 PROCEDIMENTOS COMPUTACIONAIS PARA MODELAGEM DOS COMPLEXOS

O programa GaussView 5.0 foi utilizado para a construção e visualização das estruturas moleculares. Para a realização dos cálculos das estruturas moleculares e caracterização dos pontos críticos (mínimo), propriedades energéticas e determinação dos estados excitados (tríplice e singuleto) dos complexos, utilizou-se o programa Gaussian09.

5.3.2. *Obtenção das estruturas moleculares dos complexos*

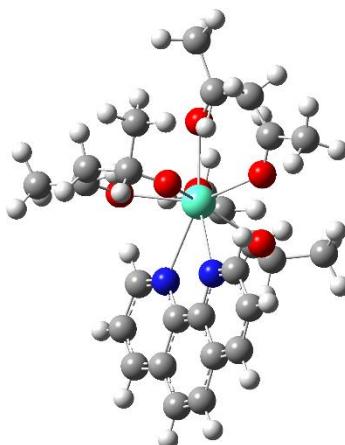
A obtenção das estruturas moleculares dos complexos investigados foi realizada por meio do procedimento de otimização de geometria, utilizando o método da teoria do funcional da densidade através do funcional PBE1PBE (= PBE0), visto que este nível de cálculo vem apresentando resultados satisfatórios na descrição de compostos com ligantes β -dicetonatos (SOUZA, 2018; SILVA, T., 2018). Utilizou-se também o pseudopotencial de caroço (ECP – *Effective Core Potential*) MWB52, para o Eu³⁺, que trata 52 elétrons de forma implícita, através da inclusão no caroço, e de maneira explícita somente os elétrons nas subcamadas 5s²5p⁶. Os conjuntos de funções de base para os demais átomos foram: átomos de oxigênio, nitrogênio e enxofre descritos com os conjuntos de funções de base 6-31+g(d), e os átomos de carbono e hidrogênio com o conjunto de funções de base 6-31G, implementados no programa Gaussian09. Para comparação, também foram realizados cálculos de otimização de geometria com os métodos semiempíricos AM1, RM1, PM3, PM7/Sparkle, implementado no programa MOPAC, e com o funcional B3LYP, para compostos selecionados.

Durante o procedimento de otimização de geometria, a geometria da molécula é ajustada, e são testados critérios de convergência: força máxima entre os átomos (0,000450), RMS da força (0,000300), máximo deslocamento (0,001800) e RMS do deslocamento (0,001200) (todos em unidades atômicas), em que o deslocamento é a variação entre o ponto mais recente na superfície de energia potencial (PES – *potential energy surface*) e o próximo a ser calculado. Esse procedimento é realizado até que um ponto estacionário na PES seja encontrado. O algoritmo *default* utilizado nesse trabalho foi o algoritmo de Berny usando GEDIIS (LI, 2006, p. 2). Além disso, todas as estruturas

obtidas por tal procedimento tiveram seus pontos estacionários caracterizados por meio do cálculo das frequências vibracionais.

As estruturas moleculares dos complexos foram otimizadas a partir da modelagem da estrutura cristalográfica do composto $[\text{Eu}(\text{acac})_3\text{phen}]$ (código CCDC 1100950) (Watson, Williams, Stemple, 1972), apresentada na figura 5.12.

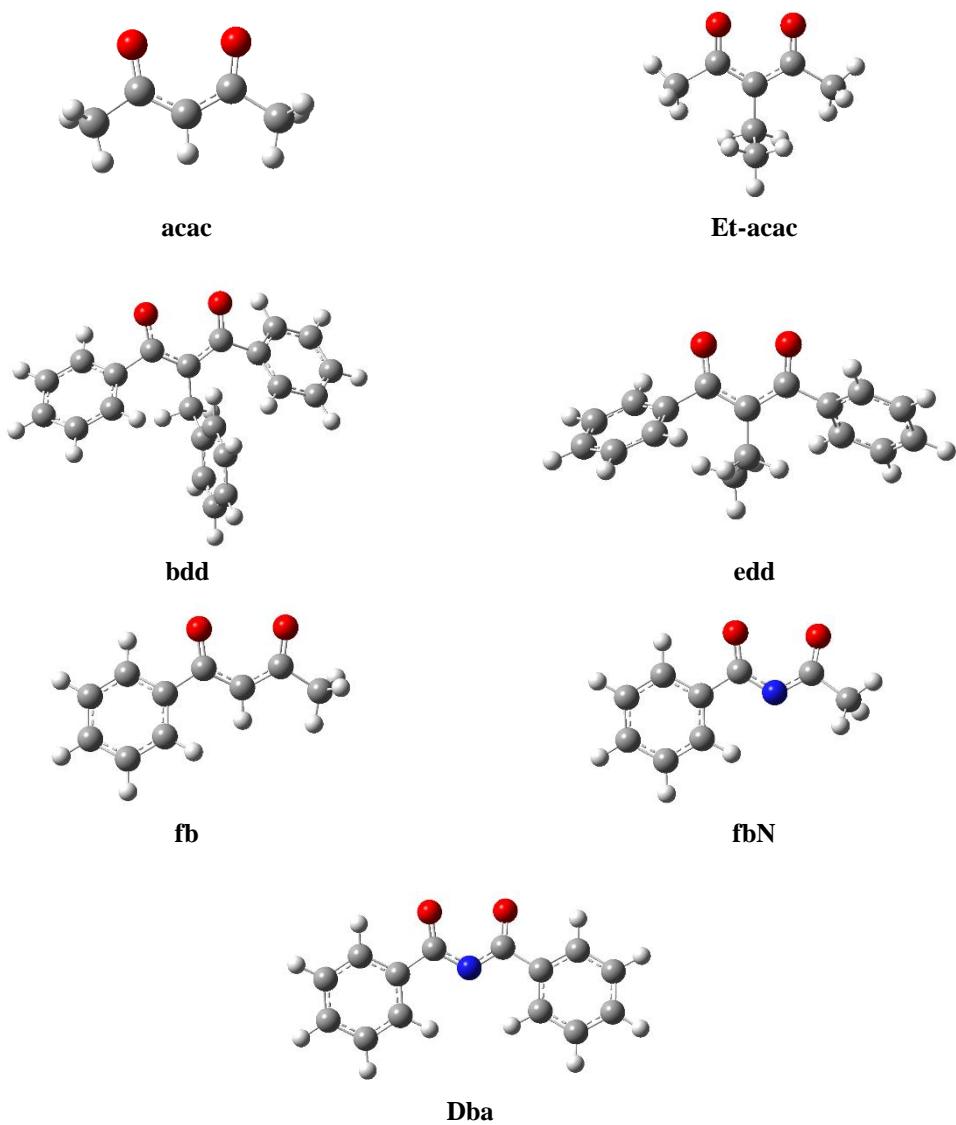
Figura 5.12: Estrutura cristalográfica do complexo $[\text{Eu}(\text{acac})_3\text{phen}]$. O íon Eu^{3+} está representado pela esfera verde clara, os átomos de oxigênio pelas vermelhas, os átomos de nitrogênio pelas azuis, os átomos de carbono pelas cinzas e os de hidrogênio pelas brancas.



Fonte: (WATSON; WILLIAMS; STEMPLE, 1972)

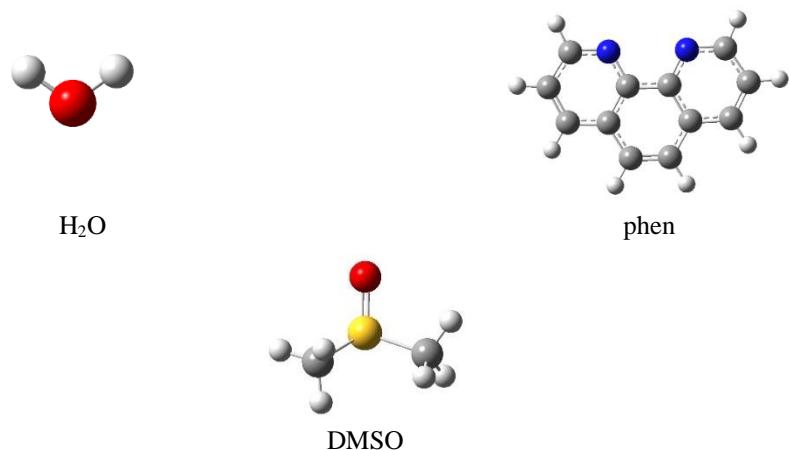
Através de mudanças nos grupos substituintes, R_1 e R_2 , e/ou carbono α da β -dicetona, bem como, alterações no tipo de ligante neutro, foram modelados os complexos $[\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_3\text{L}]$, em que $\beta\text{-dicetonato} = [\text{R}^1\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{Z})\text{C}(\text{O})\text{R}^2]^-$ com $\text{R}^1 = \text{R}^2 = -\text{CH}_3$ e $\text{Z} = \text{H}$ (**acac**); $\text{R}^1 = \text{R}^2 = -\text{CH}_3$ e $\text{Z} = -\text{CH}_3\text{CH}_2$ (3-etyl-2,4-pantanodionato) (**Et-acac**); $\text{R}^1 = \text{R}^2 = -\text{C}_6\text{H}_5$ e $\text{Z} = -\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ (2-benzil-1,3-difenil-1,3-propanodionato) (**bdd**), $\text{R}^1 = \text{R}^2 = -\text{C}_6\text{H}_5$ e $\text{Z} = -\text{CH}_3\text{CH}_2$ (2-etyl-1,3-difenil-1,3-propanodionato) (**edd**), com $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^2 = -\text{CH}_3$ e $\text{Z} = \text{H}$ (1-fenil-1,3-butanodionato) (**fb**); e $[\text{R}^1\text{C}(\text{O})\text{NC}(\text{O})\text{R}^2]^-$ com $\text{R}^1 = -\text{CH}_3$ e $\text{R}^2 = -\text{C}_6\text{H}_5$ (N-acetilbenzamida) (**fbN**) e com $\text{R}^1 = \text{R}^2 = -\text{C}_6\text{H}_5$ (N-benzoilbenzamida) (**dba**), ilustrados na Figura 5.13, e os ligantes auxiliares (neutros) são $\text{L} = (\text{H}_2\text{O})_2$, phen (1,10-fenantrolina) ou DMSO (dimetilsulfóxido) (Figura 5.14). Outros ligantes orgânicos, ilustrados na Figura 5.15, também foram modelados, a saber, 2-(metiltio)benzoico (**2S**) e o 2-(metilsulfinil)benzoico (**2SO**), a fim de verificar a influência de uma outra classe de ligante orgânico, já estudado por nosso grupo de pesquisa. Detalhes adicionais sobre as estruturas de partida estão discutidos na seção 5.1.

Figura 5.13: Representação dos ligantes β -dicetonatos (desprotonados) e as nomenclaturas utilizadas neste trabalho



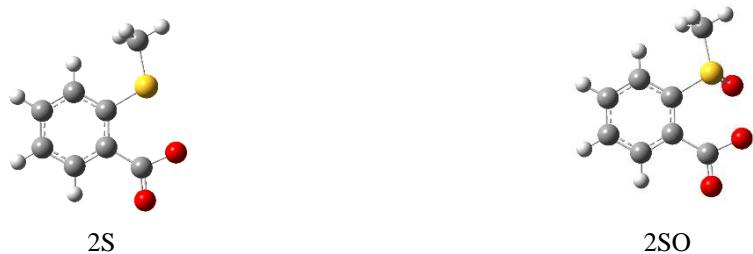
Fonte: O autor

Figura 5.14: Representação dos ligantes neutros.



Fonte: O autor

Figura 5.15: Representação dos ligantes derivados de ácidos benzoicos (desprotonados).



Fonte: O autor

5.3.3. Obtenção dos estados excitados singuleto e triploto

A obtenção dos estados excitados dos ligantes no complexo, a saber, estados excitados singuleto e triploto, foi realizada através do método TD-DFT com o funcional CAM-B3LYP. Também foi utilizado o pseudopotencial de caroço MWB52 para o íon Eu^{3+} e os conjuntos de funções de base 6-31+G(d), para os átomos de oxigênio, nitrogênio e enxofre, e 6-31G para os átomos de carbono e hidrogênio. Também foram obtidos os coeficientes dos orbitais moleculares por meio da palavra-chave “pop=full”, que são necessários para o cálculo da contribuição dos ligantes (iônico e neutro) e do íon para a formação dos estados excitados considerados relevantes para o processo de luminescência. Para isso, foi utilizado procedimento adotado por Silva T., (2018), que foi codificado em linguagem Python e implementado em uma plataforma online como um módulo auxiliar do JOYSpectra, o TD MO-Weighted (Aguiar, da Silva, Silva, de Souza, 2020). Nesta versão, são avaliados aspectos geométricos para a definição de ‘grupos’ ou *clusters* (grupos de átomos que sejam dos ligantes iônicos, neutro e íon), em que metais (d ou f) são tratados como um único grupo de átomos; análise dos resultados TD-DFT e atribuição de índices (*labels*) aos orbitais como HOMO-n ou LUMO+m; cálculo da contribuição percentual das configurações e das contribuições dos *clusters* para os estados, baseado na análise dos orbitais moleculares e cálculo da contribuição para os *clusters* para cada orbital molecular. Mais detalhes sobre esse procedimento estão discutidos na apresentação dos resultados (seção 5.5).

5.4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

5.4.1 Reagentes e solventes

Os reagentes e solventes utilizados neste trabalho tiveram as seguintes procedências: Cinética Química, Dinâmica e Sigma-Aldrich, todos apresentando grau de pureza p.a.

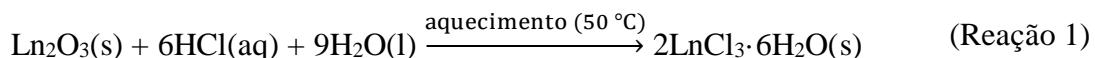
5.4.2 Caracterização

5.4.2.1 RMN

As análises de RMN ^1H e RMN ^{13}C foram realizadas no Departamento de Química Fundamental (UFPE) utilizando o equipamento *Varian URMS* de 400 MHz. Os espectros de RMN foram adquiridos e processados no programa Mestre Nova. A unidade do deslocamento químico (δ) é em parte por milhão (ppm). Todas as análises de RMN foram realizadas utilizando CDCl_3 ($\delta\text{H} = 7,26\text{ppm}$ and $\delta\text{C} = 77\text{ppm}$) como solvente.

5.4.3 Preparação dos cloreto de lantanídeos

Os cloreto de lantanídeos foram preparados a partir da reação de seus respectivos óxidos com solução aquosa de ácido clorídrico concentrado (Reação 1). O sistema foi submetido à agitação magnética e aquecimento brando com repetidas adições e evaporações de água destilada para aumento do pH, aproximadamente entre 5 e 6, através da vaporização do excesso de ácido. Por fim, após obtenção do pH desejado, a mistura foi mantida aquecida sob temperatura de 50 °C para obtenção do sal cristalizado.



5.4.4 Síntese dos ligantes

A síntese do ligante 2-benzil-1,3-difenilpropano-1,3-diona foi realizada a partir de uma adaptação do procedimento descrito por Kalyanam, Karban e McAtee Jr. (1979), enquanto o ligante 1-fenil-1,3-butanodiona foi obtido comercialmente.

5.4.4.1 Síntese do 2-benzil-1,3-difenilpropano-1,3-diona

Em um balão de fundo redondo de 50,0 mL foram adicionados o dibenzoilmetano (DBM) (897 mg, 4 mmol), brometo de benzila (475 μL , 4,08 mmol) e carbonato de

potássio (K_2CO_3) em 20 mL de acetona. O sistema reacional foi submetido à agitação magnética por 18 horas. A mistura reacional foi resfriada e filtrada, sendo obtido um sólido residual, lavado com acetona. A acetona foi removida a vácuo, resultando em um sólido residual que foi recristalizado através da sua dissolução em uma quantidade mínima de etanol aquecido, seguido por 24 h de repouso. O rendimento dessa etapa foi de 83% e o produto obtido após recristalização foi um sólido cristalino branco. O ligante foi caracterizado por ressonância magnética nuclear de ^{13}C e de 1H .

Dados de RMN de 1H ($CDCl_3$, 400 MHz), δ (ppm): 7,90 (m, 4 H); 7,5 (m, 2 H); 7,4 (m, 5 H); 7,21-7,26 (m, 4 H); 7,20-7,15 (m, 1 H); 5,53 (t, J = 8 e 4 Hz, 1 H); 3,47 (d, J = 8 Hz, 2 H).

Dados de RMN de ^{13}C ($CDCl_3$, 400 MHz), δ (ppm): 195,3; 139,0; 136,0, 133,5, 129,0; 128,8; 128,6; 126,6; 59,0; 35,2.

5.4.5 Síntese dos compostos de coordenação com Európio (III)

Os experimentos via mecanoquímica foram realizados no moinho de bolas MM200 da marca Retsch (Haan, Germany) que possui frequência máxima de 25 Hz. Os jarros utilizados foram de teflon com volume de 10,0 mL e esfera de 10 mm de zircônia.

5.4.5.1 Síntese dos compostos de coordenação com a 2-benzil-1,3-difenilpropano-1,3-diona por via mecanoquímica

Em um jarro de Teflon de 10 mL, com esfera de zircônia de 10 mm, foram adicionados 2-benzil-1,3-difenilpropano-1,3-diona (73 mg, 0,45 mmol), NaOH (20 mg, 0,5 mmol) e 20 microlitros de etanol sendo submetidos à moagem em 25 Hz durante trinta minutos. Após esse tempo, foi adicionado o cloreto de lantanídeo $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ (55 mg, 0,15 mmol) efetuando a moagem por mais trinta minutos. O jarro aberto contendo um sólido foi colocado em um dessecador, durante vinte e quatro horas, para secagem da amostra facilitando a sua remoção do jarro. As propriedades fotofísicas da amostra foi realizada sem nenhum tratamento.

5.4.5.2 Síntese dos compostos de coordenação com a 1-fenil-1,3-butanodiona sob refluxo e temperatura ambiente

Em um bêquer adicionou a 1-fenil-1,3-butanodiona (146 mg, 0,9 mmol), 3 mL de metanol e hidróxido de sódio (43 mg, 1,08 mmol) sob agitação e em temperatura ambiente. A mistura reacional ficou sob agitação por trinta minutos até total dissolução.

Posteriormente, em um outro balão, o cloreto de lantanídeo $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (110 mg, 0,3 mmol) foi dissolvido em 2 mL de metanol. Após dissolução, a solução do ligante em meio básico foi adicionada, gota a gota, à solução contendo o cloreto de lantanídeo. Um condensador de refluxo foi conectado ao balão e a mistura reacional foi mantida sob refluxo por quatro horas. O aquecimento foi removido e a mistura reacional mantida sob agitação por mais vinte horas. Após o término da reação, não houve a formação de precipitado, sendo obtida uma solução luminescente, quando excitada pela radiação ultravioleta em comprimento de onda de 254 nm e 365 nm. Tal solução foi deixada em temperatura ambiente, para remoção do solvente, sendo gerado um sólido que teve determinada massa colocada em um dessecador, sem lavagem, e uma outra quantidade lavada com água e seca em dessecador. Ambos os sólidos, lavado e não lavado, apresentaram luminescência, excitado pela radiação ultravioleta, em comprimento de onda de 254 nm e 365 nm.

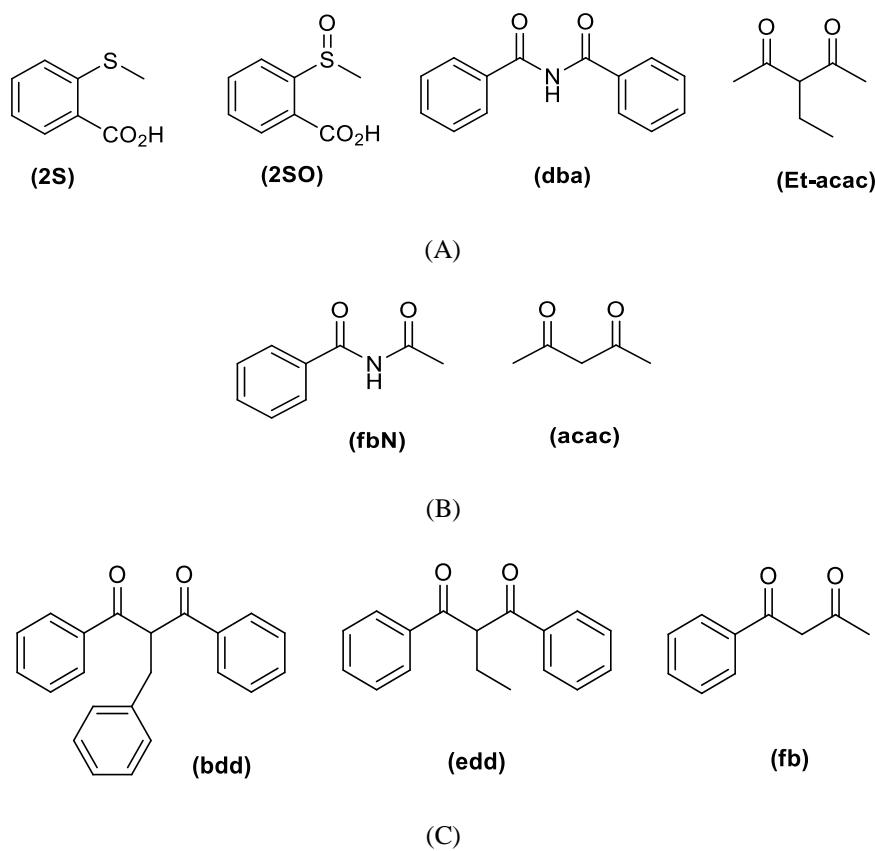
5.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.5.1 Considerações sobre a modelagem molecular

Baseado em procedimentos experimentais que vêm sendo realizados e também em resultados obtidos anteriormente em nosso grupo de pesquisa, foi proposta inicialmente a modelagem computacional dos compostos envolvendo ligantes com grupos sulfeto e sulfóxido, ácidos 2-(metiltio)benzoico (2S) e 2-(metilsulfinil)benzoico (2SO), respectivamente, além dos ligantes derivados das β -dicetonas, *N*-benzoilbenzamida (dba) e 3-etil-2,4-pantanodiona (Et-acac) (Figura 5.16A), investigados por (Silva, R, 2018) visando avaliar a fotodegradação desses compostos. O ligante *N*-acetilbenzamida (fbN), sintetizado e caracterizado por Lima (2019), o ligante acac, obtido comercialmente (Figura 5.16B), bem como os ligantes β -dicetonatos 2-benzil-1,3-difenil-1,3-propanodiona (bdd), 2-etil-1,3-difenil-1,3-propanodiona (edd) e 1-fenil-1,3-butanodiona (fb) (Figura 5.16C), que vem sendo sintetizados e caracterizados neste trabalho, também foram submetidos à modelagem computacional para obtenção da

estrutura molecular. Vale ressaltar que para o complexo com o ligante fbN (um análogo β -dicetonato em que o grupo CH (carbono α) foi substituído pelo átomo de nitrogênio), os resultados registrados aqui são referentes ao complexo $[\text{Eu}(\text{fbN})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e, portanto, o ligante fbN está desprotonado. No entanto, estamos investigando evidências de que o ligante pode não estar desprotonado e, portanto, estamos avaliando melhor qual deve ser a estrutura desse complexo.

Figura 5.16: Estruturas dos protoligantes investigados nesse trabalho em complexos com íons lantanídeos. A sigla se refere à espécie desprotonada, ou seja, o ligante, cuja estrutura foi apresentada anteriormente.



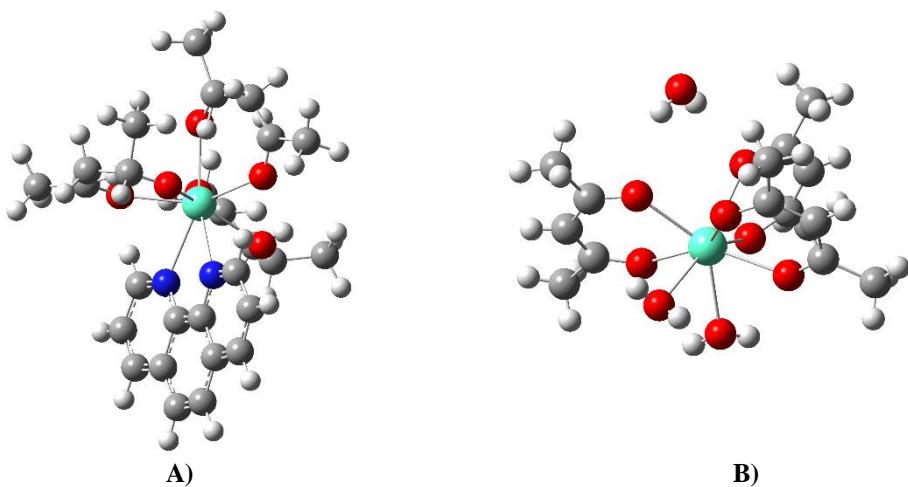
Fonte: O Autor

5.5.2 Obtenção da estrutura molecular

As estruturas iniciais dos complexos foram propostas e construídas no programa GaussView a partir de dados relatados na literatura, bem como dos procedimentos de síntese, e de alguns resultados de caracterização obtidos por nosso grupo de pesquisa. Sendo assim, as estruturas propostas para os complexos com ligantes iônicos β -dicetonatos (e derivados) e ligante neutro água, possuem três ligantes β -dicetonatos e duas

moléculas de água, que completam a esfera de coordenação, de tal forma que o número de coordenação nesses complexos seja igual a 8, sendo 6 desses átomos referentes aos ligantes β -dicetonatos, que se coordenam de modo bidentado, e os demais referem-se aos dois átomos de oxigênio das duas moléculas de água. Para comparação, também foram avaliados os complexos octacoordenados com o ligante acac (um ligante β -dicetonato) e o ligante neutro 1,10-fenantrolina além do ligante **dba**, que é um análogo β -dicetonato, em que o grupo CH (carbono α) foi substituído pelo átomo de nitrogênio. Vale ressaltar que os únicos compostos investigados nesse trabalho nos quais as estruturas cristalográficas estão disponíveis são para os complexos $[\text{Eu}(\text{acac})_3\text{phen}]$ (WATSON; WILLIAMS; STEMPLE, 1972) e $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, sendo a estrutura cristalográfica do complexo $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ estabilizada por ligações de hidrogênios, O-H \cdots O, que ocorre entre os átomos do complexo e átomos da molécula de (H_2O) , a saber, $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}$ (ILMI et al., 2019, p. 1-14) (Figura 5.17). Essas estruturas foram utilizadas como estruturas de partida.

Figura 5.17: A) Estrutura cristalográfica do complexo $[\text{Eu}(\text{acac})_3\text{phen}]$ e B) estrutura cristalográfica do complexo $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$. O íon Eu^{3+} está representado pela esfera verde clara, os átomos de oxigênio pelas vermelhas, os átomos de nitrogênio pelas azuis, os átomos de carbono pelas cinzas e os de hidrogênio pelas brancas.



Fonte: (A) (WATSON; WILLIAMS; STEMPLE, 1972) e (B) (ILMI et al., 2019).

As estruturas propostas para os compostos envolvendo ligantes iônicos contendo os grupos carboxilato e sulfeto (**2S**) ou sulfóxido (**2SO**) também são octacoordenadas, em que três ligantes iônicos estão coordenados e duas moléculas de ligante neutro completam a esfera de coordenação (DMSO ou água). Para o ligante iônico **2S**, a

coordenação ocorre por meio do grupo carboxilato (bidentado). No entanto, para esse tipo de ligante, também foram avaliadas as estruturas diméricas, isto é, dos complexos $[\text{Eu}_2(2\text{S})_6(\text{H}_2\text{O})_4]$ e $[\text{Eu}_2(2\text{S})_6(\text{DMSO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, uma vez que a maioria dos compostos de coordenação de íons lantanídeos trivalentes com ligantes contendo grupos carboxilatos tendem a formar estruturas diméricas ou mesmo poliméricas, atribuído à tendência desses grupos em se coordenarem como ponte, para diminuir a tensão de anel que existe quando o grupo carboxilato se coordena de modo bidentado. Para o ligante **2SO**, dois modos de coordenação são possíveis: por meio do grupo carboxilato (bidentado) (cx), ou por um dos átomos de oxigênio, do grupo carboxilato, e pelo oxigênio do grupo sulfóxido (cx-so).

Para o procedimento de otimização de geometria, foi utilizado o funcional DFT PBE1PBE, devido à obtenção de resultados satisfatórios com este funcional na descrição de compostos com ligantes β -dicetonato em nosso grupo de pesquisa (SANTOS, 2017, 1-114; SOUZA, 2018, 1-119). Também foram realizados cálculos de otimização de geometria com os métodos semiempíricos AM1, RM1, PM3, PM7/Sparkle, a fim de verificar qual método reproduz melhor as estruturas experimentais. Na Tabela 5.1, estão apresentados os valores das distâncias de ligação entre o íon e os átomos dos ligantes diretamente coordenados, calculados com o método PBE1PBE e AM1, além da média e desvio padrão das distâncias Eu-O(L_{ion}), ou seja, distâncias entre o íon e os átomos de oxigênio dos ligantes iônicos (L_{ion}), diretamente coordenados ao íon. Nesta tabela, também estão apresentados os valores para as estruturas cristalográficas disponíveis, a saber, $[\text{Eu}(\text{acac})_3\text{phen}]$ (WATSON; WILLIAMS; STEMPLE, 1972, p 1-8) e $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (ILMI et al., 2019, p. 1-14). Além disso, todas as estruturas calculadas foram caracterizadas por meio dos cálculos de frequências vibracionais como estruturas de mínimo (todas as constantes de força positivas ou frequências reais).

Ao comparar as médias das distâncias de ligação e desvio padrão obtidos com os métodos semiempírico AM1 e o funcional PBE1PBE, é visto que o método AM1 produziu estruturas mais simétricas, menor desvio padrão (Tabela 5.1), do que aquelas obtidas com o nível de cálculo PBE1PBE/MWB52/6-31+G(d)(N,O),6-31G(S,C,H). Ainda, o método AM1 sistematicamente subestima a distância Eu-ligante neutro, enquanto o funcional PBE1PBE superestima essas distâncias. Em geral, para todos os complexos investigados nesse trabalho, existe muito boa concordância entre as distâncias de ligação obtida por ambos os métodos, como pode ser verificado pelas distâncias metal-ligante registradas na Tabela 5.1.

Além disso, embora a maioria dos complexos modelados não possuam dados existentes na base de estruturas cristalinas, pois, alguns, inclusive, são inéditos, é visto que estes apresentam valores que estão de acordo com valores esperados das distâncias de ligação Eu-O encontradas em complexos deste tipo. Vale ressaltar que a modelagem das propriedades dos compostos já sintetizados e caracterizados por algumas técnicas (sem a determinação estrutural) poderá auxiliar na elucidação estrutural.

Tabela 5.1: Distâncias Eu³⁺–átomo ligante (10⁻¹⁰ m) em diferentes complexos obtidas com o funcional PBE1PBE/MWB52/6-31+G(d)(N,O),6-31G(S,C,H) (1) e método AM1/Sparkle (2). As médias e desvios padrão (Dp) das distâncias Eu-O(L), ou seja, distâncias entre o íon e os átomos de oxigênio dos ligantes (L), diretamente coordenados ao íon, também estão registradas.

Complexos	Método	Eu-O(33)	Eu-O(34)	Eu-O(31)	Eu-O(32)	Eu-O(35)	Eu-O(36)	Eu-N(29)	Eu-N(30)	Média (Dp) Eu-O(L)
[Eu(acac ₃)(phen)]	1	2,400	2,398	2,400	2,398	2,404	2,358	2,682	2,691	2,39 (0,02)
	2	2,414	2,322	2,339	2,377	2,325	2,406	2,516	2,513	2,36 (0,04)
	Exp [†]	2,355	2,360	2,409	2,388	2,380	2,372	2,646	2,637	2,37 (0,02)
		Eu-O(5)	Eu-O(11)	Eu-O(6)	Eu-O(13)	Eu-O(7)	Eu-O(12)	Eu-O(2)	Eu-O(8)	
[Eu(acac) ₃ (H ₂ O) ₂]	1	2,373	2,415	2,385	2,431	2,342	2,412	2,564	2,568	2,43 (0,08)
	2	2,379	2,380	2,380	2,378	2,381	2,375	2,397	2,400	2,38 (0,009)
	Exp [‡]	2,407	2,313	2,339	2,372	2,380	2,339	2,453	2,484	2,38

										(0,06)
		Eu- O(5)	Eu- O(6)	Eu- O(10)	Eu- O(11)	Eu- O(15)	Eu- O(16)	Eu- O(41)	Eu- O(44)	
[Eu(Et- acac)₃(H₂O)₂]	1	2,369	2,420	2,361	2,406	2,332	2,402	2,576	2,568	2,43 (0,09)
	2	2,375	2,379	2,371	2,374	2,371	2,377	2,395	2,355	2,37 (0,01)
		Eu- O(5)	Eu- O(6)	Eu- O(10)	Eu- O(11)	Eu- O(15)	Eu- O(16)	Eu- O(17)	Eu- O(20)	
[Eu(bdd)₃(H₂O)₂]]	1	2,366	2,405	2,359	2,415	2,345	2,406	2,605	2,592	2,44 (0,1)
	2	2,375	2,376	2,371	2,376	2,372	2,374	2,395	2,395	2,38 (0,01)
[Eu(edd)₃(H₂O)₂]	1	2,366	2,436	2,379	2,374	2,328	2,366	2,577	2,542	2,42 (0,09)
	2	2,377	2,377	2,372	2,377	2,373	2,375	2,396	2,396	2,38 (0,01)
		Eu- O(4)	Eu- O(5)	Eu- O(30)	Eu- O(31)	Eu- O(56)	Eu- O(57)	Eu- O(87)	Eu- O(88)	
	1	2,360	2,465	2,398	2,370	2,349	2,381	2,565	2,560	2,43

[Eu(dba)₃(H₂O)₂]]										(0,08)
	2	2,378	2,381	2,378	2,379	2,373	2,372	2,439	2,394	2,39 (0,02)
		Eu- O(6)	Eu- O(7)	Eu- O(12)	Eu- O(13)	Eu- O(18)	Eu- O(19)	Eu- O(32)	Eu- O(35)	
[Eu(fb)₃(H₂O)₂]	1	2,381	2,387	2,417	2,425	2,341	2,391	2,575	2,575	2,44 (0,08)
	2	2,380	2,383	2,378	2,377	2,374	2,375	2,401	2,393	2,38 (0,01)
		Eu- O(4)	Eu- O(5)	Eu-O(8)	Eu- O(9)	Eu- O(12)	Eu- O(13)	Eu- O(26)	Eu- O(29)	
[Eu(fbN)₃(H₂O)₂]]	1	2,375	2,400	2,373	2,428	2,364	2,377	2,552	2,547	2,43 (0,07)
	2	2,375	2,378	2,379	2,379	2,373	2,377	2,395	2,398	2,38 (0,01)
		Eu- O(5)	Eu- O(44)	Eu-O(7)	Eu- O(42)	Eu- O(9)	Eu- O(40)	Eu- O(2)	Eu- O(3)	
[Eu(2SO, cx)₃(DMSO)₂]	1	2,473	2,442	2,507	2,491	2,471	2,494	2,386	2,360	2,45 (0,05)
	2	2,339	2,339	2,334	2,328	2,334	2,337	2,334	2,336	2,34

										(0,003)
		Eu- O(18)	Eu- O(33)	Eu- O(36)	Eu- O(51)	Eu- O(55)	Eu- O(70)	Eu- O(2)	Eu- O(3)	
[Eu(2SO₄)₃(DMSO)₂]	1	2,474	2,406	2,436	2,402	2,416	2,497	2,464	2,434	2,44 (0,04)
	2	2,361	2,376	2,358	2,369	2,365	2,385	2,358	2,358	2,37 (0,01)
		Eu- O(5)	Eu- O(42)	Eu-O(7)	Eu- O(41)	Eu- O(9)	Eu- O(40)	Eu- O(2)	Eu- O(3)	
[Eu(2S)₃(DMSO)₂]	1	2,449	2,433	2,470	2,509	2,451	2,539	2,391	2,417	2,45 (0,04)
	2	2,327	2,330	2,321	2,331	2,333	2,329	2,347	2,345	2,33 (0,008)
		Eu- O(3)	Eu- O(42)	Eu-O(5)	Eu- O(40)	Eu- O(7)	Eu- O(38)	Eu- O(63)	Eu- O(64)	
[Eu(2SO₄)₃(H₂O)₂]	1	2,477	2,482	2,486	2,471	2,519	2,457	2,416	2,384	2,46 (0,02)
	2	2,322	2,323	2,327	2,323	2,327	2,327	2,428	2,380	2,34 (0,03)

		Eu- O(2)	Eu- O(17)	Eu- O(20)	Eu- O(35)	Eu- O(39)	Eu- O(54)	Eu- O(63)	Eu- O(64)	
[Eu(2SO₄, cx- so)₃(H₂O)₂]	1	2,371	2,397	2,359	2,432	2,410	2,454	2,521	2,610	2,44 (0,08)
	2	2,348	2,356	2,352	2,352	2,356	2,370	2,399	2,402	2,37 (0,05)
		Eu- O(3)	Eu- O(40)	Eu-O(7)	Eu- O(38)	Eu- O(5)	Eu- O(39)	Eu- O(60)	Eu- O(61)	
[Eu(2S)₃(H₂O)₂]	1	2,454	2,421	2,429	2,487	2,425	2,424	2,515	2,537	2,46 (0,05)
	2	2,320	2,320	2,316	2,321	2,312	2,312	2,392	2,435	2,34 (0,05)

[†]Fonte: (WATSON; WILLIAMS; STEMPLE, 1972).

[‡]Distância Eu-O(50) (água não coordenada) = 4,240×10⁻¹⁰ m (ILMI et al., 2019).

Os cálculos da raiz quadrado da média do desvio quadrático ou RMSD (*Root Mean Square Deviation*) foram realizados com o programa HyperChem 8.0.6, mediante a sobreposição das estruturas calculadas dos complexos $[\text{Eu}(\text{acac})_3\text{phen}]$ e $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e suas respectivas estruturas cristalográficas (Tabela 5.2), para verificar, de forma global, o quanto próximas são as estruturas que são comparadas. O RMSD é calculado a partir da raiz quadrada do valor médio dos desvios das posições dos átomos, nas duas estruturas, elevados ao quadrado e somados para as três coordenadas cartesianas:

$$\text{RMSD} = \left(\frac{1}{n} \sum_i^n \left[(x_{i,1} - x_{i,2})^2 + (y_{i,1} - y_{i,2})^2 + (z_{i,1} - z_{i,2})^2 \right] \right)^{1/2}$$

em que n é o número de átomos da molécula, e x , y e z são as coordenadas do átomo nas moléculas 1 ou 2. Os cálculos do desvio médio quadrático (RMSD) foram realizados para o complexo completo, isto é, a estrutura calculada e a estrutura cristalográfica completa (full), bem como, para apenas considerando os átomos do poliedro de coordenação (poly), visto que as propriedades fotofísicas estão fortemente associadas ao poliedro de coordenação (Bünzli, 2015; Binnemans, 2015), e, portanto, a análise da descrição da geometria dos átomos diretamente coordenados ao íon pode auxiliar na determinação da metodologia mais adequada para modelagem das propriedades luminescentes de tais complexos.

Tabela 5.2: Valores de RMSD (Å) para as estruturas obtidas com o funcional PBE1PBE e os métodos semiempíricos (AM1, RM1, PM3 e PM7) em relação às estruturas cristalográficas, (WATSON; WILLIAMS; STEMPLE, 1972) e (ILMI et al., 2019), para os complexos $[\text{Eu}(\text{acac})_3\text{phen}]$ e $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Método	[Eu(acac) ₃ phen]		[Eu(acac) ₃ (H ₂ O) ₂]	
	RMSD (full)	RMSD (poly)	RMSD (full)	RMSD (poly)
PBE1PBE	0,701	0,358	1,04	0,231
AM1	0,724	0,362	1,05	0,383
RM1	1,00	0,630	1,14	0,415
PM3	1,24	0,972	1,24	0,527
PM7	1,30	0,924	1,22	0,492

Para o complexo $[\text{Eu}(\text{acac})_3\text{phen}]$ o valor de RMSD calculado entre as estruturas cristalográfica e a obtida com o funcional PBE1PBE (Tabela 5.2 e Figura 5.18A) foi de 0,701 Å, já o RMSD calculado entre as estruturas cristalográfica e a obtida com o método

AM1/Sparkle apresentou um valor ligeiramente menor, a saber, 0,724 Å (Figura 5.18B). Vale ressaltar que, além do valor de RSMD obtido, as médias calculadas das distâncias Eu-O na estrutura do complexo com o funcional PBE1PBE é igual a 2,39 Å, enquanto o método AM1/Sparkle apresentou média igual a 2,36 Å, contudo, os desvios são ligeiramente maiores para este último método quando comparados com os desvios das distâncias Eu-O experimental, que equivale a 0,02 Å (PBE1PBE = 0,02 Å versus AM1/Sparkle= 0,04 Å). O cálculo do RMSD realizado apenas para o poliedro de coordenação do complexo [Eu(acac)₃phen], ou seja, considerando apenas os átomos ligados diretamente ao íon Eu³⁺, isto é, os átomos de oxigênio e nitrogênio diretamente coordenados, mostra um valor ligeiramente maior do RMSD para o método AM1/Sparkle (0,362 Å) que para o funcional PBE1PBE (0,358 Å) (figuras 5.18C e 5.18D).

Os valores obtidos do RMSD para o complexo [Eu(acac)₃(H₂O)₂] com o funcional PBE1PBE e método AM1/Sparkle calculados em relação à estrutura cristalográfica, semelhante aos valores obtidos para o complexo [Eu(acac)₃phen], resultou em um valor pouco menor do RMSD para o funcional PBE1PBE (1,04 Å), como mostra a Tabela 5.2 e Figuras 5.19A e 5.19B. Vale ressaltar que se obtém menor média das distâncias Eu-O para a estrutura obtida com o método AM1/Sparkle e igual ao valor da média obtido para a cristalográfica, 2,38 Å, contudo, menores desvios são obtidos entre a estrutura obtida com o funcional PBE1PBE e a estrutura cristalográfica. O desvio entre a estrutura calculada e a cristalográfica reflete as diferenças entre a coordenação dos ligantes iônicos e neutro, que, de fato, é esperado pela natureza dos ligantes. O valor obtido do RMSD para o poliedro de coordenação segue a mesma tendência observada para o complexo completo, apresentando, assim, valores ligeiramente menores para a estrutura obtida com o funcional PBE1PBE (0,231 Å) que para com método AM1/Sparkle (0,383 Å) (Figuras 5.19C e 5.19D).

Figura 5.18: Comparação das sobreposições entre a estrutura cristalográfica (WATSON; WILLIAMS; STEMPLE, 1972) e as calculadas com o funcional PBE1PBE e o método AM1, respectivamente para o complexo [Eu(acac)₃(phen)], para os complexos completos (A e B) ou apenas o poliedro de coordenação (C e D).

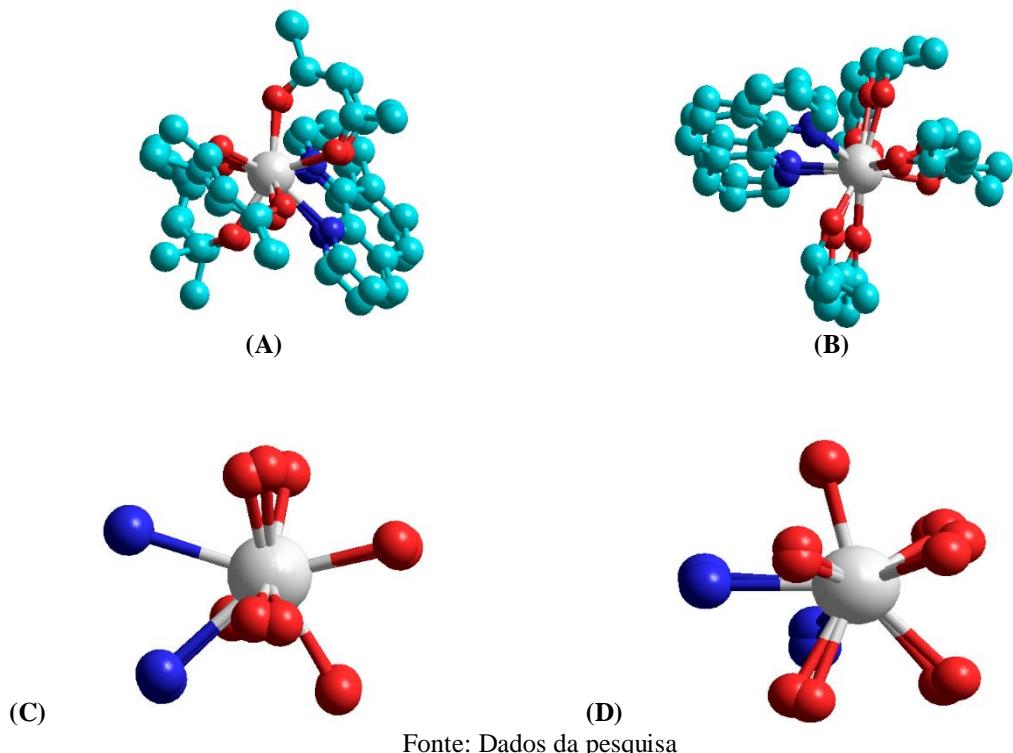
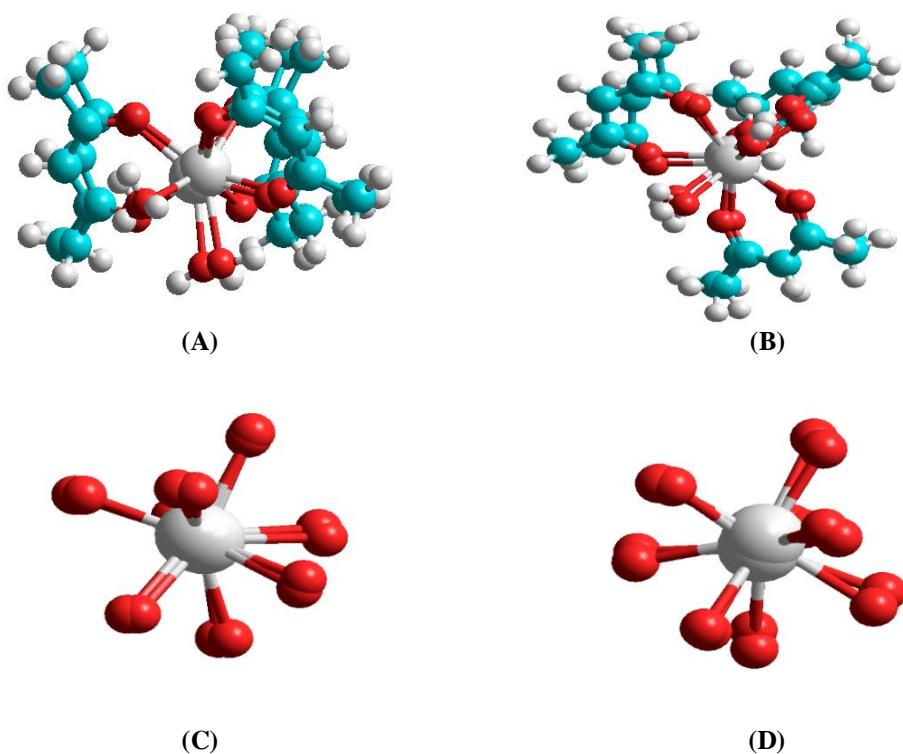


Figura 5.19: Sobreposições entre a estrutura cristalográfica (ILMI et al., 2019) e as calculadas com o funcional PBE1PBE e o método AM1, respectivamente, para o complexo $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, para os complexos completos (A e B) ou apenas o poliedro de coordenação (C e D).

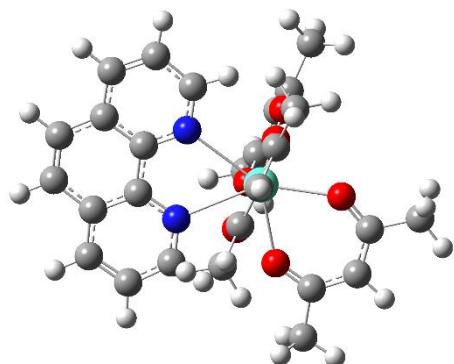


Fonte: Dados da pesquisa

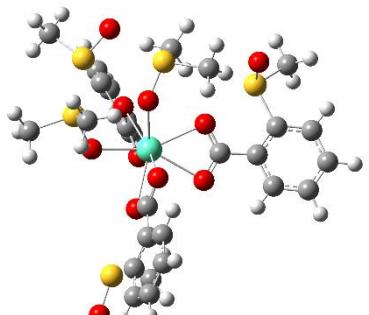
Na Figura 5.20 estão mostradas as estruturas monoméricas de todos os complexos obtidas com o funcional PBE1PBE. De modo geral, as estruturas monoméricas obtidas com ambos os métodos, PBE1PBE e AM1, apresentam médias das distâncias de ligação, Eu-O, que praticamente não variaram, isto é, de 2,39 a 2,46 Å e de 2,33 a 2,39 Å, respectivamente. Os complexos com ligantes β -dicetonatos, apresentaram distâncias ligeiramente menores que os ligantes neutros, que se deve à maior atração eletrostática entre os ligantes β -dicetonatos (iônicos) e o íon Eu^{3+} . Esta mesma tendência pode ser observada nas estruturas moleculares obtidas com grupos carboxilatos, com os ligantes neutros H_2O e DMSO, exceto para os complexos em que a coordenação ocorre pelo grupo carboxilato de forma bidentada (cx): $[\text{Eu}(2\text{SO}_4, \text{cx})_3(\text{DMSO})_2]$ obtido com o método AM1, e para os complexos $[\text{Eu}(2\text{SO}_4, \text{cx})_3(\text{DMSO})_2]$, $[\text{Eu}(2\text{SO}_4, \text{cx})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Eu}(2\text{S})_3(\text{DMSO})_2]$ obtidos com o método PBE1PBE, o que pode ser atribuído ao fato de que a coordenação deste ligante na forma bidentada gera uma grande tensão do anel formado pelos átomos do grupo carboxilato e do íon Eu^{3+} , o que levaria a uma maior distância de coordenação.

Ainda, ao comparar os ligantes neutros H_2O , DMSO ou fenantrolina nos complexos β -dicetonatos, é visto que, embora ambos possuam átomos doadores duros, a saber O e N, distâncias ligeiramente maiores são obtidas para complexos com a fenantrolina, pois a presença de substituintes pode afetar a dureza deste átomo. Exemplo disto ocorre com a piridina, considerada de dureza intermediária, pois é mais macia que a amônia, que é considerada uma base dura. Além disso, há um maior impedimento estérico para esse ligante, mais volumoso, que para a água ou DMSO. As distâncias de ligação entre os ligantes neutros e o íon, obtidas com ambos os métodos, praticamente não variaram nos complexos com todos os β -dicetonatos e complexos com ligantes contendo grupos carboxilato e sulfeto ou sulfóxido.

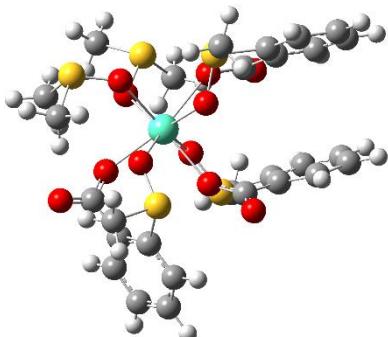
Figura 5.20: Estruturas otimizadas no nível de teoria PBE1PBE/MWB52(Eu)/6-31+g(d)(N, O)/6-31g(S, C, H).



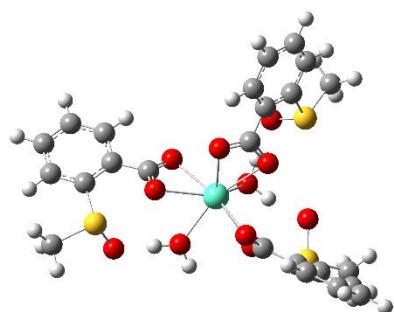
[Eu(acac)₃phen]



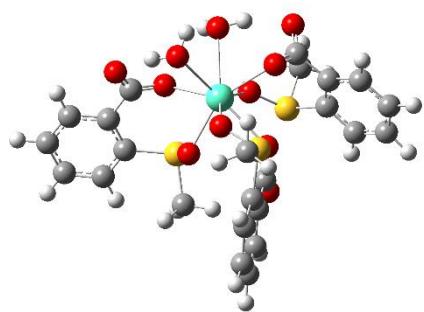
[Eu(2SO, cx)₃(DMSO)₂]



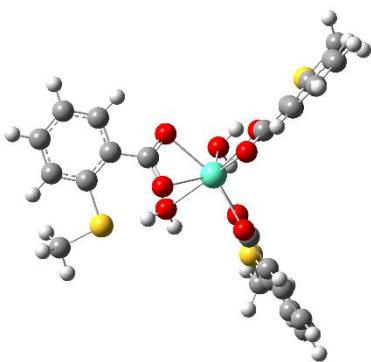
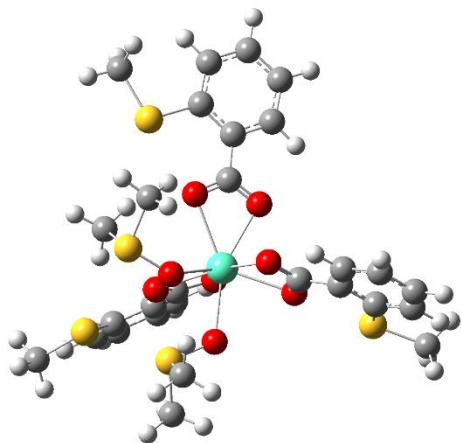
[Eu(2SO, cx-so)₃(DMSO)₂]



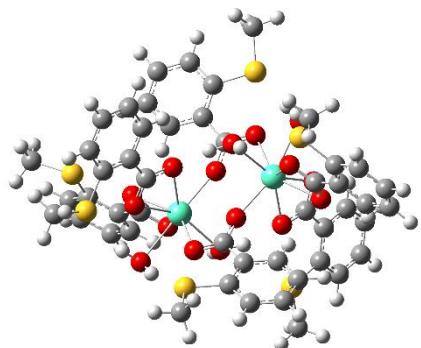
[Eu(2SO, cx)₃(H₂O)₂]



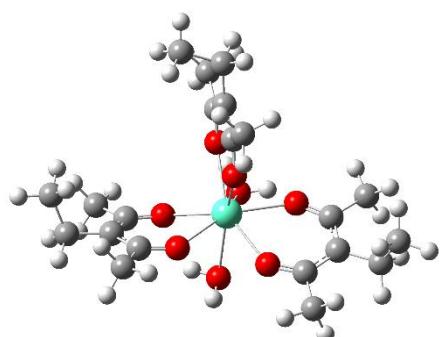
[Eu(2SO, cx-so)₃(H₂O)₂]



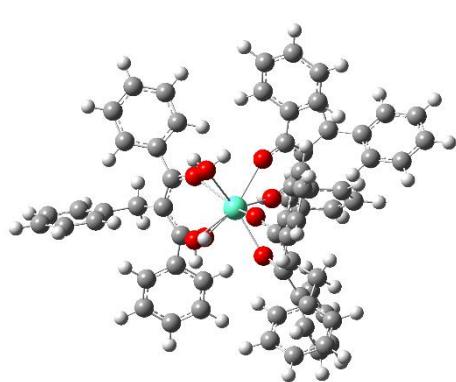
[Eu(2S)₃(DMSO)₂]



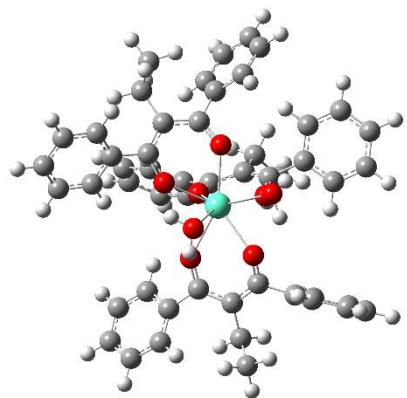
[Eu(2S)₃(H₂O)₂]



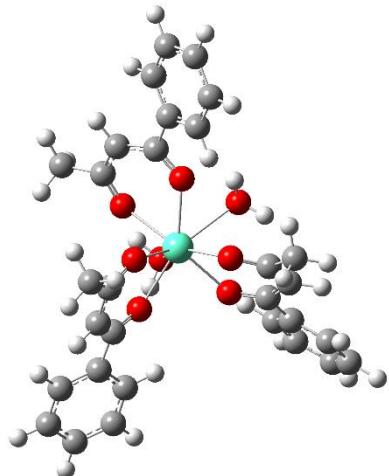
[Eu₂(2S)₆(H₂O)₄]



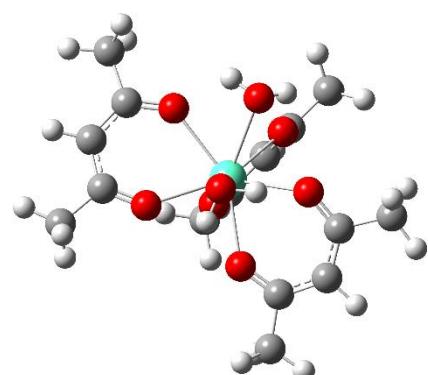
[Eu(Etacac)₃(H₂O)₂]



[Eu(bdd)₃(H₂O)₂]

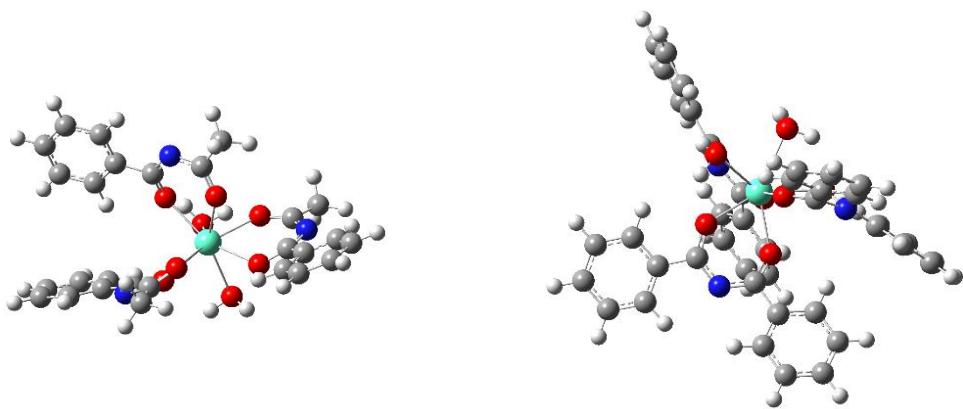


[Eu(edd)₃(H₂O)₂]



[Eu(fb)₃(H₂O)₂]

[Eu(acac)₃(H₂O)₂]



[Eu(fbN)₃(H₂O)₂]

[Eu(dbu)₃(H₂O)₂]

Fonte: Dados da pesquisa

Uma outra observação associada às estruturas obtidas para os complexos com ligantes contendo os grupos carboxilato e sulfóxido é que a diferença de energia entre os complexos com o ligante **2SO** modelados com diferentes modos de coordenação (cx e cx-so) é de 9,17 kJ/mol, sendo a estrutura obtida com o complexo com coordenação do tipo cx-so, coordenado pelo grupo sulfóxido (S=O) e um dos dentes do ligante carboxilato, mais estável. Isso pode ser explicado também pela menor tensão de anel quelato (formado pelo íon e pelos átomos do ligante), uma vez que, para esse complexo, o anel possui 7 membros (Eu³⁺-O-C-C-C-S-O) e o anel para o tipo de coordenação cx possui 4 membros (Eu³⁺-O-C-O). Assim, é provável que a síntese do composto com o ligante **2SO** tenha a forma de coordenação cx-so.

Quanto ao ligante contendo grupo sulfeto (**2S**), baseado na literatura, também foi avaliada a formação de estruturas diméricas através da modelagem do complexo [Eu₂(2S)₆(H₂O)₄], uma vez que, como mencionado anteriormente, a presença do grupo de coordenação carboxilato pode levar à formação de complexos diméricos ou mesmo poliméricos. De fato, o composto esperado para o sistema estudado deve ser o dímero, uma vez que ocorre uma reação espontânea de dimerização dos monômeros. Cálculos de propriedades termodinâmicas de dimerização (dim) foram realizados, nos quais valores significativamente negativos de $\Delta_{\text{dim}}E$ indicam que tal processo é espontâneo. No presente estudo, obteve-se $\Delta_{\text{dim}}E = -147,11 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, valor que evidencia forte estabilização energética da espécie dimérica em relação aos monômeros. A variação de energia livre de Gibbs também reforça esse cenário, apresentando $\Delta_{\text{dim}}G = -41,15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, o que confirma que a reação é termodinamicamente favorecida. Já a variação de entropia ($\Delta_{\text{dim}}S = -363,94 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) mostrou-se negativa, compatível com a diminuição da desordem

no sistema, já que duas unidades monoméricas passam a constituir uma única entidade molecular mais ordenada. Vale ressaltar as diferenças de coordenação do ligante carboxilato, que, na espécie monomérica, leva à formação de um anel entre os átomos de O – C – O do ligante e do íon Eu³⁺, com uma forte tensão de anel, devido ao pequeno “dente” de coordenação deste ligante. No entanto, na espécie dimérica, o anel formado que envolve dois ligantes coordenados cada um a dois íons, apresenta uma tensão de anel muito menor, o que explica os valores obtidos.

Os valores das distâncias de ligação obtidos com diferentes métodos estão mostrados na Tabela 5.3 e na Figura 5.21, estão mostradas as estruturas obtidas (completas e simplificada, com distâncias de ligação selecionadas também mostradas, para facilitar a visualização da assimetria no poliedro de coordenação).

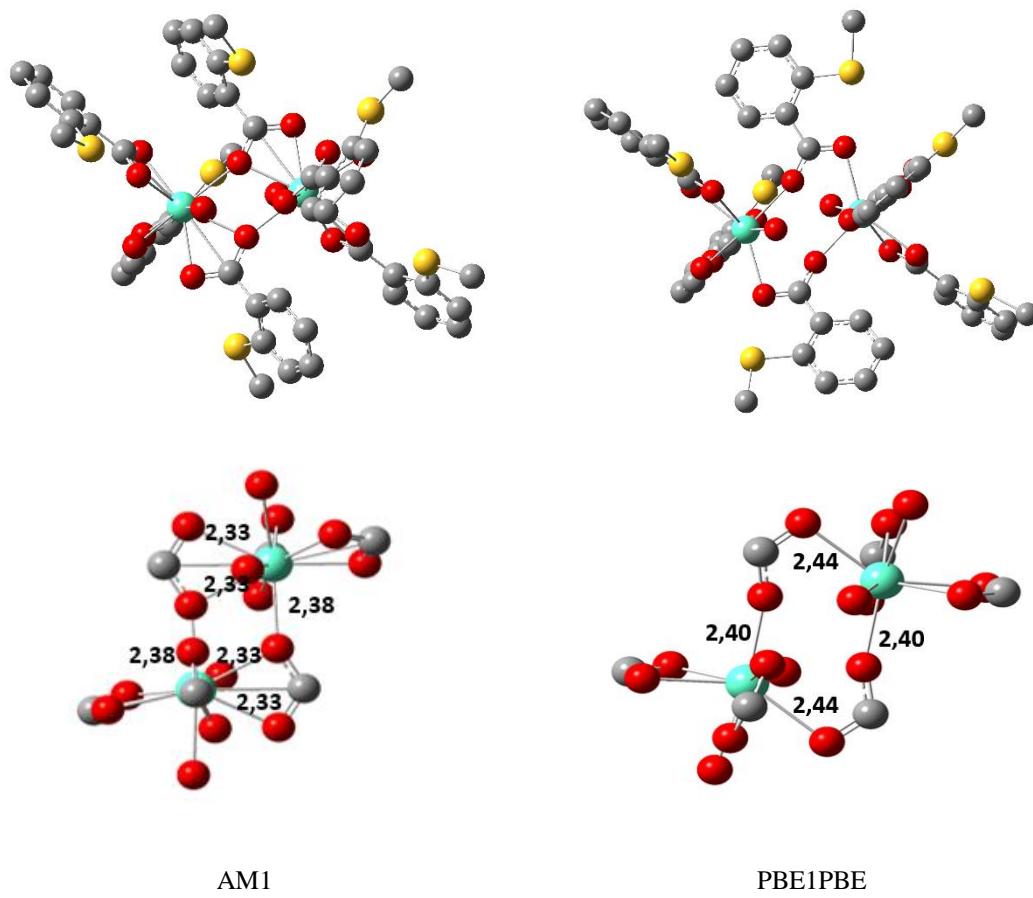
Pode-se notar que existe uma diferença significativa entre as estruturas obtidas com os métodos AM1/Sparkle, PBE1PBE e B3LYP: enquanto a primeira possui os ligantes carboxilatos coordenados de modo bidentado de forma bastante simétrica em torno do mesmo íon (as distâncias de ligação Eu-O são praticamente iguais, em torno de 2,33 Å) e com também um dos dentes coordenados ao outro íon (2,38 Å), as estruturas obtidas com os funcionais PBE1PBE e B3LYP apresentam uma assimetria pronunciada na coordenação dos ligantes-ponte em torno dos íons Eu³⁺ (distâncias oxigênio do ligante carboxilato a um íon e distâncias do outro oxigênio do mesmo ligante carboxilato, para o outro íon do complexo (ponte), em que para o PBE1PBE estas distâncias são iguais a 2,44 Å e 2,40 Å, respectivamente, para os dois ligantes ponte, e para o funcional B3LYP, com uma assimetria ainda maior, possui as distâncias dos dois ligantes pontes distintas com valores iguais a 2,33 Å e 2,44 Å para um ligante e 2,32 e 2,42 para o outro) (Figura 5.21).

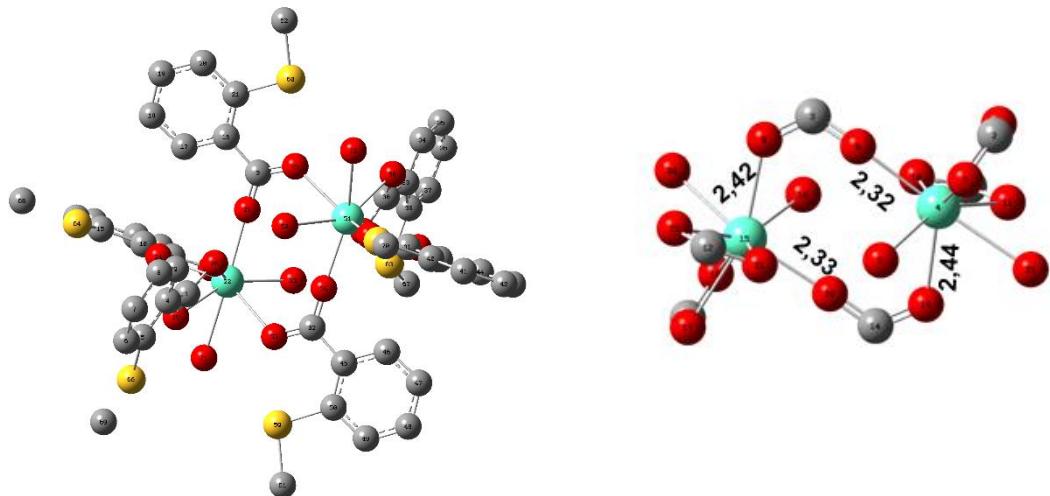
Tabela 5.3: Distâncias (em 10^{-10} m = Å) entre os átomos de oxigênio com o íon Eu³⁺ nos complexos diméricos e valores da média/desvio padrão. Os métodos 1, 2 e 3 correspondem a AM1/Sparkle, PBE1PBE e B3LYP, respectivamente.

Método	Eu ₁ -O(33)	Eu ₁ -O(34)	Eu ₁ -O(39)	Eu ₁ -O(40)	Eu ₁ -O(38)	Eu ₁ -O(75)	Eu ₁ -O(32)	Eu ₁ -O(119)
1	2,323	2,323	2,330	2,329	2,379	2,334	2,393	2,396
2	2,454	2,474	2,457	2,533	2,399	2,440	2,465	2,551
3	2,458	2,476	2,510	2,527	2,321	2,437	2,492	2,576

	Eu₂-O(73)	Eu₂-O(74)	Eu₂-O(79)	Eu₂-O(80)	Eu₂-O(35)	Eu₂-O(78)	Eu₂-O(72)	Eu₂-O(122)
1	2,323	2,328	2,326	2,324	2,335	2,381	2,398	2,440
2	2,470	2,482	2,408	2,440	2,438	2,408	2,532	2,528
3	2,487	2,494	2,511	2,440	2,418	2,333	2,548	2,526

Figura 5.21: Comparação das estruturas diméricas obtidas com método AM1 e os funcionais PBE1PBE e B3LYP. Distâncias selecionadas em Å.





B3LYP

Em trabalho de Iniciação Científica realizado em nosso grupo (Batista, 2015) foram realizados cálculos com métodos semiempíricos (Sparkle-AM1) e funcional da densidade (B3LYP, ω B97, ω B97X e ω B97XD) para determinar as estruturas do dímero $[\text{Eu}(\text{L})_3(\text{DMSO})(\text{H}_2\text{O})]_2$, em que $\text{L} = 4\text{-CH}_3\text{S-C}_6\text{H}_4\text{-COO}^-$, com o objetivo de determinar uma metodologia de química quântica computacional adequada para a obtenção de propriedades eletrônicas e estruturais de complexos diméricos formados a partir de ligantes carboxilatos, uma vez que complexos diméricos com íons lantanídeos tem despertado grande interesse, pelas suas diversidades estruturais e propriedades eletrônicas, em particular, para se avaliar os efeitos das interações $\text{Ln}^{3+}\dots\text{Ln}^{3+}$ nas propriedades estruturais e eletrônicas. Neste estudo, os autores propõem o uso de parâmetros estruturais angulares associados ao poliedro de coordenação do dímero, que quantificam o grau de assimetria do anel formado entre os dois íons e os átomos do ligante ponte, para calcular o parâmetro de assimetria (PA), descrevendo as orientações dos ligantes pontes, uma vez que a análise baseada somente nas distâncias íon-átomo ligante não é adequada para estabelecer e comparar as assimetrias.

Dentre os funcionais utilizados no estudo de Batista (2015), o B3LYP foi o que melhor descreveu as estruturas do complexo dimérico $[\text{Eu}(4\text{-CH}_3\text{S-C}_6\text{H}_4\text{COO})_3(\text{DMSO})(\text{H}_2\text{O})]_2$, fornecendo parâmetros estruturais bem próximos da estrutura cristalográfica de raios-X. O método AM1/Sparkle forneceu estruturas mais simétricas, enquanto o funcional ω B97XD estruturas bastante assimétricas e distorcidas quando comparadas à estrutura experimental. Além disso, a distância Eu-Eu na estrutura

obtida com o funcional B3LYP foi a mais próxima da experimental. Os autores atribuem a deficiência do método semiempírico AM1/Sparkle por ter sido parametrizado a partir somente de compostos monoméricos contendo íons lantanídeos coordenados aos ligantes carboxilatos, geralmente, de forma simétrica bidentada. Já o fato do funcional ω B97XD ter produzido estruturas com assimetria maior que a observada na experimental foi atribuído ao fato destes funcionais terem sido desenvolvidos para descrever as interações intermoleculares de forma mais precisa, o que pode ter superestimando as atrações por dispersão e, portanto, ter distorcido o poliedro de coordenação para maximizar as atrações entre os anéis aromáticos.

Também recentemente as estruturas de complexos binucleares do tipo $[(\text{H}_2\text{O})_3(\text{pfb})_2\text{Ln}(\text{pfb})_2\text{Ln}'(\text{pfb})_2(\text{H}_2\text{O})_3] \equiv [\text{LnLn}']_s$, em que $\text{pfb}^- = \text{C}_6\text{F}_5\text{-COO}^-$ e $\text{Ln, Ln}' = \text{Eu}^{3+}$, Gd^{3+} , and Tb^{3+} , foram investigados com métodos semiempírico/Sparkle e DFT (B3LYP, B3LYP-D, APFD, B97-3D, ω B97XD), e obtiveram que o funcional B3LYP forneceu o menor desvio da estrutura cristalográfica, além de ter sido o único funcional que conseguiu reproduzir os modos de coordenação assimétricos dos ligantes ponte. Embora o modelo químico utilizado não tenha sido capaz de descrever as interações do tipo empilhamento- π , que mantém os anéis aromáticos dos ligantes terminais aproximadamente paralelos entre unidades binucleares adjacentes na estrutura cristalográfica, o poliedro de coordenação foi adequadamente descrito com esse funcional, o que é importante para a investigação de propriedades luminescentes. Além disso, esse funcional foi capaz de determinar os fatores que influenciam a seletividade na formação de complexos deste tipo heterobinucleares (DE SOUZA et al., 2019).

De fato, a modelagem computacional de estruturas diméricas ainda são escassas e, portanto, os testes e as validações destes métodos com funcionais DFT mais modernos ainda são necessários para a proposição de uma metodologia adequada para a descrição de complexos desse tipo. Deste modo, de forma geral, as estruturas obtidas com o nível de cálculo PBE1PBE/MWB52/6-31+G(d)(N,O),6-31G(S,C,H) serão consideradas no restante do trabalho.

Assim, a comparação de outras propriedades (espectroscópicas e de luminescência) obtidas por métodos de Química Computacional com os resultados experimentais disponíveis poderão auxiliar na elucidação da estrutura desses complexos, em particular, dos complexos contendo os grupos carboxilatos e sulfóxido e/ou sulfeto.

Na próxima seção, serão discutidos resultados obtidos da avaliação dos estados tripletos e singletos obtidos pelo método TD-DFT para as estruturas obtidas.

5.5.3 Cálculos TD-DFT: obtenção dos estados excitados tripletos e singletos e diagramas de energia

A partir das estruturas moleculares obtidas dos complexos investigados nesse trabalho, foram realizados cálculos TD-DFT para a obtenção das energias dos primeiros estados excitados (singletos e tripletos), apresentadas na Tabela 5.4.

Cálculos TD-DFT produzem as energias das transições vertical e forças do oscilador que podem ser relacionados aos coeficientes de absorção molar e, portanto, às intensidades das bandas de absorção, e também a composição dos orbitais moleculares para cada estado excitado, que podem ser úteis para a interpretação química dos resultados (ADAMO e JACQUEMIN, 2013, p. 1). Neste trabalho, essas informações estão sendo avaliadas com o objetivo de se compreender as propriedades luminescentes. Podemos considerar uma aproximação de estados localizados (íon e ligantes) para avaliar os estados singletos e tripletos que são relevantes para o processo de luminescência a partir do íon, discutido na seção 3.1.1. Assim, pode-se inferir se os complexos apresentam estados que favoreçam ou não o processo de luminescência, bem como pode-se determinar a relação entre a composição desses estados excitados e sua relação com a fotoestabilidade, além de auxiliar na determinação de outros fatores. No entanto, vale ressaltar que o processo de transferência de energia é complexo e pode envolver diferentes mecanismos.

A escolha do funcional CAM-B3LYP, um funcional híbrido que inclui uma quantidade de troca exata que aumenta com as distâncias intereletrônicas (*range-separated*), foi baseada no fato deste funcional ser bem estabelecido no cálculo de estados excitados. Adamo e Jacquemin (2013) sugerem este funcional para que resultados experimentais relacionados à estados excitados possam ser descritos, em especial para o estudo de sistemas que apresentam estados de transferência de carga e de Rydberg. No entanto, não existe um amplo estudo sistemático avaliando a exatidão de métodos TDDFT e ou mesmo semiempíricos frente a dados experimentais em compostos de coordenação contendo íons lantanídeos.

Quanto à escolha do conjunto de funções de base, uma condição necessária mas que pode ser insuficiente, é examinar se o conjunto de base utilizado para a obtenção de

propriedades no estado fundamental é adequado, em particular, verificar se as propriedades obtidas são suficientemente precisas para reproduzir dados de cristalografia de raios-X. No entanto, conjuntos de funções de base que incluam funções difusa tem se mostrado uma escolha adequada para obtenção dos estados de transferência de carga (ADAMO e JACQUEMIN, 2013, p. 11).

Em 2017, José Diogo Dutra, em seu doutorado, avaliou diferentes combinações de funcionais de longo alcance e conjuntos de funções de base nos cálculos TDDFT, a saber CAM-B3LYP, LC- ω PBE e ω B97X-D, e os conjuntos de funções de base 6-31G, 6-311G, 6-31G(d), 6-31+G(d) e 6-311++G(d,p), com as energias dos estados excitados tripleto de complexos de lantanídeos. Neste trabalho, observou-se que o conjunto de funções de base 6-31G(d) forneceu as energias dos estados tripleto mais exatas para o funcional LC- ω PBE, e que a inclusão de mais funções gaussianas primitivas ao conjunto de funções de base não melhorou a exatidão das energias dos estados tripleto em relação aos valores obtidos experimentalmente. Além disso, a combinação LC- ω PBE/6-31G(d) forneceu erro de 500 cm⁻¹ menor do que o calculado para a combinação B3LYP/6-31G(d), amplamente utilizada em cálculos deste tipo, sendo 8,6% mais exato em relação aos dados experimentais, além de também apresentar melhor relação custo-benefício, uma vez que o tempo computacional para a realização dos cálculos também foi avaliado. No entanto, não foi avaliada a diferença na natureza dos estados excitados obtida com o uso de diferentes níveis de cálculo.

Com relação à geometria utilizada, Dutra (2017) também avaliou estruturas cristalográficas e o efeito da troca do íon Gd³⁺ pelo íon Eu³⁺ na estrutura para o cálculo da energia dos estados tripletos, desde que complexos com o íon Gd³⁺, geralmente, são isoestruturais aos complexos com Eu³⁺, são utilizados para a determinação experimental da posição dos estados tripleto. O uso de complexos de Gd³⁺ para a determinação da energia dos estados tripletos se deve à grande diferença de energia (cerca 32.000 cm⁻¹) entre o estado fundamental ⁸S_{7/2} e o primeiro estado excitado ⁶P_{7/2} do íon Gd³⁺, o que inviabiliza a transferência de energia entre o estado tripleto de menor energia do ligante e o primeiro estado excitado do íon. Foi observado que mesmo estruturas praticamente idênticas levaram a diferenças de 150 a 1050 cm⁻¹. No entanto, não foi disponibilizado o valor do RMSD entre tais estruturas.

Portanto, cálculos adicionais com outros conjuntos de funções de base para validar e/ou descrever melhor tais dados podem ser necessários para a análise discutida nessa

seção. Para isso, como perspectiva, poderão ser testadas outras combinações de funcional/conjuntos de função de base.

Tabela 5.4: Energia dos primeiros estados tripletos (cm^{-1}) para os complexos obtidos com o nível de teoria CAM-B3LYP/MWB52/6-31+G(d)(N,O),6-31G(S,C,H).

Complexo ^{a)}	Estado				
	1	2	3	4	Exp. ^{b)}
[Eu(acac) ₃ (phen)]	21.465	24.470	24.613	24.640	-
	21.621*	24.241*	24.324*	24.357*	
[Eu(acac) ₃ (H ₂ O) ₂]	24.332	24.504	24.565	32.557	-
[Eu(Et-acac) ₃ (H ₂ O) ₂]	22.534	22.686	22.787	31.651	25.316
[Eu(bdd) ₃ (H ₂ O) ₂]	20.988	21.192	21.324	26.951	-
[Eu(edd) ₃ (H ₂ O) ₂]	19.835	19.931	20.116	27.380	-
[Eu(fb) ₃ (H ₂ O) ₂]	22.532	22.575	23.683	27.440	-
[Eu(fbN) ₃ (H ₂ O) ₂]	26.156	26.185	26.237	30.998	-
[Eu(dba) ₃ (H ₂ O) ₂]	25.798	25.810	25.840	26.517	23.890
[Eu(2SO,cx) ₃ (H ₂ O) ₂]	27.291	27.402	27.404	32.982	27.748*
[Eu(2SO,cx-so) ₃ (H ₂ O) ₂]	27.523	27.524	28.286	35.315	
[Eu(2SO,cx) ₃ (DMSO) ₂]	27.255	27.286	27.298	31.039	-
[Eu(2SO,cx-so) ₃ (DMSO) ₂]	27.497	27.523	28.354	33.652	-
[Eu(2S) ₃ (H ₂ O) ₂]	26.358	26.464	26.814	32.148	22.700*
[Eu ₂ (2S) ₆ (H ₂ O) ₄]	26.341	26.419	26.446	26.454	-
[Eu(2S) ₃ (DMSO) ₂]	26.476	26.596	26.737	32.621	-

^{a)} Sigla dos ligantes: (2SO) = 2-(metilsulfinil)benzoico; (2S) = ácidos 2-(metiltio)benzoico; (dba) = N-benzoilbenzamida; (fbN) = N-acetilbenzamida; (fb) = 1-fenil-1,3-butanodiona; (edd) = 2-etyl-1,3-difenil-1,3-propanodiona; (bdd) = 2-benzil-1,3-difenil-1,3-propanodiona; (Et-acac) = 3-etyl-2,4-pentanodiona.

^{b)} Valores determinados a partir do espectro de fosforescência dos respectivos compostos de coordenação de Gd³⁺. As estruturas desses compostos não foram elucidadas (Silva, R., 2018).

* Valores obtidos com o nível de teoria CAM-B3LYP/MWB52/6-31+G(N,O,C),6-31G(H).

Avaliando os valores das energias calculadas dos primeiros estados excitados, verifica-se que todos os complexos tendem a apresentar luminescência devido os seus estados tripletos estarem acima, pelo menos, 1.500 cm^{-1} , do nível emissor do íon Eu³⁺

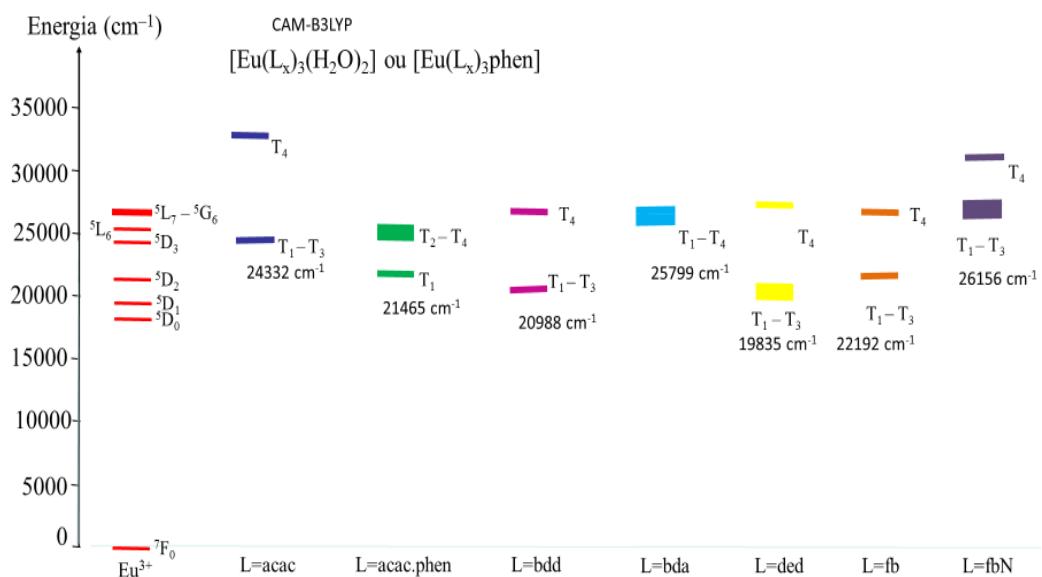
(energia do nível 5D_0 do Eu^{3+} está 17.300 cm^{-1} acima do estado fundamental), e, consequentemente, minimizando processos de retrotransferência. Os complexos $[\text{Eu}(\text{bdd})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{edd})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ apresentam diferença entre 2.000–4.000 cm^{-1} , condição de ressonância adequada adequada do estado triplex com os estados excitados do íon para ocorrer a luminescência (BUNZLI, 2015, p. 12). Uma outra observação associada aos valores das energias calculadas para a maioria dos complexos, exceto para os complexos $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{phen})]$, $[\text{Eu}(\text{dba})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Eu}_2(2\text{S})_6(\text{H}_2\text{O})_4]$, é o fato dos três primeiros estados tripletos, em cada tipo de complexo, terem energias muito próximas, isto pode ser atribuído à localização destes estados tripletos, ou seja, estarem localizados nos três ligantes iônicos, diferentemente do quarto estado triplex, que apresenta um maior valor e, na maioria dos casos, pode ter contribuição do ligante auxiliar ou contribuições simultâneas de mais de um ligante iônico. A contribuição dos ligantes para a formação dos estados excitados será discutida mais adiante.

A partir das energias dos primeiros estados excitados tripletos calculados e valores de energias dos níveis excitados do íon Eu^{3+} , determinados por Carnall e colaboradores (1977), foi possível esboçar o diagrama dos quatro primeiros estados excitados dos complexos calculados com o método TD-DFT/CAM-B3LYP, como mostram as Figuras 5.22 e 5.23.

Para os complexos com o ligante **acac**, a introdução de um ligante neutro cromóforo diminui a energia do estado triplex, em relação aos complexos com água. A substituição do hidrogênio do carbono α pelo grupo etila também diminui a energia do primeiro estado triplex em relação ao acac não substituído. A presença de grupos fenilas também diminui a energia dos primeiros estados excitados tripletos em relação ao **acac** não substituído. Em particular, os complexos com os ligantes **bdd** e **edd** apresentam energias menores em relação aos outros complexos investigados nesse trabalho, para o nível de teoria utilizado, entre os níveis 5D_1 e 5D_2 , embora haja um indicativo de que este método esteja sobreestimando tais energias.

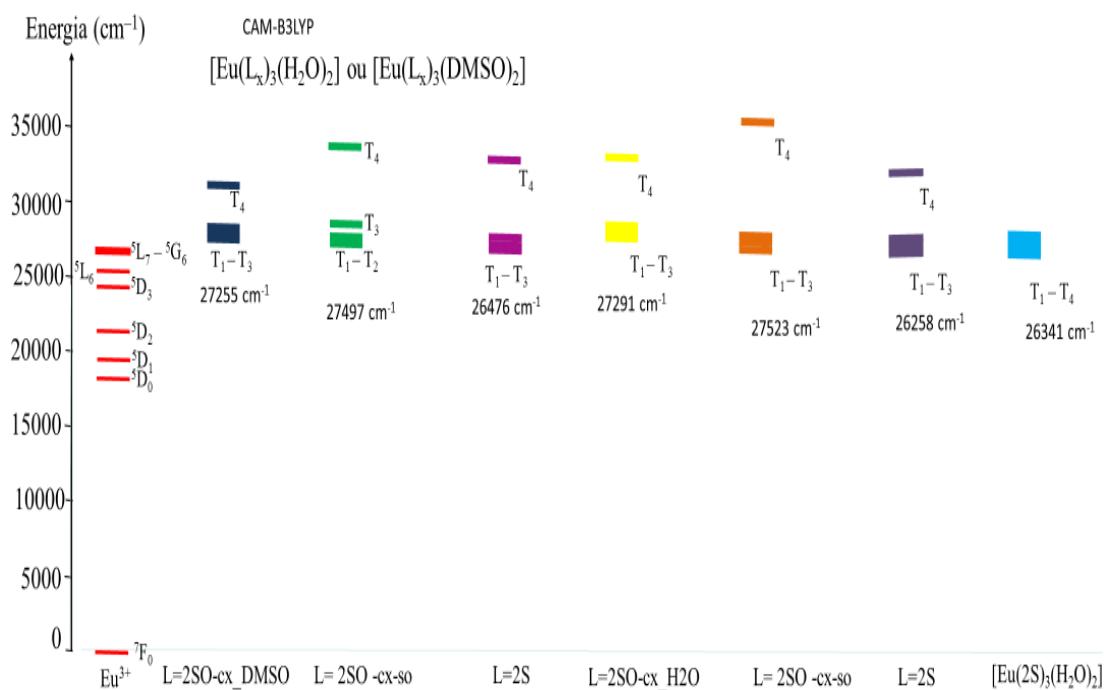
A troca do carbono α por nitrogênio (ligantes análogos aos β -dicetonatos), tal como o complexo com **dba** e **fbN**, leva a um aumento da energia desses níveis. Já os complexos com os ligantes **2SO** e **2S** apresentam tripletos acima de 27.000 cm^{-1} e 26.000 cm^{-1} , respectivamente. Diferentes modos de coordenação (cx versus cx-so para os complexos com o ligante **2SO** e bidentado versus ponte para os complexos com o ligante **2S**) parecem influenciar pouco na energia desses estados excitados.

Figura 5.22: Diagrama de energia dos quatro primeiros estados excitados dos complexos β -dicetonatos e análogo calculados com o método TD-DFT/CAM-B3LYP e do íon Eu^{3+} (Carnall et al., 1977). As cores são apenas para diferenciar os diferentes complexos.



Fonte: Dados da pesquisa

Figura 5.23: Diagrama de energia dos quatro primeiros estados excitados dos complexos com ligantes contendo grupo carboxilato e sulfeto ou sulfóxido calculados com o método TD-DFT/CAM-B3LYP e do íon Eu^{3+} (Carnall et al., 1977). As cores são apenas para diferenciar os diferentes complexos.



Fonte: Dados da pesquisa

Uma análise comparativa foi realizada entre as energias calculadas e energia do estado triplexo experimental para os complexos que possuem tais dados disponíveis na literatura e/ou foram obtidos por nosso grupo de pesquisa, registrados também na Tabela 5.4. No entanto, vale ressaltar que não há um consenso na literatura quanto a abordagem que deve ser aplicada para a determinação de valores de energia relativos à estados singuleto e triplexo (Dutra, 2017), e, portanto, o uso de tais dados para avaliar a exatidão de métodos computacionais deve ser feito com cautela.

Ao compararmos os valores das energias experimentais com as energias calculadas, obtém-se diferenças entre a experimental e a energia do triplexo mais baixo de 3.658 cm^{-1} para o complexo $[\text{Eu}(2\text{S})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, 2.787 cm^{-1} para $[\text{Eu}(\text{Et-acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e 1.908 cm^{-1} para o $[\text{Eu}(\text{dba})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$. Os complexos $[\text{Eu}(2\text{SO, cx})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Eu}(2\text{SO, cx-so})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ apresentaram diferenças bem menores, a saber, 459 e 227 cm^{-1} , respectivamente, valores bem próximos do obtido experimentalmente para o composto sintetizado com o ligante **2SO** e água, sendo o valor obtido para a estrutura do complexo com coordenação do tipo cx-so, coordenado pelo grupo sulfóxido ($\text{S}=\text{O}$) e um dos dentes do ligante carboxilato, o mais próxima do valor obtido experimentalmente. Além disso, a estrutura com esse modo de coordenação (cx-so) é mais estável. Vale destacar que diferenças com o uso do funcional B3LYP para complexos de íons lantanídeos foram obtidos em torno de $1.000\text{--}2.000\text{ cm}^{-1}$ e o uso do nível de cálculo LC- ω PBE/6-31G(d) foi avaliado em comparação com vários funcionais levando a erros menos que 500 cm^{-1} (Dutra, 2017), contudo, tal referência não apresenta uma avaliação das diferenças obtidas com diferentes combinações de funcionais/conjuntos de funções de base na natureza do estado triplexo.

Para os complexos $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{phen})]$, também foi realizada comparação dos valores obtidos neste trabalho com os obtidos por Silva, T. (2018) com o nível de teoria CAM-B3LYP/MWB52/6-31+G(C,N,O), 6-31G(H), com estrutura calculada com B3LYP/MWB52/6-31+G(C,N,O), 6-31G(H), em 23599 cm^{-1} e 21073 cm^{-1} , respectivamente, ou seja, diferenças de 733 e 392 cm^{-1} . Portanto, para o complexo $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{phen})]$, também foi avaliada a obtenção da energia dos estados excitados utilizando o nível CAM-B3LYP/MWB52/6-31+G(C, N, O), 6-31G(H) para a mesma estrutura, ou seja, obtida com o nível PBE1PBE/MWB52/6-31+G(d)(N,O), 6-31G(S,C,H), o que produziu o valor de energia para o primeiro triplexo de 21621 cm^{-1} , e

portanto, uma diferença de 548 cm⁻¹. Vale ressaltar que as estruturas obtidas nesse trabalho e com o funcional B3LYP/MWB52/6-31+G(C, N, O), 6-31G(H) (Silva T., 2018) concordam bem entre si, com RMSD entre elas de 0,07 Å. A origem dessas diferenças ainda está sendo investigada.

5.5.4 Análise da contribuição dos ligantes para a formação dos estados excitados

A análise da contribuição dos ligantes para a formação dos estados excitados foi realizada baseada no esquema das partições dos orbitais moleculares nas composições dos estados eletrônicos (SILVA, T., 2018, p. 46-48). Para cada estado tripleno e singlet, a contribuição de cada espécie que faz parte do complexo (ligantes iônico-ion, neutro-*aux*, e íon lantanídeo-Ln) pode ser calculada. Em um cálculo usando o método TD-DFT, uma transição adaptada ao spin, Γ_n , é descrita como uma combinação linear de configurações:

$$\Gamma_n = \sum d_{ia}^{(n)} \psi_i^a \quad (5.7)$$

em que $d_{ia}^{(n)}$ é o coeficiente da configuração ψ_i^a adaptada ao spin ($i \rightarrow a$) na transição n , em que o orbital molecular ocupado i na configuração de referência está desocupado, e o orbital molecular desocupado a na configuração de referência está ocupado, atendendo ao critério de ortogonalidade entre as configurações, $\langle \psi_i^a | \psi_j^b \rangle = \delta_{ij} \delta_{ab}$, e que os coeficientes das configurações são reais. Além disso, os orbitais moleculares são descritos por uma combinação linear de orbitais atômicos, centrados nos átomos,

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^M c_{i\mu} \chi_{\mu} \quad (5.8)$$

em que $c_{i\mu}$ é o coeficiente do orbital atômico no orbital molecular, χ_{μ} é a função que representa o orbital atômico, e M é o número de orbitais atômicos ou o número de funções de base. Assim, pode-se analisar a contribuição para cada configuração ψ_i^a e ψ_j^b particionando os orbitais atômicos nos átomos que pertencem a cada tipo de ligante e/ou íon. Essa contribuição pode ser calculada a partir da suposição de que os orbitais são ortogonais entre si, e, portanto, é proporcional à soma do quadrado das contribuições dos orbitais atômicos que constituem cada ligante ou íon lantanídeo.

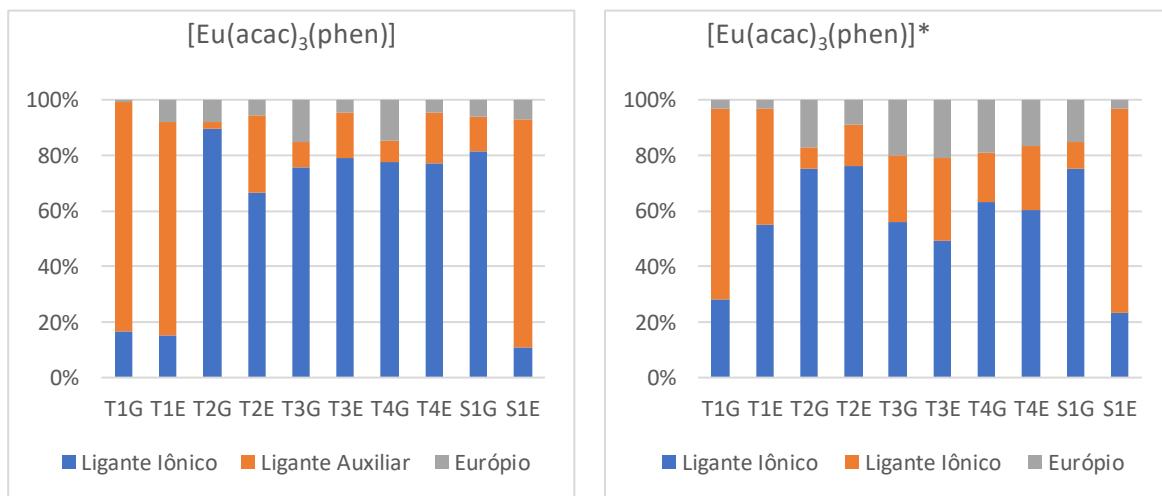
Com isso, pode-se atribuir a espécie dominante para a formação do estado singlet ou tripleno e, assim, caracterizar a transição como, por exemplo, L_{ion}-L_{aux}, ou L_{ion}-L_{ion}, ou

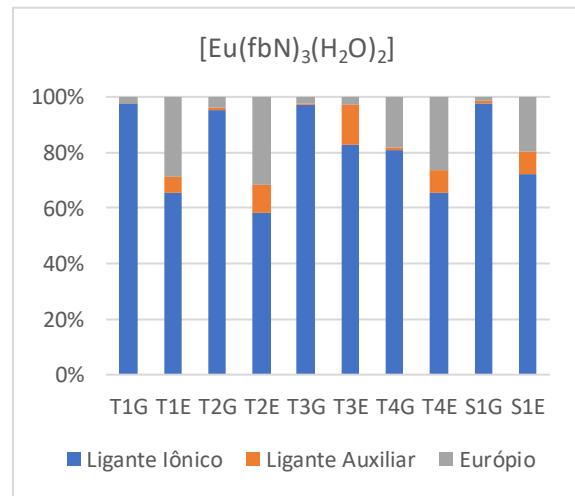
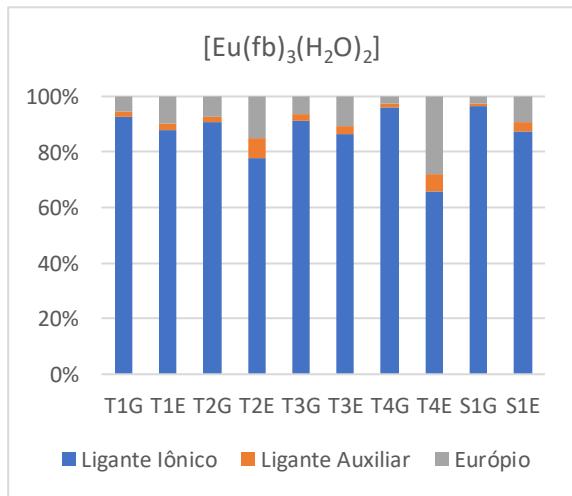
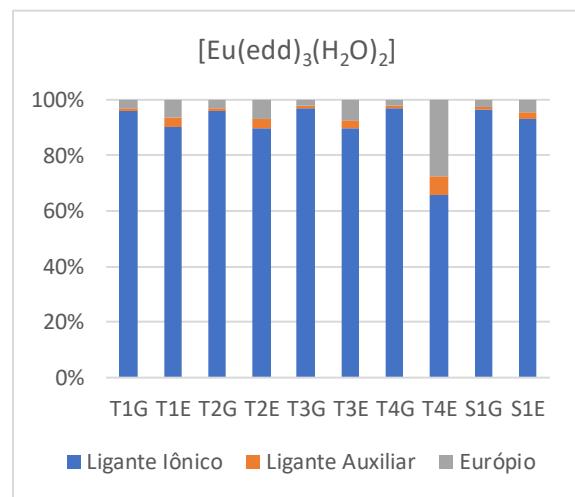
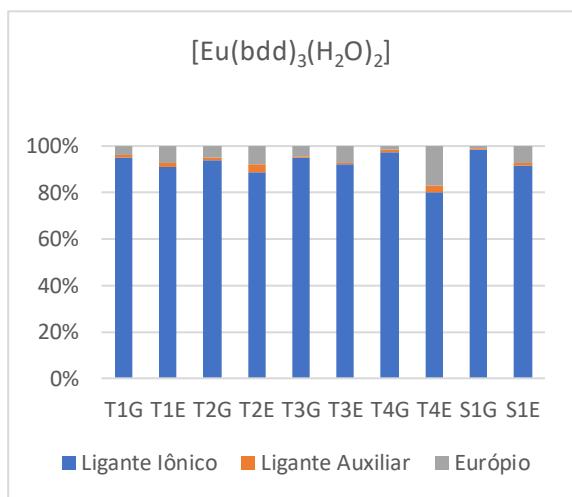
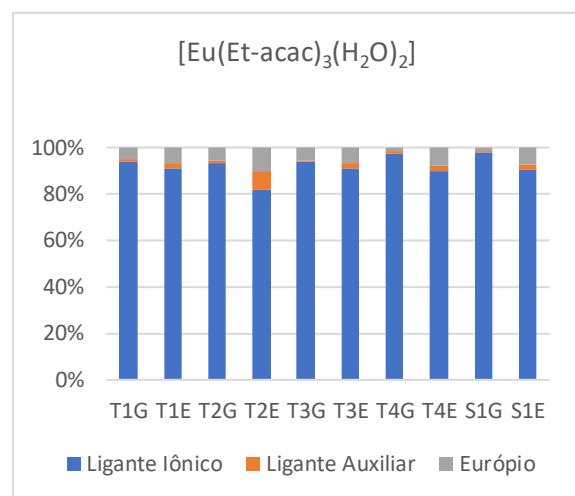
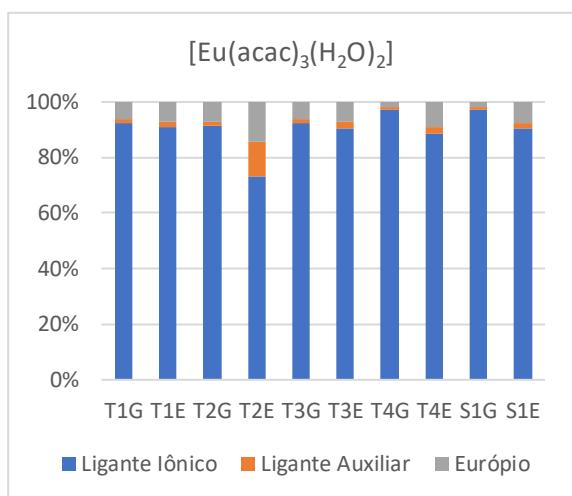
$L_{aux} \cdot L_{aux}$, ou $Ln \cdot L_{aux}$ etc. e calcular as contribuições percentuais do Eu^{3+} e dos ligantes iônicos e auxiliar na formação da parte excitada das transições que compõe o primeiro estado excitado dos complexos.

Foi realizada uma análise extensa, por integrantes do grupo de pesquisa, para vários complexos que buscou relacionar a fotoestabilidade com a análise da contribuição dos ligantes para a formação dos estados excitados relevantes no processo de luminescência (discutida na seção 3.3). Inicialmente, foram utilizadas planilhas Excel para realizar os cálculos e análise. Mais recentemente, nosso grupo implementou um código em Python numa plataforma *online*, que permite a avaliação de todas as configurações que compõem as transições (AGUIAR, DA SILVA, SILVA, DE SOUZA, 2020). Esse programa está em fase final de avaliação para disponibilização para a comunidade científica. Os resultados apresentados nessa etapa foram obtidos a partir do uso de tal plataforma e estão apresentados nas Figura 5.24 e 5.25.

Figura 5.24: Contribuições percentuais do Eu^{3+} (cinza), dos ligantes iônicos (L_{ion}) (azul) e neutro (L_{aux}) (laranja) na formação da parte fundamental (G) e excitada (E) das transições que compõe os estados excitados (primeiros 4 tripletos e primeiro singuleto) dos complexos β -dicetonatos e análogos obtidas a partir dos cálculos com o método TD-DFT/CAM-B3LYP/MWB52/6-31+G(d)(N,O),6-31G(S,C,H). *

Nível de cálculo: CAM-B3LYP/MWB52/6-31+G(N,O,C),6-31G(H).





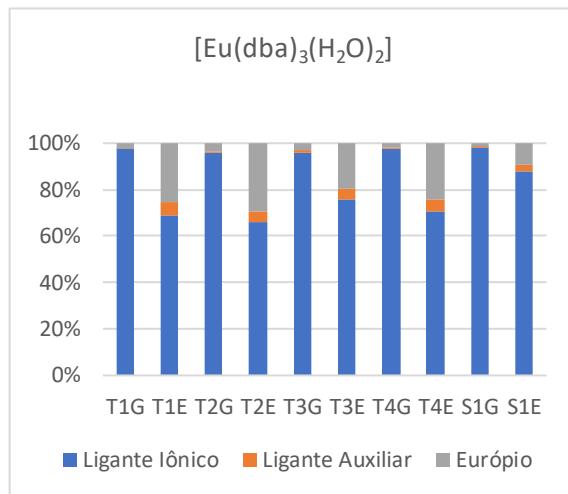
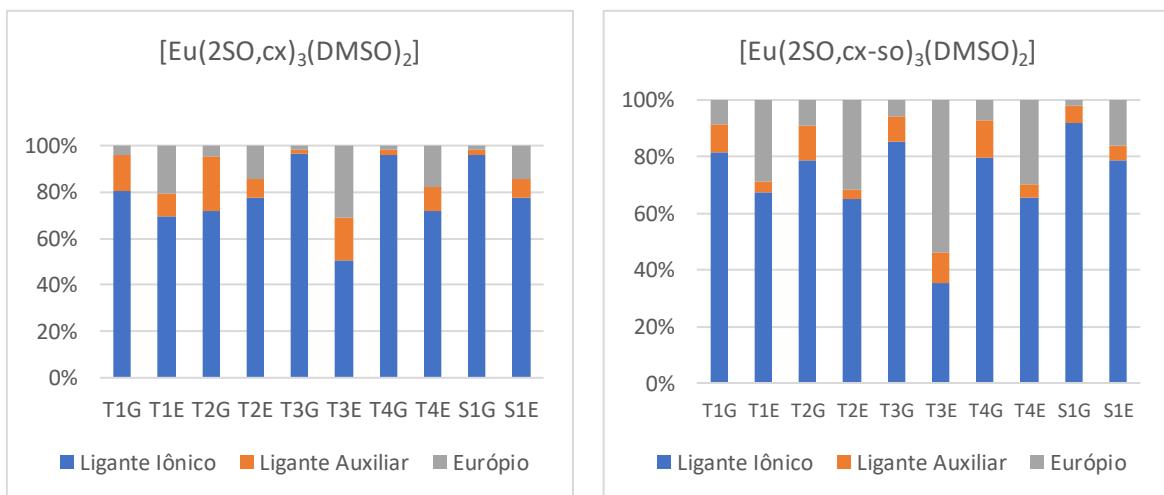
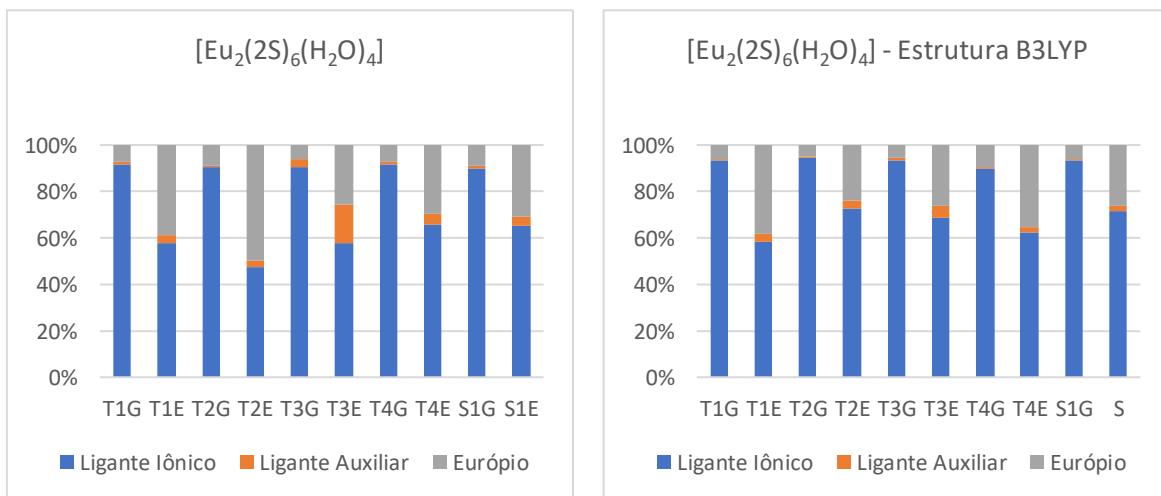
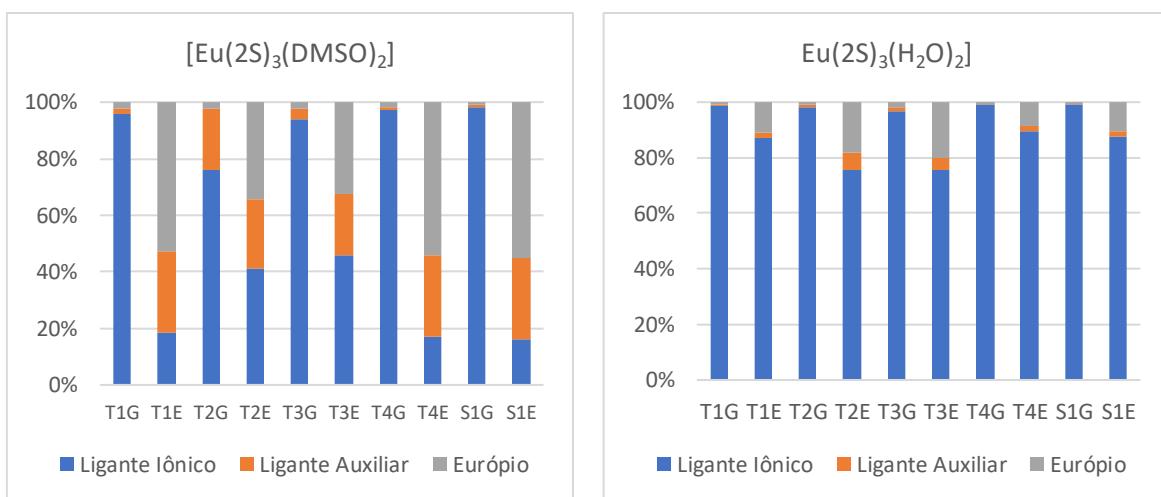
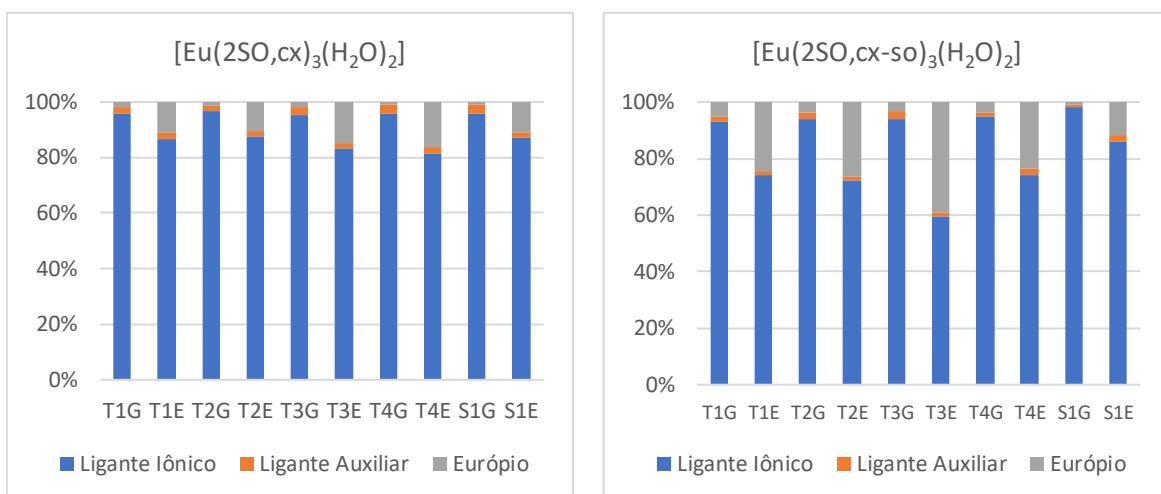


Figura 5.25: Contribuições percentuais do Eu^{3+} (cinza), dos ligantes iônicos (L_{ion}) (azul) e neutro (L_{aux}) (laranja) na formação da parte fundamental (G) e excitada (E) das transições que compõe os estados excitados (primeiros 4 triplets e primeiro singlet) dos complexos com ligantes com grupos carboxilato e sulfeto ou sulfóxido obtidas a partir dos cálculos com o método TD-DFT/CAM-B3LYP/MWB52/6-31+G(d)(N,O),6-31G(S,C,H).





Nas Figuras 5.24 e 5.25 estão apresentadas as contribuições dos ligantes e do íon para os estados T_1 a T_4 e S_1 . De modo geral, os complexos investigados apresentam pequena contribuição dos ligantes neutros. Em particular, nos complexos com ligantes água ou DMSO, as contribuições desses ligantes para a formação desses estados excitados são muito pequenas, o que já era esperado, uma vez que tais ligantes, por suas características eletrônicas, devem contribuir para a formação de estados com energias mais elevadas, diferentemente do obtido para o complexo com ligante cromóforo fenantrolina, cuja contribuição é maior, uma vez que ligantes desse tipo possuem energias de excitação menores, contribuindo mais para a formação de estados com energias mais baixas.

Para o complexo $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{phen})]$, observa-se uma maior contribuição do ligante phen, o que poderia indicar uma fotoestabilidade mais alta desse complexo, em relação aos outros complexos contendo ligantes β -dicetonatos, o que contraria resultados experimentais registrados na literatura por Zheng e colaboradores (2014) para compostos deste tipo, contendo ligante iônico β -dicetonato e o ligante auxiliar phen, em que é observado que o composto $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{phen})]$ apresenta uma baixa fotoestabilidade.

Além disso, esse resultado também difere do resultado obtido por Silva, T. (2018) com o nível de teoria CAM-B3LYP/MWB52/6-31+G(C,N,O), 6-31G(H), com estrutura calculada com B3LYP/MWB52/6-31+G(C,N,O), 6-31G(H), que obteve uma menor contribuição de tal ligante, com predominância dos ligantes iônicos para a formação dos estados excitados tripleto avaliados. Vale lembrar também que esse mesmo composto, $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{phen})]$, apresentou diferenças de energia dos estados tripletos calculados nesse trabalho e no trabalho de Silva, T. (2018), e, portanto, uma análise mais detalhada desse sistema ainda está sendo realizada.

A contribuição com os ligantes β -dicetonatos e análogos (**dba** e **fbN**) apresentam a parte final das transições com contribuições muito pequenas dos ligantes neutro para a formação dos estados tripletos, sendo a contribuição global para a formação dos estados excitados selecionados predominantemente do ligante iônico, o que, de acordo com a proposta de Silva, T. (2018), sugere que tais complexos apresentem baixa fotoestabilidade. Em particular, para o complexo com o ligante **fbN**, $[\text{Eu}(\text{fbN})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, estamos investigando evidências de que tal ligante pode não estar desprotonados e, portanto, estamos avaliando melhor qual deve ser a estrutura desses complexos.

Para os complexos com os ligantes contendo grupos carboxilato e sulfeto/ou sulfóxido, a mesma tendência é observada, exceto para o complexo com os ligantes iônico **2S** e neutro DMSO.

Portanto, a análise da contribuição dos ligantes baseado na proposta de que existe uma correlação entre as contribuições dos ligantes (iônicos e neutros) para os estados tripletos com menores energias e a fotoestabilidade do complexo frente à irradiação UV (Silva, R., 2018), não foi suficiente para explicar a alta fotoestabilidade observada para o complexo com o ligante **dba**, uma vez que a maior contribuição para a formação dos estados tripletos mais baixos em energia são dos ligantes iônicos. No entanto, ainda precisa ser avaliada a estrutura para o complexo formado com o ligante **dba** (sendo assim, também a estrutura para o composto com o ligante **fbN**), incluindo a possibilidade de o ligante não estar desprotonado.

Contudo, tal análise também não pode explicar a mais baixa fotoestabilidade do complexo formado com o ligante **2SO** em relação ao complexo com o ligante **2S**. No trabalho realizado por Silva R., (2018), já havia sido apontada a necessidade de avaliação de outros fatores para a compreensão da fotoestabilidade para tal composto de coordenação de Eu^{3+} contendo o ligante **2SO**, em que sugeriram que a mais baixa fotoestabilidade desse complexo pode ocorrer através de um estado de transferência de carga. Assim, nossa hipótese se baseia na presença de estados de transferência de carga que afetem o processo de luminescência como fator adicional para a determinação da fotoestabilidade dos complexos de Eu^{3+} . A proposta para investigação dessa hipótese está descrita na seção 6.0 (Conclusões e Perspectivas).

6.0

CONCLUSÕES E

PERSPECTIVAS

Foram desenvolvidos e validados com êxito termômetros primários-T baseados nos espectros de excitação dos complexos Eu-EDTA e Eu-DPA, capazes de estimar com precisão a temperatura de soluções aquosas na faixa de 15 a 65 °C. Alguns dos termômetros são autorreferenciados, com parâmetros termométricos constantes nesse intervalo de temperatura, por exemplo, média e desvio-padrão: $5,135 \pm 0,297$ e 1.248 ± 0.081 para Eu-DPA@692. Além da equação termométrica do tipo exponencial obtida de forma ab initio das equações de taxa, sensibilidade térmica relativa também tem expressão simples e analítica. Os termômetros baseados no Eu-DPA demonstraram excelente desempenho, com sensibilidades térmicas preditas consistentes e em excelente concordância com os valores experimentais, variando entre cerca de 1 e 1,8% K⁻¹. Embora alguns termômetros obtidos a partir do Eu-EDTA também tenham apresentado bons níveis de precisão (média do desvio - MSD: 0,1%, média do módulo do desvio - MSU: 0,6%), seu desempenho foi inferior ao dos Eu-DPA (MSD: -0,04%, MUD: 0,08%), principalmente devido à presença de moléculas de água coordenadas, que reduzem a intensidade de emissão. A aplicação da regressão multilinear (MLR) permitiu melhorar significativamente a precisão de pelo menos nove termômetros (MSD: -0,01–0,0003% e MUD: 0,06–0,08% para Eu-DPA), especialmente no caso dos baseados em Eu-EDTA (MSD: 0,001–0,003% e MSU: 0,21–0,35%). Além disso, essa abordagem resultou em um aumento expressivo, entre 5 e 7 vezes, na sensibilidade térmica (aproximadamente 3,2 a 8,2% K⁻¹), tornando-os os termômetros primários-T por luminescência mais sensíveis já reportados. Esses avanços são bastante promissores para a expansão da termometria baseada em espectros de excitação, em especial, para aplicações na região fisiológica de temperatura.

Também neste trabalho foi investigada a fotoestabilidade em complexos tris-β-dicetonatos e análogos de β-dicetonatos com íons Eu³⁺ por meio do uso de métodos computacionais e experimentais (preliminares) com o intuito de determinar aspectos

relevantes no processo de luminescência, especialmente aqueles relacionados à baixa fotoestabilidade sob irradiação na região do ultravioleta (UV), frequentemente observada em compostos desse tipo.

Métodos semiempíricos (AM1, RM1, PM3, PM7/Sparkle) e DFT (PBE1PBE) foram empregados nos cálculos de propriedades estruturais dos complexos: $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Eu}(\text{acac})_3\text{phen}]$, $[\text{Eu}(2\text{SO, cx})_3(\text{DMSO})_2]$, $[\text{Eu}(2\text{SO, cx-so})_3(\text{DMSO})_2]$, $[\text{Eu}(2\text{SO, cx})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Eu}(2\text{SO, cx-so})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Eu}(2\text{S})_3(\text{DMSO})_2]$, $[\text{Eu}(2\text{S})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Eu}_2(2\text{S})_6(\text{H}_2\text{O})_4]$, $[\text{Eu}(\text{Etacac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Eu}(\text{bdd})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Eu}(\text{edd})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Eu}(\text{fb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Eu}(\text{fbN})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{dba})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$. Embora todos os métodos tenham descrito adequadamente as estruturas mononucleares dos complexos com dados cristalográficos disponíveis, optou-se por utilizar as estruturas obtidas com o nível de cálculo PBE1PBE/MWB52/6-31+G(d)(N,O),6-31G(S,C,H) para o estudo das propriedades dos estados excitados, pois esse método apresentou menores valores de RMSD, resultando em estruturas mais próximas das cristalográficas.

Cálculos TDDFT no nível CAM-B3LYP/MWB52(Eu)/6-31+G(d)(N,O),6-31G(S,C,H) indicaram que os complexos são potencialmente luminescentes, pois seus estados excitados tripletos estão, pelo menos, 1500 cm^{-1} acima do nível emissor do Eu^{3+} . Além disso, verificou-se que a introdução de um ligante neutro cromóforo, a substituição do hidrogênio do carbono α na β -dicetona e a presença de grupos fenólicos reduzem a energia dos primeiros estados tripletos. Em contraste, a substituição do carbono α por nitrogênio aumenta a energia desses estados.

Os dados estruturais e eletrônicos também auxiliaram na proposição da estrutura do complexo $[\text{Eu}(2\text{SO})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, previamente sintetizado e parcialmente caracterizado em nosso grupo. Os resultados sugerem um modo de coordenação do tipo cx-so, isto é, por meio do grupo sulfóxido ($\text{S}=\text{O}$) e um dos oxigênios do grupo carboxilato, o que confere maior estabilidade e melhor concordância entre o triplet calculado e o determinado experimentalmente.

Análises da composição dos primeiros estados excitados revelaram pequena contribuição dos ligantes neutros e predominância dos ligantes iônicos, o que poderia indicar baixa fotoestabilidade. No entanto, essa análise não foi suficiente para explicar a alta fotoestabilidade observada no complexo com o ligante dba, nem a menor estabilidade do complexo com o ligante 2SO em comparação ao 2S. Assim, outros fatores devem ser considerados, como a presença de bandas de transferência de carga ligante-metal

(LMCT), que podem afetar tanto a luminescência quanto a estabilidade fotoquímica desses compostos.

Além disso, outra perspectiva envolve a utilização da modelagem computacional para aprimorar a investigação e determinação das estruturas dos complexos com os ligantes análogos aos ligantes β -dicetonatos, ou seja, cujo carbono do grupo CH (carbono α) está substituído pelo átomo de nitrogênio, os ligantes **fbN** e **dba**. Poderão ser avaliadas as estruturas dos complexos *tris* (com dois ligantes H_2O complementando a esfera de coordenação) e *tetrakis*, as frequências vibracionais e energia dos estados tripletos calculados para comparação com os dados experimentais disponíveis e, consequentemente, proposição da estrutura dos complexos com ligantes desse tipo.

Paralelamente, estudos experimentais foram conduzidos com o objetivo de gerar dados complementares sobre a fotoestabilidade dos compostos modelados computacionalmente. Complexos inéditos, como os formados com **fb** (1-fenil-1,3-butanodiona) e **bdd** (2-benzil-1,3-difenilpropano-1,3-diona), e o complexo com o ligante comercial 1-fenil-1,3-butanodiona, foram sintetizados, mas ainda não foram caracterizados, exceto suas propriedades fotofísicas. As medidas fotofísicas sugerem que o complexo com o ligante **fb** apresenta ambientes químicos distintos para o Eu^{3+} , enquanto com o **bdd** há indícios de um único ambiente para o íon após purificação. Ambos mostraram luminescência intensa, com destaque para a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ no espectro de emissão.

Do ponto de vista experimental, os resultados fotofísicos são promissores e, portanto, as caracterizações completas dos complexos são necessárias e relevantes. Uma vez caracterizados, serão realizadas comparações entre as metodologias de síntese: mecanoquímica e em solução sob refluxo. Por fim, como perspectiva, para todos os complexos sintetizados neste trabalho serão obtidas as propriedades fotofísicas (tempos de vida, intensidades integrada de emissão, rendimento quântico etc.) em diferentes tempos e doses de exposição à radiação ultravioleta para se inferir a fotoestabilidade de tais compostos.

REFERÊNCIAS

- ADAMO, C.; JACQUEMIN, D. The calculations of excited-state properties with time-dependent density functional theory. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 3, p. 845–856, 2013.
- AGUIAR, E. C.; DA SILVA, T. S.; SILVA, J. A. B.; DE SOUZA, K. M. N. **TD MO-Weighted**. JOYSpectra auxiliar module that provides the contribuition of metal and ligands to the excitated states from TD-DFT output. Versão 2020.1 http://slater.cca.ufpb.br/joymaker/tdmo_index.php (2020).
- ALREBDI, T. A.; ALODHAYB, A. N.; RISTIĆ, Z.; DRAMIĆANIN, M. D. Comparison of performance between single-and multiparameter luminescence thermometry methods based on the Mn⁵⁺ near-infrared emission. **Sensors**, v. 23, n. 8, p. 3839, 2023.
- Antić, Ž. Ćirić, A. Sekulić, M. Periša, J. Milićević, B. Alodhayb, A. N. Dramićanin, M. D. Thirty-Fold Increase in Relative Sensitivity of Dy³⁺ Luminescent Boltzmann Thermometers Using Multiparameter and Multilevel Cascade Temperature Readings. **Crystals**, v. 13, n. 6, p. 884, 2023.
- ASPREY, B. L. B. CUNNINGHAM, B. B. Unusual Oxidation States of Some Actinide and Lanthanide Elements. In: COTTON, F. A. (ed.). **Progress in Inorganic Chemistry**. New York: John wiley & sons, 1960.
- ATKINS, P; FRIEDMAN, R. **Molecular Quantum Mechanics**. 4. ed. Oxford; New York: Oxford University Press Inc., 2005.
- BABAILOV, S. P. Nanosized thermometric NMR sensors based on the paramagnetic complex ion pairs of lanthanides (III) for temperature determinations in low-polar nonaqueous solutions. **Journal of Structural Chemistry**, v. 49, p. 553-555, 2008.
- BABAILOV, S. P.; CHUIKOV, I. P.; & KRUPPA, A. I. Activation energies of intermolecular dynamics in ethylenediaminetetraacetate complexes with lanthanides: An effect of the “gadolinium break”. **Inorganica Chimica Acta**, v. 439, p. 117-122, 2016.
- BAKER, S. N.; MCCLESKEY, T. M.; PANDEY, S.; BAKER, G. A. Fluorescence studies of protein thermostability in ionic liquids. **Chemical communications**, n. 8, p. 940-941, 2004.
- BASTOS, E. L.; DA SILVA, S. M.; BAADER, W. J. Solvent cage effects: Basis of a general mechanism for efficient chemiluminescence. **Journal of Organic Chemistry**, v. 78, n. 9, p. 4432–4439, 2013.
- BASTOS, A. R.; BRITES, C. D.; ROJAS-GUTIERREZ, P. A.; FERREIRA, R. A.; LONGO, R. L.; DEWOLF, C.; CARLOS, L. D. Thermal properties of lipid bilayers derived from the transient heating regime of upconverting nanoparticles. **Nanoscale**, v. 12, n. 47, p. 24169-24176, 2020.
- BASTOS, E. L.; DA SILVA, S. M.; BAADER, Wilhelm J. Solvent cage effects: Basis of a general mechanism for efficient chemiluminescence. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 78, n. 9, p. 4432-4439, 2013.

BATISTA, H. J.; ANDRADE, A. V. M.; LONGO, R. L.; SIMAS, A. M.; SÁ, G. F.; THOMPSON, L. C. Synthesis, crystal structure determination and theoretical prediction of the structure and electronic spectrum of Eu(btfa)bipy. **Journal of Luminescence**, v. 72-74, p. 159-161, 1997.

BATISTA, M. M. Modelagem Molecular de Complexos Diméricos de Íons Lantanídeos Trivalentes com Diferentes Distâncias entre os Íons. Relatório Final de Atividades do Bolsista do PIBIC/CNPq – UFPE, 2015.

BINNEMANS, K. Rare-earth beta-diketonates. **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**, v. 35, n. 05, p. 107–272, 2005.

BINNEMANS, K. Lanthanide-based luminescent hybrid materials. **Chemical Reviews**, v. 109, n. 9, p. 4283–4374, 2009.

BINNEMANS, K. Interpretation of europium(III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 295, p. 1–45, 2015.

BINNEMANS, K.; VAN HERCK, K.; GÖRLLER-WALRAND, C. Influence of dipicolinate ligands on the spectroscopic properties of europium (III) in solution. **Chemical Physics Letters**, v. 266, n. 3-4, p. 297-302, 1997.

BRADEN, D. A.; PARRACK, E. E.; TYLER, D. R. Solvent cage effects. I. Effect of radical mass and size on radical cage pair recombination efficiency. II. Is geminate recombination of polar radicals sensitive to solvent polarity? **Coordination Chemistry Reviews**, v. 211, n. 1, p. 279–294, 2001.

BRITES, C. D. S.; MILLÁN, A.; CARLOS, L. D. Lanthanides in luminescent thermometry. In: **Handbook on the physics and chemistry of rare earths**. Elsevier, 2016. p. 339-427.

BRYDEN, C. C.; REILLEY, C. N. Europium luminescence lifetimes and spectra for evaluation of 11 europium complexes as aqueous shift reagents for nuclear magnetic resonance spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 54, n. 4, p. 610-615, 1982.

BRITO, H. F.; MALTA, O. L.; FELINTO, M. C. F. C.; TEOTONIO, E. E. S. Luminescence phenomena involving metal enolates. In: Zabicky, J. (ed.). **Patai Series: the Chemistry of Metal Enolates**. Chicheste: John wiley & sons, 2008.

BRITES, C. D.S.; BALABHADRA, S.; CARLOS, L. D. Lanthanide-based thermometers: at the cutting-edge of luminescence thermometry. **Advanced Optical Materials**, v. 7, n. 5, p. 1801239, 2019.

Borisov, E. V. Kalinichev, A. A. Kolesnikov, I. E. ZnTe crystal multimode cryogenic thermometry using Raman and luminescence spectroscopy. **Materials**, v. 16, n. 3, p. 1311, 2023.

BÜNZLI, J. C. G. On the design of highly luminescent lanthanide complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 293–294, p. 19–47, 2015.

CARNALL, W. T.; CROSSWHITE, H; CROSSWHITE, H. M. Energy Level Structure and Transition Probabilities of the Trivalent Lanthanides in LaF-3. **Argonne Natl. Lab. Rept**, 1977.

CAO, Z.; WEI, X.; ZHAO, L.; CHEN, Y.; YIN, M. Investigation of SrB₄O₇: Sm²⁺ as a multimode temperature sensor with high sensitivity. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 8, n. 50, p. 34546-34551, 2016.

CARVALHO, L. P. ; SILVA, J. A. B. ; SANTOS, M. V. P. ; LONGO, R. L. . Estudo da fluxionalidade estrutural de complexos com íons lantanídeos do tipo [Eu(tpip)3L]. In: VII SBQ Nordeste, 2016, Recife. Anais da VII SBQ Nordeste, 2016.

CHEN, Y.; GUO, H.; SHI, Q.; QIAO, J.; CUI, C. E.; HUANG, P.; WANG, L. Effective ratiometric optical thermometry based on inverse temperature dependent dual near infrared emission of Cr³⁺ doped BaAl₄Sb₂O₁₂ phosphor. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 965, p. 171401, 2023.

DIAS, C, L.; FERREIRA, R. A. S.; BERMUDEZ, V. DE Z.; RIBEIRO, S. J. L. Lanthanide-Containing Light-Emitting Organic-Inorganic Hybrids: A Bet on the Future. **Adv. Mater**, v. 21, p. 509, 2009.

DEXPERT-GHYS, J.; PIRIOU, B. Site-selective excitation of europium luminescence in Eu-EDTA solutions: An investigation of their structural and dynamical properties in the liquid and frozen states. **Journal of the Less Common Metals**, v. 148, n. 1-2, p. 349-355, 1989.

DRAMIĆANIN, M. **Luminescence thermometry: methods, materials, and applications**. Woodhead Publishing, 2018.

COMBA, P.; HAMBLEY, T, W. **Molecular Modelling of Inorganic and Coordination Compounds**. Weinheim: WILEY-VCH, 2001.

COSTA, I. F. D. Complexos de íons lantanídeos com EDTA covalentemente ligados à superfície da quitosana: preparação e sensibilização da luminescência por ligantes β-dicetonatos. 2014.

COTTON, S. **Lanthanide and Actinide Chemistry**. West Sussex: John wiley & sons, 2006.

CRAMER, C. J. **Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models**. Chichester: John Wiley & Sons, 2002.

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, n. 3, p. 227-250, 1980.

DE SÁ, G. F.; Nunes, L.H.A.; Wang, Z.-M.; Choppin, G.R. Synthesis, characterization, spectroscopic and photophysical studies of ternary complexes of Eu(III) with 3-aminopyrazine-2-carboxylic acid (HL) and heterobiaryl ligands (2,2'-bipyridine and 1,10-phenanthroline). **Journal of Alloys and Compounds**, v. 196, n. 1-2, p. 17-23, 1993.

DE SILVA, C. R.; MAEYER, J. R.; DAWSON, A.; ZHENG, Z. Adducts of lanthanide β-diketonates with 2,4,6-tri(2-pyridyl)-1,3,5-triazine: Synthesis, structural characterization, and photoluminescence studies. **Polyhedron**, v. 26, n. 6, p. 1229-1238, 2007.

DE SOUZA, K. M. N.; CARVALHO, L. P.; SILVA, J. A. B.; LONGO, R. L. On the structures of dinuclear symmetric lanthanide complexes and the selectivity towards heterodinuclear complexes based on molecular modeling. **Inorganica Chimica Acta**, v. 494, p. 65–73, 2019.

DEWAR, M. J. S.; ZOEBISCH, E. G.; HEALY, E. F.; STEWART, J. J. P. Development and use of quantum mechanical molecular models. 76. AM1: a new general purpose quantum mechanical molecular model. **J. Am. Chem. Soc**, v. 107, n. 13, p. 3902-3909, 1985.

DO, J.-L.; FRIŠČIĆ, T. Mechanochemistry: A Force of Synthesis. **ACS Central Science**, v. 3, n. 1, p. 13–19, 25 jan. 2017.

DOLG, M., STOLL, H. e PREUSS, H., Energy adjusted ab initio pseudopotentials for the rare earth elements. **J. Chem. Phys**, v. 90, n. 3, p. 173 194, 1989.

DRAMIĆANIN, Miroslav. **Luminescence thermometry: methods, materials, and applications**. Woodhead Publishing, 2018.

DUTRA, J. D. L. **Desenvolvimento e Aplicação do Pacote Computacional LUMPAC**. Tese (Doutorado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Pernambuco, Recife, 2017.

ENGELMANN, K. **Síntese de nanomarcadores luminescentes contendo íons terras raras para aplicação em testes de diagnóstico para a doença de chagas**. 2012. Dissertação (Mestrado em Ciências e tecnologia de materiais) – Instituto de pesquisas energéticas e nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

FILIPESCU, N.; SAGER, W. F.; SERAFIN, F. A. Substituent effects on intramolecular energy transfer. II. Fluorescence spectra of europium and terbium β -diketone chelates. **Journal of Physical Chemistry**, v. 68, n. 11, p. 3324–3346, 1964.

FRANÇA, T. C. Oliveira. Síntese, caracterização e estudo das propriedades fotoluminescentes de carboxilatos de lantanídeos derivados do anti-inflamatório ibuprofeno. 2018.

FRATINI, A.; RICHARDS, G.; LARDER, E.; SWAVEY, S. Neodymium, gadolinium, and terbium complexes containing hexafluoroacetylacetone and 2,2'-bipyrimidine: Structural and spectroscopic characterization. **Inorganic Chemistry**, v. 47, n. 3, p. 1030–1036, 2008.

FREIRE, R O. Desenvolvimento de Modelos Químico - Quânticos para o Estudo de Complexos com Íons Lantanídeos e Actinídeos, 2004. Dissertação de Doutorado em Química, Departamento de Química Fundamental, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2004.

FREIRE, R. O; ROCHA, G. B; SIMAS, A. M. Sparkle/PM3 for the modeling of europium(III), gadolinium(III), and terbium(III) complexes. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 20, n. 9, p. 1638-1645, 2009.

GAMEIRO, C. G.; SILVA JR. E. F.; ALVES JR. S.; SÁ, G. F.; SANTA-CRUZ, P. A. Lanthanide complexes dispersed in enamel: A promising new material for photonic devices. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 323–324, p. 820–823, 2001.

GAMEIRO, C. G.; ACHETE, C. A.; SIMAO, R. A.; SILVA JR, E. F.; SANTA-CRUZ, P. A. Molecular UV dosimeters of lanthanide complex thin films: AFM as a function of ultraviolet exposure. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 344, p. 385–388, 2002.

GAO, L. H.; GUAN, M.; WANG, K. Z.; JIN, L. P.; HUANG, C. H. A comparative study of the optical and electroluminescent properties of EuIII complexes with TTA and 2-(2'-pyridyl)azoles: The crystal structure of [Eu(TTA)3(PBO)]. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 3, n. 18, p. 3731–3737, 2006.

GEIER, G.; JØRGENSEN, C. K. High-resolution visible spectroscopy of two europium (III) ethylenediaminetetra-acetates differing in one molecule of ligated water. **Chemical Physics Letters**, v. 9, n. 3, p. 263-265, 1971.

GENNARO, M. C.; MIRTI, P.; CASALINO, C. NMR study of intramolecular processes in EDTA metal complexes. **Polyhedron**, v. 2, n. 1, p. 13-18, 1983.

GRAEPP, N.; POWELL, D. H.; LAURENCZY, G.; ZÉKÁNY, L.; MERBACH, A. E. Coordination equilibria and water exchange kinetics of lanthanide(III) propylenediaminetetraacetates and other magnetic resonance imaging related complexes. **Inorg. Chim. Acta**, v. 235, n. 1-2, p. 311-326, 1995.

GU, Y.; PIÑOL, R.; MORENO-LOSHUERTOS, R.; BRITES, C. D.; ZELER, J.; MARTÍNEZ, A.; MILLÁN, A. Local temperature increments and induced cell death in intracellular magnetic hyperthermia. **ACS nano**, v. 17, n. 7, p. 6822-6832, 2023.

HAYES, A. Wallace; KOBETS, Tetyana. **Hayes' principles and methods of toxicology**. Crc Press, 2023.

HE, H.; SYKES, A. G.; GALIPEAU, D.; NG, S. W.; ROPP, M. Crystallography and photoluminescence properties of β -diketonate monoporphyrinate ytterbium(III) complexes. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 11, n. 9, p. 1051–1053, 2008.

HEATHMAN, C. R.; NASH, K. L. Characterization of europium and americium dipicolinate complexes. **Separation Science and Technology**, v. 47, n. 14-15, p. 2029-2037, 2012.

HORROCKS JR, William D.; SUDNICK, Daniel R. Lanthanide ion luminescence probes of the structure of biological macromolecules. **Accounts of Chemical Research**, v. 14, n. 12, p. 384-392, 1981.

HORROCKS JR, William DeW; SUDNICK, Daniel R. Time-resolved europium (III) excitation spectroscopy: a luminescence probe of metal ion binding sites. **Science**, v. 206, n. 4423, p. 1194-1196, 1979.

HUANG, X. et al. Encapsulating a ternary europium complex in a silica/polymer hybrid matrix for high performance luminescence application. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 5, p. 2332–2340, 2011.

ILMI, R.; KANSIZ, S.; DEGE, N.; KHAN, M. S. Synthesis, structure, Hirshfeld surface analysis and photophysical studies of red emitting europium acetylacetonate complex incorporating a phenanthroline derivative. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 377, p. 268-281, 2019.

IUPAC. **International Union of Pure and Applied Chemistry**, 2019. Disponível em: <https://goldbook.iupac.org/terms/view/L03641>. Acesso em: 31 mai. 2020.

IUPAC. **International Union of Pure and Applied Chemistry**, 2019. Disponível em: <https://goldbook.iupac.org/terms/view/MT07141>. Acesso em: 12 set. 2020.

JANICKI, R.; MONDRY, A. Structural and thermodynamic aspects of hydration of Gd (III) systems. **Dalton Transactions**, v. 48, n. 10, p. 3380-3391, 2019.

JIANG, Y.; Tong, Y.; Chen, S.; Zhang, W.; Hu, F.; Wei, R.; Guo, H. A three-mode self-referenced optical thermometry based on up-conversion luminescence of Ca₂MgWO₆: Er³⁺, Yb³⁺ phosphors. **Chemical Engineering Journal**, v. 413, p. 127470, 2021.

KAI, J.; FELINTO, M. C. F. C.; NUNES, L. A. O.; MALTA, O. L.; BRITO, H. F. Intermolecular energy transfer and photostability of luminescence-tunable multicolour PMMA films doped with lanthanide- β -diketonate complexes. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 11, p. 3796–3802, 2011.

KALYANAM, N.; KARBAN, J. W.; MCATEE Jr., L. The monoalkylation of dibenzoylmethane. **Organic Preparations and Procedures International**, v. 11, n. 2, p. 100–101, 1979.

LATVA, M.; KANKARE, J.; HAAPAKKA, K. Solution structures of europium (III) complexes of ethylenediaminetetraacetic acid. **Journal of coordination chemistry**, v. 38, n. 1-2, p. 85-99, 1996.

LEE, J.; KOTOV, Nicholas A. Thermometer design at the nanoscale. **Nano Today**, v. 2, n. 1, p. 48-51, 2007.

LEE, J.; HONG, M.; JUNG, Y.; CHO, E. J.; RHEE, H. Synthesis of 1,3,5-trisubstituted-1,2,4-triazoles by microwave-assisted N-acylation of amide derivatives and the consecutive reaction with hydrazine hydrochlorides. **Tetrahedron**, v. 68, n. 8, p. 2045–2051, fev. 2012.

LEHN, J.-M. Perspectives in Supramolecular Chemistry-From Molecular Recognition towards Molecular Information Processing and Self-organization. **Angew. Chem. Int. Ed. Engl**, v. 29, p. 1304, 1990.

LEVINE, I. N. **Quantum Chemistry**. New York: Pearson Education, 2014.

LEWARS, EG. **Computational chemistry**: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics. Dordrecht: Kluwer Academic, 2003.

LI, X.; FRISCH, M. J. Energy-represented direct inversion in the iterative subspace within a hybrid geometry optimization method. **Journal of chemical theory and computation**, v. 2, n. 3, p. 835-839, 2006.

LIMA, J. C. **N-acetilbenzamida como pré-ligante em complexos com íons európio.** 2019. Monografia (Bacharelado em Química) – Departamento de química fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2019.

LIMA, P. P.; SÁ FERREIRA, R. A.; FREIRE, R. O.; ALMEIDA PAZ, F. A.; FU, L.; ALVES, S.; CARLOS, L. D.; MALTA, O. L. Spectroscopic Study of a UV-Photostable OrganicInorganic Hybrids Incorporating an Eu³⁺ β-Diketonate Complex. **ChemPhysChem**, v. 7, p. 735–746, 2006.

LIMA, P. P. **Estudo espectroscópico de complexos de íons lantanídeos com ligantes derivados de ácidos dicarboxílicos.** 2003, 107 f. Tese (Doutorado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2003.

LIMA, P. P. Estudo espectroscópico de complexos de íons lantanídeos com ligantes derivados de ácidos dicarboxílicos. 2003.

LIMA, P. P.; MALTA, O. L.; ALVES, S. Estudo espectroscópico de complexos de Eu³⁺, Tb³⁺ e Gd³⁺ com ligantes derivados de ácidos dicarboxílicos. **Quimica Nova**, v. 28, n. 5, p. 805–808, 2005.

LIMA, P. P.; NOLASCO, M. M.; PAZ, F. A. A.; FERREIRA, R. A. S.; LONGO, R. L.; MALTA, O. L.; CARLOS, L. D. Photo-Click Chemistry to Design Highly Efficient Lanthanide β-Diketonate Complexes Stable under UV Irradiation. **american chemical society**, v. 25, n. 4, p. 586–598, 2013.

LIU, MIAO.; LIANG, JINYANG.; VETRONE, F. Toward accurate photoluminescence nanothermometry using rare-earth doped nanoparticles for biomedical applications. **Accounts of Chemical Research**, v. 57, n. 18, p. 2653-2664, 2024.

MAGENNIS, S. W.; PARSONS, S.; PIKRAMENOU, Z. Assembly of hydrophobic shells and shields around lanthanides. **Chemistry - A European Journal**, v. 8, n. 24, p. 5761–5771, 2002.

MARQUES, L. F. Planejamento, Síntese e Caracterização de Arranjos Supramoleculares Contendo Ânions Dicarboxilatos e Ligantes Nitrogenados.

MARTÍNEZ, E. D.; BRITES, C. D.; CARLOS, L. D.; GARCÍA-FLORES, A. F.; URBANO, R. R.; RETTORI, C. Electrochromic switch devices mixing small-and large-sized upconverting nanocrystals. **Advanced functional materials**, v. 29, n. 8, p. 1807758, 2019.

MCQUARRIE, D. A.; SIMON, J. D. **Physical chemistry:** a molecular approach. Sausalito: Sterling Publishing Company, 1997.

MARQUES, M. A. L.; MAITRA, N. T.; NOGUEIRA, F. M. S.; GROSS, E. K. U.; RUBIO, A. Fundamentals of Time-Dependent Density Functional Theory. Berlin: Springer, 2012.

MARTIN, G. A Definition of Temperature. **Nature**, v. 73, n. 1895, p. 390-390, 1906.

MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. **Quim. Nova**, v. 28, n. 1, p. 111–117, 2005.

MATURI, F. E.; BRITES, C. D.; XIMENDES, E. C.; MILLS, C.; OLSEN, B.; JAQUE, D. CARLOS, L. D. Going above and beyond: a tenfold gain in the performance of luminescence thermometers joining multiparametric sensing and multiple regression. **Laser & Photonics Reviews**, v. 15, n. 11, p. 2100301, 2021.

MIAO, Q.; NITSCHE, C.; ORTON, H.; OVERHAND, M.; OTTING, G.; UBBINK, M. Paramagnetic chemical probes for studying biological macromolecules. **Chemical Reviews**, v. 122, n. 10, p. 9571-9642, 2022.

MOELLER, T. The chemistry of the lanthanides. 1. ed. New York: Pergamon Press, 1975.

MOPAC2016, J.J.P. STEWART, Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA, 2016.

MOTTA, A.; FRAGALÀ, I. L.; MARKS, T. J. Organolanthanide-catalyzed hydroamination/cyclization reactions of aminoalkynes. Computational investigation of mechanism, lanthanide identity, and substituent effects for a very exothermic C-N bond-forming process. **Organometallics**, v. 25, n. 23, p. 5533–5539, 2006.

NEXHA, A.; CARVAJAL, J. J.; PUJOL, M. C.; DÍAZ, F.; AGUILÓ, M. Lanthanide doped luminescence nanothermometers in the biological windows: strategies and applications. **Nanoscale**, v. 13, n. 17, p. 7913-7987, 2021.

NOCKEMANN, P.; BEURER, E.; DRIESSEN, K.; VAN DEUN, R.; VAN HECKE, K.; VAN MEERVELT, L.; BINNEMANS, K. Photostability of a highly luminescent europium β -diketonate complex in imidazolium ionic liquids. **Chemical Communications**, n. 34, p. 4354–4356, 2005.

NOLASCO, M. M. A green-emitting α -substituted β -diketonate Tb^{3+} phosphor for ultraviolet LED-based solid-state lighting. **Journal of Coordination Chemistry**, v. 67, p. 4076–4089, 2014.

NOGUEIRA, M. A.; MAGALHÃES, E. G.; MAGALHÃES, A. F.; BILOTI, D. N.; LAVERDE JR. A.; PESSINE, F. B.T.; CARVALHO, J. E.; KOHN, L. K.; ANTÔNIO, M. A., MARSAIOLI, A. J. A novel sunscreen agent having antimelanoma activity. **II Farmaco**, v. 58, n. 11, p. 1163–1169, 2003.

NOJI, M.; KONNO, Y.; ISHII, K. Metal Triflate-Catalyzed Cationic Benzylation and Allylation of 1,3-Dicarbonyl Compounds. **J. Org. Chem.**, v. 72, n. 14, p. 5161–5167, 2007.

NONAT, A.; ESTEBAN-GÓMEZ, D.; VALENCIA, L.; PÉREZ-LOURIDO, P.; BARRIADA, L. J.; CHARBONNIÈRE, L.J.; PLATAS-IGLESIAS, C. The role of ligand to metal charge-transfer states on the luminescence of Europium complexes with 18-membered macrocyclic ligands. **Dalton Transactions**, v. 48, n. 12, p. 4035–4045, 2019.

OKABE, K.; INADA, N.; GOTA, C.; HARADA, Y.; FUNATSU, T.; & UCHIYAMA, S. Intracellular temperature mapping with a fluorescent polymeric thermometer and fluorescence lifetime imaging microscopy. **Nature communications**, v. 3, n. 1, p. 705, 2012.

OLIVEIRA, M. W. P. **Estudos conformacionais em compostos contendo íons lantanídeos.** 2008, 145 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.

PAGNOT, T.; AUDEBERT, P.; TRIBILLON, G. Photostability study of europium dibenzolymethide embedded in polystyrene thin films with high concentration. **Chemical Physics Letters**, v. 322, p. 572–578, 2000.

PEARSON, R. G. Hard and soft acids and bases, HSAB, part 1: Fundamental principles. **Journal of Chemical Education**, v. 45, n. 9, p. 581, 1968.

PEREIRA, D. K. S. **Estudos espectroscópicos e estruturais de complexos β -dicetonatos de íons lantanídeos com ligantes fosfinóxidos.** 2014, 149 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2014.

PETOUD, S.; BÜNZLI, J-C. G.; GLANZMAN, T.; PIGUET, C.; XIANG, Q.; THUMMEL, R. P. Influence of charge-transfer states on the Eu(III) luminescence in mononuclear triple helical complexes with tridentate aromatic ligands. **Journal of Luminescence**, v. 82, n. 1, p. 69–79, 1999.

PIETRASZKIEWICZ, M.; KARPIUK, J.; ROUT, A. K. Lanthanide complexes of macrocyclic and macrobicyclic N-oxides; light-converting supramolecular devices. **Pure and Applied Chemistry**, v. 65, n. 3, p. 563–566, 1993.

PINOL, R.; BRITES, C. D.; BUSTAMANTE, R., MARTÍNEZ, A.; SILVA, N. J., MURILLO, J. L.; MILLAN, A. Joining time-resolved thermometry and magnetic-induced heating in a single nanoparticle unveils intriguing thermal properties. **ACS nano**, v. 9, n. 3, p. 3134-3142, 2015.

PIÑOL, R.; ZELER, J.; BRITES, C. D.; GU, Y.; TÉLLEZ, P.; CARNEIRO NETO, A. N.; MILLÁN, A. Real-time intracellular temperature imaging using lanthanide-bearing polymeric micelles. **Nano letters**, v. 20, n. 9, p. 6466-6472, 2020.

POPLE, J. A.; HEAD-GORDON, M.; RAGHAVACHARI, K. Quadratic configuration interaction. A general technique for determining electron correlation energies. **J. Chem. Phys**, v. 87, n. 10, p. 5968–5975, 1987.

QIAN, G.; WANH, M. Synthesis In Situ, Characterization, and Photostability of Europium b-Diketone Chelates in Organically Modified Silicates (ORMOSILs). **J. Am. Ceram. Soc**, v. 83, n. 4, p. 703–708, 2000.

QUIRINO, W.; REYES, R.; LEGNANI, C.; NOBREGA, P. C.; SANTA-CRUZ, P. A.; CREMONA, M. Synth. Eu- β -diketonate complex OLED as UV portable dosimeter. **Synthetic Metals**, v. 161, n. 11–12, p. 964–968, 2011.

ROCHA, G. B.; FREIRE, R. O.; SIMAS, A. M.; STEWART. J. J. P. RM1: A Reparameterization of AM1 for H, C, N, O, P, S, F, Cl, Br, and I. **Journal of Computational Chemistry**. v. 27, n. 10, p. 1-11, 2006.

RODRIGUES, M. O.; BRITO-SILVA, A. M.; ALVES JÚNIOR, S.; SIMONE, C. A. D.; ARAÚJO, A. A. S.; CARVALHO, P. H. V. D.; MESQUITA, M. E. Estudos

espectroscópicos e estruturais dos polímeros de coordenação 2D, ∞ [Tb (DPA)(HDPA)] ∞ [Gd (DPA)(HDPA)]. **Química Nova**, v. 32, p. 286-291, 2009.

ROMA, A. C. **Desenvolvimento e aplicação de métodos quânticos a complexos com íons lantanídeos**. 2009, 126 f. Tese (Doutorado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2009.

SÁ, G. F.; MALTA O. L.; DONEGA, C. M.; SIMAS, A. M.; LONGO, R. L.; SANTA-CRUZ, P. A.; SILVA JR, E. F. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 196, p. 165–195, 2000.

SABBATINI, N.; GUARDIGLI, M.; LEHN, J-M. Luminescent lanthanide complexes as photochemical supramolecular devices. **Coordination Chemistry Reviews**, n. 1, v. 123, p. 201–228, 1993.

SADAT, H.; Dubus, N.; Le Dez, V.; Tatibouët, J. M.; Barrault, J. A simple model for transient temperature rise and fall in a dielectric barrier discharge reactor after ignition and shut down. **Journal of Electrostatics**, v. 68, n. 1, p. 27-30, 2010.

SANTOS, L. L. **Fluxionalidade estrutural em complexos contendo íons terras raras com ligantes β -dicetonatos**: Uma abordagem teórico-experimental. 2017, 114 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal Rural Pernambuco, Recife, 2017.

SANTOS, P. V.; DE ARAUJO, M. T.; GOUVEIA-NETO, A. S.; MEDEIROS NETO, J. A.; SOMBRA, A. S. B. Optical temperature sensing using upconversion fluorescence emission in Er³⁺/Yb³⁺-codoped chalcogenide glass. **Applied physics letters**, v. 73, n. 5, p. 578-580, 1998.

SAVCHUK, O. A.; SILVESTRE, O. F.; ADÃO, R. M.; NIEDER, J. B. GFP fluorescence peak fraction analysis based nanothermometer for the assessment of exothermal mitochondria activity in live cells. **Scientific reports**, v. 9, n. 1, p. 7535, 2019.

SCHUTTE, E.; WEAKLEY, T. J. R.; TYLER, D. R. Radical cage effects in the photochemical degradation of polymers: Effect of radical size and mass on the cage recombination efficiency of radical cage pairs generated photochemically from the (CpCH₂CH₂N(CH₃)C(O)(CH₂)_nCH₃)₂Mo₂(CO)₆ (n = 3, 8, 18) complexes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 34, p. 10319–10326, 2003.

SEMENOV, S. N.; ROGACHEV, A. Y.; ELISEEVA, S. V.; PETTINARI, C.; MARCHETTI, F.; DROZDOV, A. A.; TROYANOV, S. I. First direct assembly of molecular helical complexes into a coordination polymer. **Chemical Communications**, n. 17, p. 1992–1994, 2008.

SILVA, R. R. N. **Estudo da fotoestabilidade de compostos de coordenação de európio com novos benzoatos, beta-dicetonato e análogo nitrogenado**. 2018. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2018.

SILVA, T. S. **Planejamento de compostos luminescentes fotoestáveis com íons lantanídeos**. 2018. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2018.

SILVA, R. R. N. **Lanthanide-Based Primary Luminescent Thermometers for Nanoparticle 3D Localization Using Hyperspectral Microscopy**. 2024. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2024.

SILVA, C. R.; MAEYER, J. R.; DAWSON, A.; ZHENG, Z. Adducts of lanthanide β -diketonates with 2, 4, 6-tri (2-pyridyl)-1, 3, 5-triazine: Synthesis, structural characterization, and photoluminescence studies. **Polyhedron**, v. 26, n. 6, p. 1229-1238, 2007.

SONGZHU, L.; XIANGTING, D.; JINXIAN, W.; GUIXIA, L.; WENSHEN, Y.; RUOKUN, J. Fabrication of Eu(III) complex doped nanofibrous membranes and their oxygen-sensing properties. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 77, n. 4, p. 885–889, 2010.

SOUZA, J. I. R. **Modelagem Computacional de Complexos Luminescentes com Íons Lantanídeos e Beta-dicetonatos**. 2018. Dissertação (Mestrado em Ciência de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2018.

SOUZA, K. M.; SILVA, R. N.; SILVA, J. A.; BRITES, C. D.; FRANCIS, B.; FERREIRA, R. A.; LONGO, R. L. Novel and High-Sensitive Primary and Self-Referencing Thermometers Based on the Excitation Spectra of Lanthanide Ions. **Advanced Optical Materials**, v. 10, n. 19, p. 2200770, 2022.

SCHUTTE, E.; WEAKLEY, T. J. R.; TYLER, David R. Radical Cage Effects in the Photochemical Degradation of Polymers: Effect of Radical Size and Mass on the Cage Recombination Efficiency of Radical Cage Pairs Generated Photochemically from the $(CpCH_2CH_2N(CH_3)_C(O)(CH_2)_nCH_3)_2Mo_2(CO)_6$ ($n=3, 8, 18$) Complexes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 34, p. 10319-10326, 2003.

SLATER, J. C. Atomic shielding constants. **Physical review**, v. 36, n. 1, p. 57, 1930.

STEWART, J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods VI: More modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters. **Journal of Molecular Modeling**, v. 19, n. 1, p. 1–32, 2013.

SUN, D.; CAO, R.; LIANG, Y.; SHI, Q.; HONG, M. Syntheses, crystal structures and properties of two novel lanthanide–carboxylate polymeric complexes. **J. Chem. Soc., Dalton Trans.**, p. 1847, 2002.

SU, X. C.; LIANG, H.; LOSCHA, K. V.; OTTING, G. $[Ln(DPA)_3]^{3-}$ is a convenient paramagnetic shift reagent for protein NMR studies. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 30, p. 10352-10353, 2009.

SUTA, M.; MEIJERINK, A. A theoretical framework for ratiometric single ion luminescent thermometers—thermodynamic and kinetic guidelines for optimized performance. **Advanced Theory and Simulations**, v. 3, n. 12, p. 2000176, 2020.

TANIMOTO, R.; HIRAIWA, T.; NAKAI, Y.; SHINDO, Y.; OKA, K.; HIROI, N.; FUNAHASHI, A. Detection of temperature difference in neuronal cells. **Scientific reports**, v. 6, n. 1, p. 22071, 2016.

TERNOVAYA, T. V.; KOZLOV, Yu M.; SMIRNOVA, T. I. Rare earth polydentate complexes. **Zh. Obshch. Khim. (USSR)**, v. 56, n. 7, 1986.

WANG, K. Z. β -Diketonate. In: HUANG, C. (ed.). **The Rare Earth Elements: Fundamentals and applications**. 1. ed. Pequim: John wiley & sons, 2010. p. 41-85.

WATSON, W. H.; WILLIAMS, R. J.; STEMPLE, N. R. The crystal structure of tris(acetylacetonato)(1,10-phenanthroline) europium(III). **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 34, n. 2, p. 501–508, 1972.

WERTS, M. H.V.; JUKES, R. T.F.; VERHOEVEN, J. W. The emission spectrum and the radiative lifetime of Eu³⁺ in luminescent lanthanide complexes. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 4, n. 9, p. 1542-1548, 2002.

WYBOURNE, B. G. **Spectroscopic Properties of Rare Earths**. New York: Wiley Interscience, 1965.

XIA, Z.; WEI, Q., YANG, Q.; QIAO, C.; CHEN, S.; XIE, G.; GAO, S. Lanthanide coordination compounds with 1H-benzimidazole-2-carboxylic acid: syntheses, structures and spectroscopic properties. **CrystEngComm**, v. 15, n. 1, p. 86-99, 2013.

XIMENDES, E. C.; SANTOS, W. Q.; ROCHA, U.; KAGOLA, U. K.; SANZ-RODRÍGUEZ, F.; FERNANDEZ, N.; JACINTO, C. Unveiling in vivo subcutaneous thermal dynamics by infrared luminescent nanothermometers. **Nano letters**, v. 16, n. 3, p. 1695-1703, 2016.

XU, Q.; LI, L.; LIU, X.; XU, R. Incorporation of rare-earth complex Eu(TTA)₄C₅H₅NC₁₆H₃₃ into surface-modified S-MCM-41 and its photophysical properties. **Chemistry of Materials**, v. 14, n. 2, p. 549–555, 2002.

YAGI, H., LOSCHA, K. V., SU, X. C., STANTON-COOK, M., HUBER, T., OTTING, G. Tunable paramagnetic relaxation enhancements by [Gd (DPA)₃]³⁻ for protein structure analysis. **Journal of biomolecular NMR**, v. 47, p. 143-153, 2010.

YOUNG, D. C. **Computational chemistry**: A practical guide for applying techniques to real world problems. Weinheim: John Wiley & Sons, 2001.

Yu, D.; Li, H.; Zhang, D.; Zhang, Q.; Meijerink, A.; Suta, M. One ion to catch them all: Targeted high-precision Boltzmann thermometry over a wide temperature range with Gd³⁺. **Light: Science & Applications**, v. 10, n. 1, p. 236, 2021.

ZANELLA, S.; Aragon-Alberti, M.; Brite, C. D.; Salles, F.; Carlos, L. D.; Long, J. Luminescent Single-Molecule Magnets as Dual Magneto-Optical Molecular Thermometers. **Angewandte Chemie**, v. 135, n. 35, p. e202306970, 2023.

ZAPOLOTSKY, E. N.; BABAIOV, S. P. Conformational Dynamics and Thermosensory Properties of $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{EDTA})]^-$ (Ln = Pr, Eu, Tb, Ho, Er, Tm) Complexes in Aqueous Solutions according to NMR Data. **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, v. 67, n. 11, p. 1831-1837, 2022.

ZENER, C. Analytic atomic wave functions. **Physical Review**, v. 36, n. 1, p. 51, 1930.

ZHENG, W.; LI, S.-J.; LI, C.-H.; ZHENG, Y.-X.; YOU, X.-Z. Dramatic Improvement in Photostability of Luminescent Eu(III) Complexes with Tetraphenylimidodiphosphinate Ligand. **J. Lumin.**, v. 146, p. 544–549, 2014.

APÊNDICE A – PUBLICAÇÃO

Journal of Luminescence 286 (2025) 121436



Expanding the primary thermometry based on the excitation spectra to aqueous solutions with Eu(III) complexes and multiple linear regression

Sarah E.P. da Silva ^{a,b}, Jéssika C. de Lima ^a, Leonis L. da Luz ^{a,c}, Juliana A.B. da Silva ^{b,c,*},
Ivani Malvestiti ^a, Ricardo L. Longo ^{a,**}

^a Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, 50740-540, Brazil

^b Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, 50740-540, Brazil

^c Núcleo Interdisciplinar de Ciências Exatas e da Natureza, CAA, Universidade Federal de Pernambuco, Nova Caruaru, Caruaru, PE, 55.014-900, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:
Luminescence thermometry
Primary thermometers
Eu(III) spectra
Self-referencing

ABSTRACT

The complexes of Eu(III) with EDTA (ethylenediaminetetraacetic acid), Eu-EDTA, and with DPA (dipicolinic acid), Eu-DPA, were successfully employed in predicting the temperature of aqueous solutions within 15–65 °C. Primary-T thermometers based on the excitation spectra of Eu(III) were developed and validated. These thermometers have an exponential-type thermometric equation derived from the rate equations, with predictable thermal sensitivity and some are self-referencing. The Eu-DPA thermometers display remarkable accuracy (MSD: –0.04 %, MUD: 0.08 %) and predictable thermal sensitivities ranging from ca. 1–1.8 % K^{–1}. The Eu-EDTA thermometers were less accurate (MSD: 0.1 %, MSU: 0.6 %) due to their lower emission intensities caused by the coordinated water molecules. The multilinear regression (MLR) approach provided nine thermometers with improved accuracies (MSD: –0.01–0.0003 % and MUD: 0.06–0.08 % for Eu-DPA), particularly for the Eu-EDTA system (MSD: 0.001–0.003 % and MSU: 0.21–0.35 %), as well as a remarkable increase of five to sixfold in the thermal sensitivities (–3.2–8.2 % K^{–1}). These results and findings are very encouraging for further developments of excitation thermometry, particularly, for simulated and real biological media.

1. Introduction

Temperature is a fundamental quantity inherent to all systems that affects chemical, physical, and biological processes by quantifying the amount of thermal energy [1,2]. At the micro- and nanometer scales, the temperature can be particularly relevant, so accurate and non-invasive

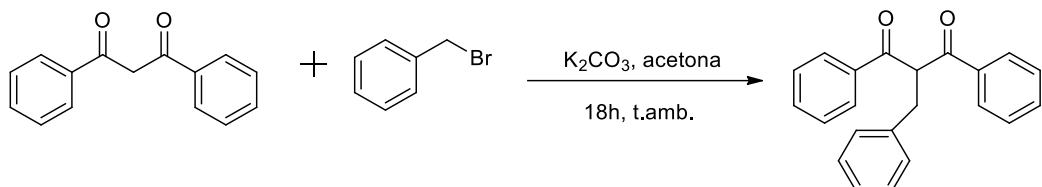
the ultraviolet to the near infrared) [12–15], these ions are being employed in remote sensing via ratiometric luminescence thermometry [2,10,11,16]. In fact, ratiometric approaches for thermometry are widely employed because of their precision, ease to use and to setup, and high relative sensitivity. However, these developments are overwhelmingly of secondary thermometers, which need to be calibrated for

APÊNDICE B – Sínteses e Análises Fotofísicas dos ligantes para estudo da Fotoestabilidade

5.5.5 Síntese e caracterização parcial do ligante 2-benzil-1,3-difenilpropano-1,3-diona

A reação de obtenção do ligante 2-benzil-1,3-difenilpropano-1,3-diona foi realizada em uma única etapa, segundo procedimento descrito na literatura, via monoalquilação do dibenzoilmetano usando brometo de benzila na presença de carbonato de potássio (K_2CO_3) em acetona, conforme mostra a figura 5.25.

Figura 5.25: Esquema da síntese do ligante 2-benzil-1,3-difenilpropano-1,3-diona

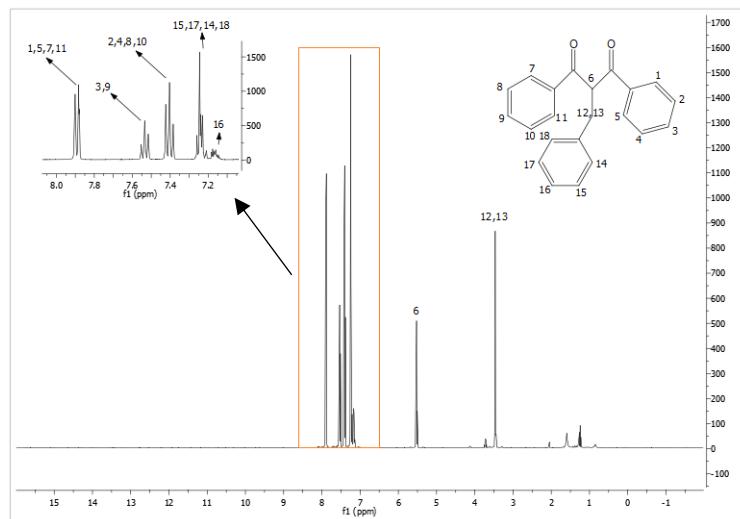


Fonte: O autor

A metodologia utilizada nesta síntese proporcionou um bom rendimento do produto formado (83%), sendo a formação deste ligante caracterizada por meio da técnica de RMN de 1H e ^{13}C . Os espectros obtidos estão condizentes com os descritos na literatura (Noji, Konno e Ishii, 2007; Nogueira et al., 2003), sendo observado e atribuído através do programa Mestre Nova e dados da literatura, um tripleno em 5,53ppm, no espectro de RMN de 1H (Figura 5.26), e um outro sinal em δ 3,47ppm, referente aos átomos de hidrogênio do grupo benzil.

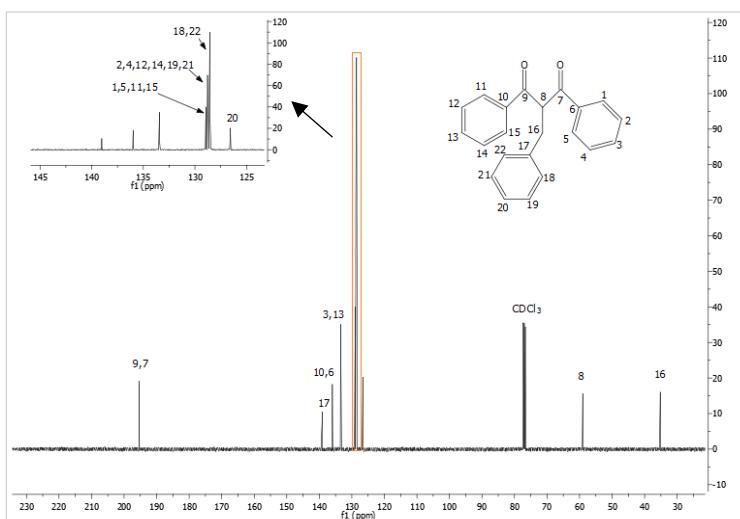
No espectro de RMN de ^{13}C (Figura 5.27) foram observados os valores dos deslocamentos químicos referentes aos átomos de carbono CH (carbono α), em torno de δ 59,0ppm e CH_2 (substituinte benzil) em torno de δ 35,2ppm.

Figura 5.26: Espectro de RMN de 1H do ligante 2-benzil-1,3-difenilpropano-1,3-diona.



Fonte: O autor

Figura 5.27: Espectro de RMN de ^{13}C do ligante 2-benzil-1,3-difenilpropano-1,3-diona.



Fonte: O autor

5.5.6 Síntese e luminescência do composto de coordenação com a 2-benzil-1,3-difenilpropano-1,3-diona por via mecanoquímica

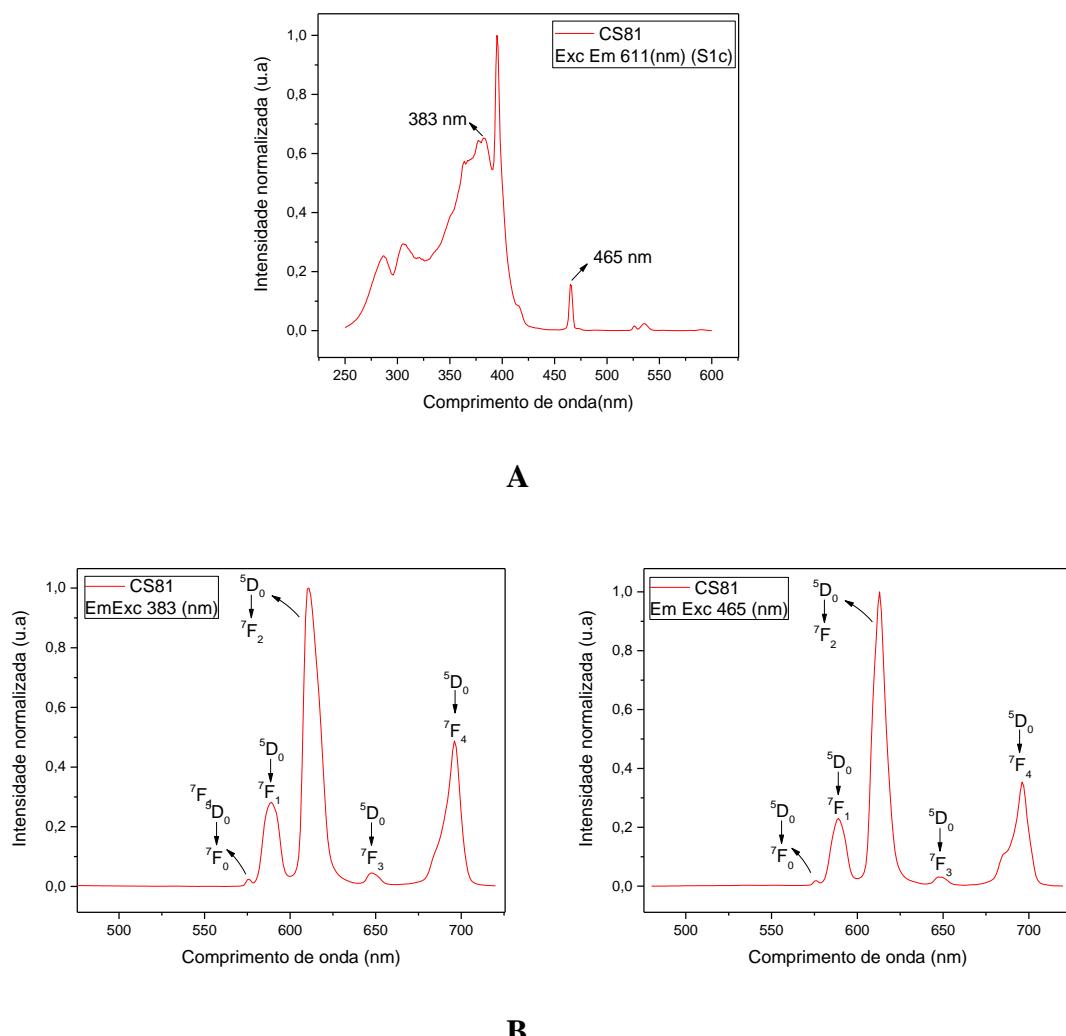
A síntese do composto de coordenação com o íon európio e a 2-benzil-1,3-difenilpropano-1,3-diona foi realizada via mecanoquímica. Uma reação mecanoquímica está associada à indução da reação pela energia mecânica causa pela colisão da esfera com as paredes. Tal reação permite uma metodologia de síntese mais verde devido à

ausência ou redução significativa do uso de solventes bem como do tempo reacional (DO; FRIŠČIĆ, 2017, p. 1; IUPAC, 2019, p. 1).

A reação mecanoquímica para síntese do composto de coordenação envolveu duas etapas. A primeira consistiu na abstração do próton da 2-benzil-1,3-difenilpropano-1,3-diona com hidróxido de sódio e 20 μ L de etanol por moagem em um jarro de Teflon durante 30 minutos em uma frequência de 25 Hz. Posteriormente, foi adicionado o cloreto de európio e a mistura reacional foi submetida à moagem por mais 30 minutos. Foi obtido um produto luminescente quando exposto sob irradiação de uma lâmpada UV.

O composto de coordenação, sem nenhum tratamento, foi submetido a estudos de luminescência, sendo obtidos espectros de emissão e excitação (figuras 5.28A e 5.28B).

Figura 5.28: A) Espectro de excitação ($\lambda_{\text{em}} = 611$ nm) do complexo $[\text{Eu}(\text{bdd})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$. B) Espectros de emissão ($\lambda_{\text{exc}} = 383$ nm e $\lambda_{\text{exc}} = 465$ nm) do complexo $[\text{Eu}(\text{bdd})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.



Fonte: Dados da pesquisa

A partir do espectro de excitação obtido, é possível observar a presença de um pico em torno de 383 nm, referente à banda do ligante. Ainda, através de excitação diretamente no ligante (383 nm) e íon (465 nm), foram obtidos os espectros de emissão, sendo possível a observação de transições características do íon Eu^{3+} , a saber, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0,1,2,4$).

Bandas de emissão em 577 e 650 nm atribuídas às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ são muito fracas, pois são proibidas por dipolo magnético e elétrico. Entretanto, devido à mistura de estados com diferentes J , causada pela perturbação do campo cristalino ou pela mistura de estados de transferência de carga com mais baixa energia nas funções de onda da configuração 4f^6 , tais bandas podem ser observadas por conta do relaxamento da regra de seleção, e, portanto, essas transições frequentemente aparecem como bandas fracas em espectros de emissão de compostos contendo íons Eu^{3+} . No entanto, a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ pode ser mais intensa na presença de β -dicetonatos no sítio de simetria C_3 . Outra característica dessa transição está associada ao ambiente químico com simetria C_{nv} , C_n ou C_s no qual o íon Eu^{3+} se encontra. Além disso, essa transição é bastante utilizada para se determinar a presença de espécies diferentes de Eu^{3+} , uma vez que os níveis $^5\text{D}_0$ e $^7\text{F}_0$ não são degenerados (BINNEMANS, 2015, p. 8-10). Contudo, vale ressaltar que o número de bandas associados à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ pode não refletir o número de sítios Eu^{3+} distintos em uma estrutura cristalina, uma vez que podem existir transições que não são observadas, pois podem estar associadas aos sítios de Eu^{3+} que possuem simetrias diferente de C_{nv} , C_n ou C_s (BINNEMANS, 2015, p. 8-10).

A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, permitida pelo mecanismo de dipolo magnético, também pode indicar a presença de diferentes sítios não equivalentes se o espectro apresentar mais linhas do que o esperado (3 linhas para o íon em centros de baixa simetria) para o íon Eu^{3+} em determinado centro de simetria (BINNEMANS, 2015). No entanto, nota-se apenas um pico na região espectroscópica, um pouco alargado.

É perceptível também a presença da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (em torno de 615 nm), que é uma transição por dipolo elétrico forçado, sendo sua intensidade de emissão altamente dependente da simetria do íon Eu^{3+} e da natureza dos seus ligantes e é proporcional ao parâmetro de intensidade Ω_2 de Judd-Ofelt (BINNEMANS, 2015, p. 1-12). Essa transição indica um ambiente químico altamente polarizável ao redor do íon Eu^{3+} , sendo responsável pela emissão da cor vermelha observada para esse complexo sob irradiação UV.

A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ é permitida pelas regras de seleção da teoria de Judd-Ofelt. Ela pode ser observada em torno de 700 nm. No entanto, devido à transição ocorrer em uma região espectral de baixa sensibilidade dos detectores, pode apresentar intensidades muito baixas ou muito elevadas erroneamente, sendo necessárias correções no espectro de luminescência. No entanto, observa-se uma intensidade alta, embora ainda menor do que a da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, que pode ser atribuído à grande polarizabilidade do ligante bdd (volumoso), assim como à ampla diversidade do tipo de ligante: bdd versus H₂O.

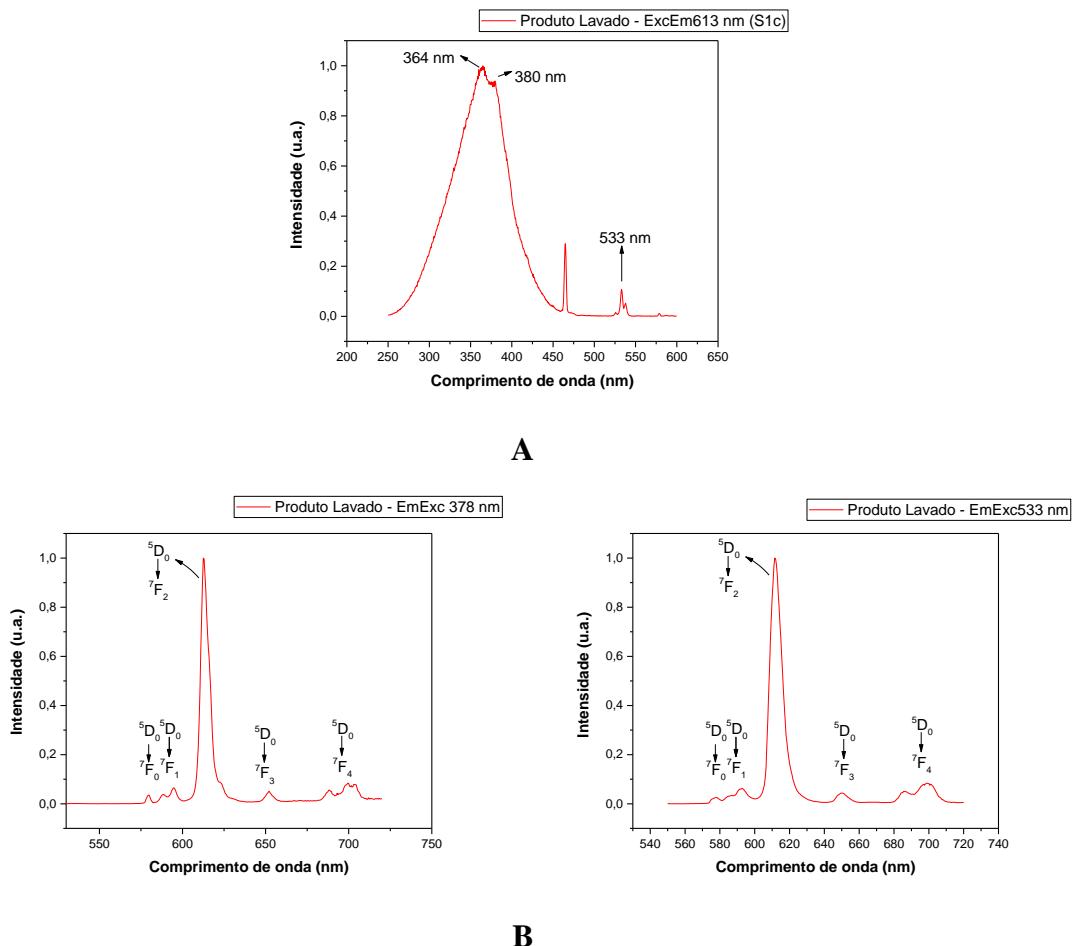
Outra observação referente à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ é que, ao comparar os perfis espectrais, excitando no ligante e no íon, havia indícios de pequena diferença entre estes, sendo necessário o cálculo da razão entre a intensidade de emissão das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ com relação a da banda $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$. A intensidade integrada da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ é normalmente utilizada como padrão interno, por ser aproximadamente independente da vizinhança do íon Eu³⁺. Assim, tal razão pode fornecer informações sobre o sítio onde o íon Eu³⁺ está localizado e a influência da simetria do campo ligante sobre este íon. A razão obtida entre as intensidades $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, $r = I(^7F_2)/I(^7F_1) = I_{02}/I_{01} = 3,68$, quando excitado no ligante (383 nm), é distinto do valor obtido ($r = 4,15$) quando excitado no íon (465 nm), indicando que o íon Eu³⁺ encontra-se em um ambiente químico diferente. Ainda, os valores obtidos dão indícios de ambientes com simetrias distintas sendo encontrado um ambiente com menor simetria quando excitado em 465 nm, devido ao maior valor desta razão, enquanto um provável ambiente com maior simetria é encontrado quando excitado em 383 nm, pois apresenta menor valor da razão. Para a razão entre as intensidades $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, $r = I_{04}/I_{01}$, não houve mudanças significativas, a saber, ($r = 1,76$) excitando no ligante e ($r = 1,71$) excitando no íon.

5.5.7 Síntese e caracterização preliminar do composto de coordenação com a 1-fenil-1,3-butanodiona sob refluxo e temperatura ambiente

O composto de coordenação com o íon európio e a 1-fenil-1,3-butanodiona foi sintetizado utilizando NaOH e metanol com tempo reacional de 24 horas, a saber, sob refluxo, por 4 horas, e em agitação, durante 20 horas. Após tempo reacional e remoção do solvente, houve a formação de um produto luminescente, quando exposto à irradiação de uma lâmpada UV. Foram realizadas tentativas de recristalização em diferentes solventes tais como acetona, metanol e água, porém, não bem-sucedidas.

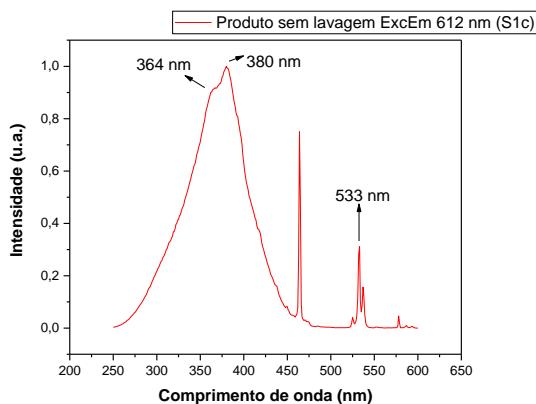
As propriedades fotoluminescentes dos compostos foram investigadas a partir dos espectros de excitação e emissão do produto obtido após lavagem com água (Figura 5.29) e sem lavagem (Figura 5.30), a fim de verificar se haveria alguma mudança nos espectros obtidos.

Figura 5.29: A) Espectro de excitação ($\lambda_{\text{em}} = 613 \text{ nm}$) do complexo $[\text{Eu}(\text{fb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ – (produto lavado). B) Espectros de emissão ($\lambda_{\text{exc}} = 378 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{exc}} = 533 \text{ nm}$) do complexo $[\text{Eu}(\text{fb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (produto lavado).

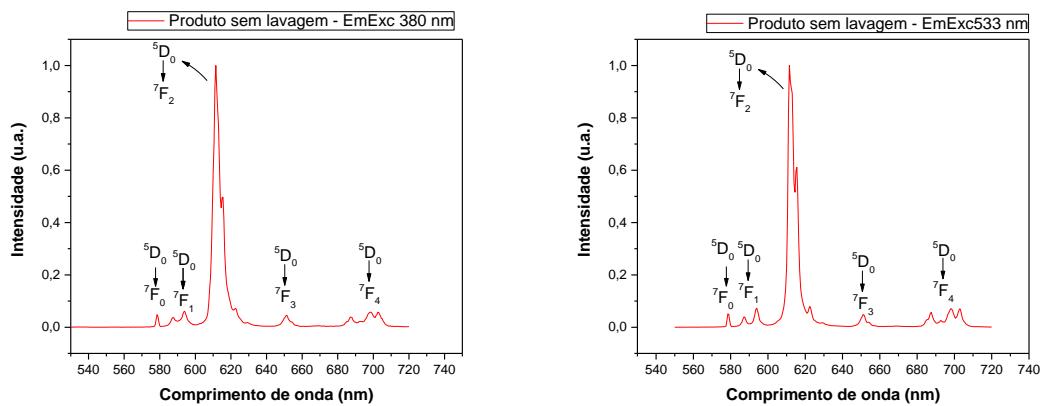


Fonte: Dados da pesquisa

Figura 5.30: A) Espectro de excitação ($\lambda_{\text{em}} = 612 \text{ nm}$) do complexo $[\text{Eu}(\text{fb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ – (produto sem lavagem). B) Espectros de emissão ($\lambda_{\text{exc}} = 380 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{exc}} = 533 \text{ nm}$) do complexo $[\text{Eu}(\text{fb})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (produto sem lavagem).



A



B

Fonte: Dados da pesquisa

Ao comparar os espectros de excitação em ambas as amostras, amostra lavada e amostra não lavada, é perceptível que os perfis espectrais apresentam duas bandas centradas em torno de 380 nm e 364 nm, referentes à banda do ligante, e em 533 nm, referente ao íon. Vale ressaltar que, embora haja a presença dos mesmos picos, existe uma pequena diferença com relação à intensidade dos picos em torno de 380 nm, 464 nm e 533 nm, sendo o pico do produto sem lavagem mais proeminente.

Através da razão de área referente às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ com relação a da banda $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, nos espectros de emissão para o produto sem lavagem, excitando no ligante (380 nm) e no íon (533 nm), é visto que provavelmente o íon Eu^{3+} se encontra em ambientes químicos diferentes, devido à razão obtida entre as intensidades

$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ($r = I_{02}/I_{01}$) e $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ($r = I_{04}/I_{01}$), excitando no ligante ($I_{02}/I_{01} = 13,76$ e $I_{04}/I_{01} = 1,78$) diferir do valor obtido quando excitado no íon ($I_{02}/I_{01} = 14,80$ e $I_{04}/I_{01} = 2,20$). Outra informação obtida através dos valores das razões, é que, quando a excitação ocorre em 380 nm, existe um ambiente com maior simetria associada ao menor valor da razão obtida quando comparado excitando em 533 nm, cuja contribuição é atribuída à íons Eu^{3+} em ambiente de menor simetria.

Diferentemente do obtido com os espectros sem lavagem, a razão para as intensidades $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ($r = I_{02}/I_{01}$) e $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ($r = I_{04}/I_{01}$) para o produto com lavagem, mostrou-se não haver diferenças significativas tanto através da excitação no ligante, 383 nm, ($I_{02}/I_{01} = 13,08$ e $I_{04}/I_{01} = 2,66$) quanto no íon, 533 nm, ($I_{02}/I_{01} = 13,56$ e $I_{04}/I_{01} = 2,29$) sendo, portanto, um indício que após lavagem o íon Eu^{3+} encontram-se em um mesmo ambiente químico.