



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"

RODOLPHO ALESSANDRO NESTA SILVA

**“Versatilidade de complexos [Eu(tta)₃(phen-derivado):
avaliação da aplicabilidade em Nanotermometria,
Concentradores Solares Luminescentes e Sensoriamento de
Oxigênio Singlete em meio biológico”**

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte
dos requisitos para obtenção do título de
Doutor em Química.

Orientadora:

Profa. Dra. Ana Maria Pires

Coorientadores:

Profa. Dra. Marian Rosaly Davolos

Dr. Albano Neto Carneiro Neto

Araraquara

2024

S586v

Silva, Rodolpho Alessandro Nesta

Versatilidade de complexos $[Eu(tta)_3(\text{phen-derivado})]$:
avaliação da aplicabilidade em nanotermometria,
concentradores solares luminescentes e sensoriamento de
oxigênio singleto em meio biológico / Rodolpho Alessandro
Nesta Silva – Araraquara: [s.n.], 2024
194 p.: il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Química

Orientador: Ana Maria Pires

Coorientador: Marian Rosaly Davolos

Coorientador: Albano Neto Carneiro Neto

1. Espectroscopia. 2. Luminescência. 3. Síntese orgânica.
4. Compostos de coordenação. 5. Terras raras. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de
Química, Araraquara. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada

Impacto potencial desta pesquisa

Esta pesquisa propõe a síntese e caracterização de sistemas luminescentes a base de íons lantanídeos aplicáveis em sensoriamento de espécies de interesse biológico, dispositivos nanotermométricos, e em concentradores solares. Assim, o estudo pode impactar diretamente a sociedade, principalmente nas áreas da saúde e geração e armazenamento de energias limpas e renováveis.

Potential Impact of this Research

This research proposes the synthesis and characterization of luminescent systems based on lanthanide ions applicable in sensing species of biological interest, nanothermometric devices, and in solar concentrators. Thus, the study can directly impact society, mainly in the areas of health and the generation and storage of clean and renewable energy.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: “Versatilidade de complexos [Eu(tta)₃ (Phen-derivado): avaliação da aplicabilidade em Nanotermometria, Concentradores Solares Luminescentes e Sensoriamento de Oxigênio Singlete em meio biológico”

AUTOR: RODOLPHO ALESSANDRO NESTA SILVA

ORIENTADORA: ANA MARIA PIRES

COORIENTADORA: MARIAN ROSALY DAVOLOS

COORIENTADOR: ALBANO NETO CARNEIRO NETO

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em Química, pela Comissão Examinadora:

Documento assinado digitalmente
 **ANA MARIA PIRES**
Data: 01/05/2024 13:44:57-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. ANA MARIA PIRES (Participação Virtual)
Departamento de Química e Bioquímica / Faculdade de Ciências e Tecnologia - Unesp - Presidente Prudente

Profª. Drª. KARINA PASSALACQUA MORELLI FRIN (Participação Virtual)
Centro de Ciências Naturais e Humanas / Universidade Federal do ABC - São Paulo

Profa. Dra. RENATA DANIELLE ADATI (Participação Virtual)
Departamento Acadêmico de Química e Biologia / Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR - Curitiba

Prof. Dr. LUCAS CARVALHO VELOSO RODRIGUES (Participação Virtual)
Departamento de Química Fundamental / Universidade de São Paulo - USP - São Paulo

Prof. Dr. DOUGLAS FAZA FRANCO (Participação Virtual)
Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Araraquara, 29 de abril de 2024

DADOS CURRICULARES
RODOLPHO ALESSANDRO NESTA SILVA

• **FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO**

2020 – 2024 Doutorado em Química.

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho,
UNESP, São Paulo, Brasil.

Título: “Versatilidade de complexos $[Eu(tta)_3(\text{phen-derivado})]$: avaliação da aplicabilidade em Nanotermometria, Concentradores Solares Luminescentes e Sensoriamento de Oxigênio Singlete em meio biológico”.

Ano de obtenção: 2024.

Orientadora: Ana Maria Pires.

Coorientadores: Marian Rosaly Davolos, Albano Neto
Carneiro Neto

Bolsista do: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (Regular) e Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Doutorado sanduíche).

2018 – 2020 Mestrado em Química.

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho,
UNESP, São Paulo, Brasil.

Título: “Íons lantanóides(III) sensibilizados por éteres coroa como precursores de complexos luminescentes bimetálicos heteroléticos com metais do bloco d: síntese, caracterização e avaliação das propriedades ópticas”.

Ano de obtenção: 2019.

Orientadora: Ana Maria Pires.

Coorientadores: Sergio Antonio Marques de Lima; Marian Rosaly Davolos.

Bolsista da: Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo.

2013 – 2018 Graduação em Licenciatura em Química.

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho,
UNESP, São Paulo, Brasil.

Ano de obtenção: 2018.

2013 – 2014 Técnico em química.

Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial.

Ano de obtenção: 2014.

2011 – 2012 Técnico em eletroeletrônica

Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial.

Ano de obtenção: 2012.

• ATUAÇÃO PROFISSIONAL

1. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - UNESP

2014 - 2015 Vínculo: bolsista, Enquadramento funcional: Iniciação Científica, Carga horária: 20. Regime: Parcial.

2015 - 2017 Vínculo: bolsista (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo), Enquadramento funcional: Iniciação Científica, Carga horária: 20. Regime: Parcial.

2017 - 2018 Vínculo: bolsista, Enquadramento funcional: Iniciação Científica, Carga horária: 20. Regime: Parcial.

2022 – 2022: vínculo: bolsista. Enquadramento funcional: Professor substituto na disciplina “Laboratório de Química Geral”. Curso: Bacharelado em Química. Unidade: Instituto de química da Unesp – Araraquara/SP. Carga horária: 12. Regime: Parcial.

• PRODUÇÃO

Artigos completos publicados em periódicos

1. Silva, R. A. N., Borim, P., Fonseca, L. R., et al. (2017). Non-carbene Complex $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{azocane})]$ as Active Catalyst Precursor for ROMP and ATRP. *Cat. Lett.*, 147, 1144–1152. DOI: 10.1007/s10562-017-2003-y.
2. Cruz, T. R., Silva, R. A. N., Machado, A. E. H., Lima-Neto, B. S., Gois, B. E., & Carvalho Jr, V. P. (2019). New dmso–ruthenium catalysts bearing N-heterocyclic carbene ligands for the ring-opening metathesis of norbornene. *N. J. Chem.**, 43, 6220-6227. DOI: 10.1039/C9NJ00810A.
3. Silva, R. A. N., Lima, S. A. M., Maia, P. I. d. S., Davolos, M. R., & Pires, A. M. (2021). New crown-ether Dibenzo-18-crown-4 ligand via sequential one-pot reaction. *Res. in Chem.*, 3, 100221. DOI: 10.1016/j.rechem.2021.100221.
4. Silva, R. A. N., Menezes, J. D. C., Marineli, G. C., Cebim, M. A., Davolos, M. R., Lima, S. A. M., & Pires, A. M. (2024). $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen-derived})]$ complexes: Theoretical and empirical approaches enlightening their photophysical behavior. *J. Lumin.*, 120563. DOI: 10.1016/j.jlumin.2024.120563.

Textos em jornais de notícias/revistas

1. Silva, R. A. N.; Massabni, A. C. Rutênio: Descobrimento e Usos. *Química Viva (Crq-iv)*, 15 Set. 2019.

Trabalhos Publicados Em Anais De Eventos (Resumo)

1. SILVA, R. A. N.; DAVOLOS, M. R. ; LIMA, S. A. M. ; PIRES, A. M. . Influence of different E-diketone ancillary ligands on the luminescence of $[\text{Eu}(\text{E-dkt})_3(\text{aip})]$ type complexes. In: 45ª Reunião anual da SBQ, 2022, Maceió - AL. ANAIS da 45ª Reunião anual da SBQ. São Paulo: Editora SBQ, 2022. v. 1. p. 396-396.
2. Silva, R. A. N.; Davolos, M. R.; Lima, S. A. M.; Frin, K. P. M.; Pires, A. M. $[\text{Ln}(\text{18C6})(\text{bpy}/\text{bpm})]\text{Cl}_3$ And $[\text{Ln}(\text{18C6})(\mu\text{-bpm})\text{Ni}(\text{Dbm})_2]$ Complexes: Synthesis And Photoluminescent Study. 2019. (Apresentação De Trabalho/Congresso).

3. Silva, R. A. N.; Davolos, M. R.; Lima, S. A. M.; Frin, K. P. M.; Pires, A. M. Eu^{3+} As A Spectroscopic Probe To Monitor The Synthesis Of The Red Emitter Heterobimetallic $\text{Eu}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ Complex Containing Crown-Ether As Ligand. 2019. (Apresentação De Trabalho/Congresso).
4. Silva, R. A. N.; Lima, S. A. M.; Davolos, M. R.; Frin, K. P. M.; Pires, A. M. Synthesis And Spectroscopic Study Of Re-Eu β -Diketone Bimetallic Complex. 2018. (Apresentação De Trabalho/Congresso).
5. Silva, Rodolpho A. N.; Lima, S. A. M.; Pires, A. M.; Carvalho, V. P. J. Luminescent Study Of Novel Ru^{II} -Nhc-Dmso Complexes. 2017. (Apresentação De Trabalho/Congresso).
6. Silva, Rodolpho A. N.; Canisares, F. S. M.; Pires, A. M.; Frin, K. P. M.; Lima, S. A. M. Síntese E Caracterização Estrutural E Óptica Dos Complexos $[\text{Eu}(\text{Dbm})_3(\text{Bpy})]$ E $[\text{Eu}(\text{Dbm})_3(\text{Bpm})]$. 2017. (Apresentação De Trabalho/Congresso).
7. Silva, R. A. N.; Idehara, A.H.S.; Carvalho, V. P. J; Goi, B.E. Complexos De NHC-Ru-dmso Como Catalisadores Para Reações De Atrp De Metacrilato De Metila (Mma). 2016. (Apresentação De Trabalho/Congresso).
8. Silva, R. A. N.; Idehara, A.H.S.; Carvalho, V. P. J; Goi, B.E. Polimerização Radicalar Por Transferencia De Átomo (ATRP) De Metacrilato De Metila (MMA) Mediada Por $[\text{RuCl}_2(\text{Dmso})_2(\text{Sidip})]$. 2016. (Apresentação De Trabalho/Congresso).
9. Silva, R. A. N.; Fonseca, L. R.; Carvalho, V. P. J; Lima Neto, B. S. Estudo Catalítico Do Complexo $[\text{RuCl}_2(\text{Pph}_3)_2(\text{Azocano})]$ (1) Para Mediar A Atrp De Metacrilato De Metila. 2016. (Apresentação De Trabalho/Congresso).
10. Silva, R. A. N.; Fonseca, L. R.; Carvalho, V. P. J; Lima Neto, B. S. Investigação Da Atividade Catalítica De $[\text{RuCl}_2(\text{Pph}_3)_2(\text{Azocano})]$ (1) Como Catalisador Dual Para Mediar Reações De Atrp E Romp. 2015. (Apresentação De Trabalho/Congresso).

Organização de eventos, congressos, exposições e feiras

1. FUTAMI, A. M. ; GOMES, A. S. ; SPROCATI, B. ; GOIS, B. H. S. ; PEREIRA, C. F. ; MATSU, C. K. S. ; LOPES, F. S. ; PEREIRA, M. S. ; FURUZHIMA, M. ; VERGILIO, N. M. ; SILVA, R. A. N. ; SILVA, W. P. . VI Semana da Química de Presidente Prudente. 2017. (Outro).

Apresentação de trabalhos em congressos

1. SILVA, R. A. N.; MENEZES, J. D. C.; CEBIM, M. A.; DAVOLOS, M. R.; LIMA, S. A. M.; PIRES, A. M. [Eu(tta)₃(phen-derivative)] type complexes: influence of 1,10 - phenanthroline substituents on their optical properties. 2023. (Apresentação de Trabalho/Congresso).
2. Silva, R. A. N.; Menezes, J. D. C.; Marinelli, G. C.; Davolos, M. R.; Cebim, M. A.; Lima, S. A. M.; Pires, A. M. Photostability of [Eu(tta)₃(phen-derivative)] complexes: Theoretical and experimental studies. 2023. (Apresentação de Trabalho/Congresso).
3. Silva, R. A. N.; Menezes, J. D. C.; Marinelli, G. C.; Lima, S. A. M.; Cebim, M. A.; Davolos, M. R.; Pires, A. M. Synthesis and photostability study of unusual [Eu(b-dkt)₂(pib_4CH₃)₂] complexes. 2023. (Apresentação de Trabalho/Congresso).
4. Silva, R. A. N.; Davolos, M. R.; Lima, S. A. M.; Pires, A. M. Synthesis, characterization and photoluminescence study of potential singlet oxygen sensor [Eu(DBM)₃(aip)]. 2022. (Apresentação de Trabalho/Congresso).
5. Silva, R. A. N.; Davolos, M. R.; Lima, S. A. M.; Pires, A. M. Influence of different b-diketone ancillary ligands on the luminescence of [Eu(β-dkt)₃(aip)] type complexes. 2022. (Apresentação de Trabalho/Congresso).
6. Silva, R. A. N.; Lima, S. A. M.; Davolos, M. R.; Pires, A. M. Influence of the solvent on the preparation of DB18C4 crown ether. 2020. (Apresentação de Trabalho/Congresso).
7. Silva, R. A. N.; Davolos, M. R.; Lima, S. A. M.; Frin, K. P. M.; Pires, A. M. [Ln(18C6)(bpy/bpm)]Cl₃ and [Ln(18C6)(μ-bpm)Ni(dbm)₂] complexes: synthesis and photoluminescent study. 2019. (Apresentação de Trabalho/Congresso).
8. Silva, R. A. N.; Davolos, M. R.; Lima, S. A. M.; Frin, K. P. M.; Pires, A. M. Eu³⁺ as a spectroscopic probe to monitor the synthesis of the red emitter heterobimetallic Eu³⁺/Ni²⁺ complex containing crown-ether as ligand. 2019. (Apresentação de Trabalho/Congresso).
9. Silva, R. A. N.; Lima, S. A. M.; Davolos, M. R.; Frin, K. P. M.; Pires, A. M. Synthesis and spectroscopic study of Re-Eu b-diketone bimetallic complex. 2018. (Apresentação de Trabalho/Congresso).
10. Silva, Rodolpho A. N.; Canisares, F. S. M.; Pires, A. M.; Frin, K. P. M.; Lima, S. A. M. Síntese e caracterização estrutural e óptica dos complexos [Eu(dbm)₃(bpy)] e [Eu(dbm)₃(bpm)]. 2017. (Apresentação de Trabalho/Congresso).
11. Silva, Rodolpho A. N.; Lima, S. A. M.; Pires, A. M.; Carvalho, V. P. J. Luminescent study of novel RuII-NHC-dmso complexes. 2017. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

12. Silva, R. A. N.; Fonseca, L. R.; Carvalho, V. P. J.; Lima Neto, B. S. Estudo Catalítico Do Complexo $[\text{RuCl}_2(\text{Pph}_3)_2(\text{Azocano})]$ (1) Para Mediar A Atrp De Metacrilato De Metila. 2016. (Apresentação de Trabalho/Congresso).
13. Silva, R. A. N.; Idehara, A.H.S.; Carvalho, V. P. J; Goi, B.E. Complexos De Nhc-Ru-Dmso Como Catalisadores Para Reações De Atrp De Metacrilato De Metila (Mma). 2016. (Apresentação De Trabalho/Congresso).
14. Silva, R. A. N.; Idehara, A.H.S.; Carvalho, V. P. J; Goi, B.E. Polimerização Radicalar Por Transferencia De Átomo (ATRP) De Metacrilato De Metila (MMA) Mediada Por $[\text{RuCl}_2(\text{dmso})_2(\text{SiDip})]$. 2016. (Apresentação De Trabalho/Congresso).
15. Silva, R. A. N.; Fonseca, L. R.; Carvalho, V. P. J; Lima Neto, B. S. Investigação Da Atividade Catalítica De $[\text{RuCl}_2(\text{Pph}_3)_2(\text{Azocano})]$ (1) Como Catalisador Dual Para Mediar Reações De Atrp E Romp. 2015. (Apresentação De Trabalho/Congresso).

Participação em eventos científicos

1. 11th International Conference on f elements ICFE-11. Photostability of $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen-derivative})]$ complexes: Theoretical and experimental studies. 2023. (Congresso).
2. 20th International Conference On Luminescence. Synthesis and photostability study of unusual $[\text{Eu}(\beta\text{-dkt})_2(\text{pib}_4\text{CH}_3)_2]$ complexes. 2023. (Congresso).
3. 45ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Influence of different β -diketone ancillary ligands on the luminescence of $[\text{Eu}(\beta\text{-dkt})_3(\text{aip})]$ type complexes. 2022. (Congresso).
4. SILQCOM 08. Synthesis, characterization and photoluminescence study of potential singlet oxygen sensor $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{aip})]$. 2022. (Simpósio).
5. Workshop De Comunicação E Escrita Científica - ACS Publications. 2021. (Seminário).
6. 43ª Reunião Anual Virtual da SBQ. Influence of the solvent on the preparation of DB18C4 crown ether. 2020. (Congresso).
7. Advances in Nanomedicine: Theranostic Nanomaterials for Diagnosis and Therapy. 2020. (Seminário).
8. Ciclo de Palestras sobre Nanotecnologia aplicada à Saúde, realizado pelo Programa de Pós-graduação em Reabilitação Oral da Faculdade de Odontologia de Araraquara, UNESP. 2020. (Seminário).

9. Desembarçando a nanotecnologia: quando a química passa a fazer sentido. 2020. (Seminário).
10. Mesa Redonda: Egressos Do Curso De Química Da Fct/Unesp. 2020. (Encontro).
11. Molecular probes and gated materials for biomedical applications. 2020. (Seminário).
12. Nanotecnologia Aplicada no Tratamento de Câncer. 2020. (Seminário).
13. Nanotecnologia e Fotoprocesso aplicados ao tratamento de doenças neurodegenerativas e câncer. 2020. (Seminário).
14. Sistemas líquido-cristalinos para a liberação controlada de fármacos. 2020. (Seminário).
15. Soluções fotônicas para edifícios de balanço energético nulo. 2020. (Seminário).
16. 42^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. [Ln(18C6)(bpy/bpm)]Cl₃ and [Ln(18C6)(μ-bpm)Ni(dbm)₂] complexes: synthesis and photoluminescent study.. 2019. (Congresso).
17. 42^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. [Ln(18C6)(bpy/bpm)]Cl₃ and [Ln(18C6)(μ-bpm)Ni(dbm)₂] complexes: synthesis and photoluminescent study.. 2019. (Congresso).
18. XIX Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry/VI Latin American Meeting on Biological Inorganic Chemistry/VIII Brazilian Meeting on Rare Earths. Synthesis and spectroscopic study of Re-Eu b-diketone bimetallic complex. 2018. (Congresso).
19. XIX Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry/VI Latin American Meeting on Biological Inorganic Chemistry/VIII Brazilian Meeting on Rare Earths. Synthesis and spectroscopic study of Re-Eu b-diketone bimetallic complex. 2018. (Congresso).
20. 18th International Conference on Luminescence. Luminescent study of novel RuII-NHC-dmso complexes. 2017. (Congresso).
21. VI Semana da Química de Presidente Prudente. Comissão organizadora da VI Semana da Química de Presidente Prudente. 2017. (Outra).
22. XXIX Congresso de Iniciação Científica da UNESP. Síntese e caracterização estrutural e óptica dos complexos [Eu(dbm)₃(bpy)] e [Eu(dbm)₃(bpm)]. 2017. (Congresso).
23. XII Encontro Regional De Catálise. Complexos De Nhc-Ru-Dmso Como Catalisadores Para Reações De Atrp De Metacrilato De Metila (Mma). 2016. (Encontro).

- 24.** XII Encontro Regional De Catálise. Estudo Catalítico Do Complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{Azocano})]$ (1) Para Mediar A Atrp De Metacrilato De Metila. 2016. (Encontro).
- 25.** XXVIII Congresso De Iniciação Científica. Polimerização Radicalar Por Transferencia De Átomo (Atrp) De Metacrilato De Metila (Mma) Mediada Por $[\text{RuCl}_2(\text{DmsO})_2(\text{Sidip})]$. 2016. (Congresso).
- 26.** 18º Congresso Brasileiro de Catálise. Investigação da atividade catalítica de $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{azocano})]$ (1) como catalisador dual para mediar reações de ATRP e ROMP. 2015. (Congresso).

Orientações e supervisões acadêmicas

1. Jean Dominique Cardoso Menezes - Desenvolvimento de complexos luminescentes de Eu^{3+} aplicáveis em sensoriamento de pH em ambientes intracelulares. 2021 (Em andamento) Universidade Estadual Paulista - Instituto de Química - Araraquara - UNESP, Brasil.
2. Gyovanna Craveiro Marinelli - Desenvolvimento de complexos luminescentes baseados em Eu^{3+} para aplicação em LEDs emissores de luz vermelha. 2022 (Finalizado) Universidade Estadual Paulista - Instituto de Química - Araraquara - UNESP, Brasil.
3. Guilherme Henriques dos Santos - Novos sensores de umidade a partir de solventes orgânicos baseados em complexos contendo Eu^{3+} como centros luminescentes. 2023 (Em andamento) Universidade Estadual Paulista - Instituto de Química - Araraquara - UNESP, Brasil.

Dedico essa tese a minha família
por todo o esforço e sacrifício
feitos nesses 29 anos de minha
existência. Amo vocês!

Agradecimentos

Agradeço primeiramente aos meus pais, Edvaldo e Fátima, por todo o carinho, auxílio e cuidado durante toda a minha vida. Agradeço também à minha irmã Érika e meu cunhado Caio, por serem os meus maiores exemplos acadêmicos, e mostrar que dá sim para chegar aonde a gente quer, mesmo com várias adversidades pelo caminho.

Agradeço também aos meus avós Paulo (*in memoriam*) e Madalena, por terem sido meus “pais” durante os meus primeiros 10 anos de vida, e terem me criado com todo o amor do mundo.

Agradeço a minha orientadora, Profa. Dra. Ana Maria Pires, minha mãe acadêmica, pela orientação, amizade, bons exemplos e por me mostrar que a generosidade é o melhor caminho para sermos boas pessoas, orientadores e amigos. Agradeço também às caronas, serviços de leva e traz entre Prudente e Araraquara, enfim, tudo que a senhora pôde fazer por mim. Se hoje sou doutor, a senhora tem culpa nisso rsrsrsrs

Agradeço a Profa. Dra. Marian Rosaly Davolos, por ser a minha avó acadêmica, me recebendo de braços abertos em seu laboratório por esses 4 anos consecutivos de doutoramento. Assim como a Profa Ana, a senhora me forneceu incontáveis exemplos de generosidade durante esse tempo, e serei sempre grato.

Agradeço ao Prof. Dr. Sergio Antonio Marques de Lima, meu pai acadêmico, por ter sido a primeira pessoa a me abrir as portas do LLuMeS, no final da minha graduação, sendo o meu primeiro orientador na área de luminescência, sendo tão generoso quanto as profas. Ana e Marian.

Agradeço ao Marcos Kobori, por ter me aberto as portas de sua casa tanto no mestrado quanto no doutorado, me hospedando de forma voluntária e sem nunca ter exigido nada em troca. Assim, como a Profa Ana, me dando várias caronas, levando e buscando coisas para mim entre Prudente e Araraquara etc. Muito obrigado pela sua amizade!

Agradeço aos meus amigos de Araraquara, Adriana, Ana (B. e loro), Bruno, Douglas, Fábio, Guilherme, Gyovanna, Edgar, Gabriela, Isabela,

Leonardos (granola e leléo), Marina, Rafaéis (Romano e meu bicho santista, vulgo “cartório”), Roberta, Gabriéis (Russel e pé de pano), Thales, Vinícius, João Pedro, Angélica Lucas e Alejandro pelos momentos de alegria, cervejas e de cacarejo. É triste partir, mas como disse a Rex (Giovanna) uma vez: “não é porque a gente vai embora que a gente deixa de ter os amigos que fez”. Minha estadia em Araraquara foi muito mais fácil com vocês, muito obrigado!

Agradeço aos meus amigos de Aveiro e Braga, Caio, Fernando, Davi, Jacopo, Julio, Justyna, Levent, Pedro, Luan, Albano, Eduarda, Yongwei, Julian, Gerardo, Leonardo, Ramon e Keli pelos 6 excelentes meses vividos ao lado de vocês, conhecendo novos lugares e vivendo momentos inesquecíveis. Meu mais sincero agradecimento.

Agradeço também Tarciana, Alex e ao doguinho caramelo Recife, por terem me acolhido em sua casa durante todo o tempo em que fiquei em Aveiro. Obrigado também pela amizade e simpatia que demonstraram comigo durante os 6 meses de estágio.

Aos profs. Drs. Luís António Ferreira Martins Dias Carlos, Maria Rute de Amorim e Sá Ferreira André, Carlos Brites, e novamente, ao Pesquisador Dr. Albano Neto Carneiro Neto (também na qualidade de meu coorientador), pela orientação, auxílio e paciência durante meu estágio em Aveiro. Agradeço novamente ao Fernando, pela enorme paciência e disponibilidade em me ajudar sempre que foi preciso.

Aos meus amigos do LLuMeS, de Presidente Prudente, que me acompanharam durante parte da minha graduação, mestrado e doutorado, pelos bons momentos de colaboração científica e amizade.

Aos meus amigos do LML, em Araraquara, Luis Felipe, Joana, Juliana, Prof Marco, Guilherme e Profa Beth pelos bons momentos vividos com vocês.

Aos técnicos Nivaldo, Lidianne e Uenifer, da central de RMN do IQ, por toda a ajuda e pela amizade adquirida durante esses anos. Inclusive, pela oportunidade de poder operar o 600 MHz, pelo menos uma vez rsrsrss.

Aos Profs. Drs. Karina, Passalacqua Morelli Frin, Renata Danielle Adati, Lucas Carvalho Veloso Rodrigues e Douglas Faza Franco, pela disponibilidade e prontidão em participarem da avaliação desse trabalho de doutorado.

A todos que porventura não tenham sido citados aqui, vocês também foram importantes em todos esses momentos, me desculpem a ausência nominal. E também a vocês, os meus mais sinceros agradecimentos.

Por fim, agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq, 141081/2020-1) pela bolsa concedida. Ainda, o presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

“Se você vier me perguntar por onde andei

No tempo em que você sonhava

De olhos abertos lhe direi

Amigo, eu me desesperava”

Belchior – A Palo Seco.

RESUMO

Este estudo descreve a síntese e caracterização de novos complexos luminescentes baseados na combinação do íon Eu^{3+} com os ligantes tta (2-tenoiltrifluoroacetona, desprotonado) e derivados da 1,10 – fenantrolina, denominados pib, pib_4CH₃, pib_4F, pin_2OH e aip. Estes foram estrategicamente planejados para absorverem mais eficientemente radiação UV, através do aumento do sistema π estendido das moléculas, favorecendo processos de transferência de energia ligante-metal. Os complexos produzidos utilizando tta e os ligantes sintetizados, através de uma reação “one-pot”, foram testados nas áreas de termometria e concentradores solares luminescentes, e quanto à sua toxicidade em meio celular visando futuro uso em sensoriamento de oxigênio singleto em meio biológico. A partir das caracterizações via FTIR, UV-vis, espectrometria de massas e análise elementar, e também de abordagem utilizando cálculos computacionais, foi possível sugerir a produção com sucesso dos compostos idealizados na estequiometria $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{X})]$, onde X = pib, pib_4CH₃, pib_4F, pin_2OH, ou aip. Considerando-se a termometria luminescente, os complexos foram avaliados antes e após serem suportados em filme de SiCO (*Silicon Castor-Oil*) numa concentração de 0,25% de complexo. Dentre todos os sistemas, destacou-se o filme contendo o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{pib})]$, com máxima sensibilidade térmica relativa de 1,8% K⁻¹ a 270 K, e mínima incerteza da temperatura de 5 K. Já em concentradores solares luminescentes, o mesmo complexo, agora em matriz de PMMA (Polimetilmetacrilato), exibiu os maiores valores de eficiência óptica e de eficiência de conversão de energia de 0,52% e de 3,6 10⁻⁴%, respectivamente, dentre os sistemas investigados. Ao variar-se a matriz polimérica, no caso PVP (polivinilpirrolidona) e o próprio SiCO, seus filmes luminescentes mantiveram desempenho similar, confirmando sua potencialidade neste tipo de aplicação. Quanto aos testes biológicos, os complexos apresentaram toxicidade celular relativamente elevada, tanto em linhagens saudáveis quanto tumorais, o que os direciona para estudos *in vitro*, e não *in vivo*. Baseado em cálculos computacionais, foi possível sustentar a viabilidade de aplicação como sensores de oxigênio singleto, considerando o modelo de supressão de Stern-Volmer como o mais provável para atuar nesses casos. Fica plenamente evidenciada, portanto, a versatilidade que os complexos estudados nessa tese exibem em termos das várias potenciais aplicações.

ABSTRACT

This study describes the synthesis and characterization of new luminescent complexes based on the combination of the Eu^{3+} ion with the ligands tta (2-thenoyltrifluoroacetone, deprotonated) and 1,10 – phenanthroline derivatives, called pib, pib_4CH₃, pib_4F, pin_2OH and aip. These were strategically designed to absorb UV radiation more efficiently, by increasing the extended π -system of the molecules, favoring ligand-metal energy transfer processes. The complexes produced using tta and the ligands synthesized, through a “one-pot” reaction, were tested in the areas of thermometry and luminescent solar concentrators, and for their toxicity in cellular environments with a view to future use in singlet oxygen sensing in biological environments. Based on characterizations via FTIR, UV-vis, mass spectrometry and elemental analysis, and an approach using computational calculations, it was possible to suggest the successful production of compounds idealized in stoichiometry $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{X})]$, where X = pib, pib_4CH₃, pib_4F, pin_2OH or aip. Considering luminescent thermometry, the complexes were evaluated before and after being supported on a SiCO film (Silicon Castor-Oil) at a concentration of 0.25% of complex. Among all the systems, the film containing the $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{pib})]$ complex stood out, with maximum relative thermal sensitivity of 1.8% K⁻¹ at 270 K, and minimum temperature uncertainty of 5 K. In luminescent solar concentrators, the same complex, now in a PMMA (Polymethylmethacrylate) matrix, exhibited the highest optical efficiency and energy conversion efficiency values of 0.52% and 3.6 10⁻⁴%, respectively, among the systems investigated. By varying the polymer matrix, in this case PVP (polyvinylpyrrolidone) and SiCO itself, their luminescent films maintained similar performance, confirming their potential in this type of application. As for biological tests, the complexes showed relatively high cellular toxicity, both in healthy and tumor cell lines, which directs them to *in vitro* studies, and not *in vivo*. Based on computational calculations, it was possible to support the feasibility of application as singlet oxygen sensors, considering the Stern-Volmer suppression model as the most likely to act in these cases. Therefore, the versatility that the complexes studied in this thesis exhibit in terms of the various potential applications is fully evident.

Lista de Figuras

Figura 1: Mecanismos gerais de fotoluminescência. E_{ex} e E_{em} são as energias de excitação e emissão, respectivamente.	43
Figura 2: Processo de excitação, transferência para o íon lantanídeo e emissão de luz em uma luminóforo inorgânico.	47
Figura 3: Diagrama de Jablonski para um complexo de Eu^{3+} genérico.	50
Figura 4: Formas de variação da luminescência em função da temperatura.	68
Figura 5: Comparação entre os espectros de emissão solar ao nível do mar (cores do violeta ao bordô) e absorção de uma célula solar padrão de Si (branco pálido).	72
Figura 6: Representação esquemática de um concentrador solar luminescente.	73
Figura 7: Ângulos de incidência de luz e equação para a determinação do ângulo máximo de incidência de radiação.	74
Figura 8: Espectros de absorção na região do infravermelho do reagente phen-diona e dos ligantes sintetizados. Modo de aquisição: Reflectância Total Atenuada (ATR).	89
Figura 9: Ampliação da região entre 1000 cm^{-1} e 1800 cm^{-1} dos espectros de absorção obtidos do reagente 1,10-fenantrolina e dos ligantes sintetizados. Modo de aquisição: Reflectância Total Atenuada (ATR).	90
Figura 10: Espectros de absorção na região do UV-vis do reagente phen-diona, e dos ligantes sintetizados, em solução etanólica e concentração de aproximadamente $1 \cdot 10^{-5}\text{ mol L}^{-1}$	91
Figura 11: Espectros de massas do composto phen-diona e dos ligantes finais sintetizados em solução metanólica. Modo de aquisição dos dados: ESI-MS (+), infusão direta.	93
Figura 12: Espectros de ^1H RMN (300 Mhz) em dmso da molécula precursora phen-diona e dos ligantes finais sintetizados.	95

Figura 13: Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (padrão de comparação) e dos complexos finais. Modo de aquisição: Reflectância Total Atenuada (ATR). 98

Figura 14: Ampliação da região entre 400 e 600 cm^{-1} dos espectros no IV do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e dos complexos finais. Modo de aquisição: Reflectância Total Atenuada (ATR). 99

Figura 15: Espectros de absorção na região do UV-vis do complexo isoestrutural $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$ e dos complexos sintetizados a partir dos derivados da 1,10 - fenantrolina, em solução etanólica, e concentração aproximada de $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ 101

Figura 16: Espectros de massas dos complexos finais sintetizados, em solução metanólica. Modo de aquisição dos dados: ESI-MS (-), infusão direta. 105

Figura 17: Proposta de mecanismo de fragmentação e geração dos principais sinais de fragmentos observados nos espectros de massas dos complexos sintetizados. 107

Figura 18: Espectros de excitação no estado sólido do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e dos complexos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{X})]$ ($\text{X} = \text{pib}, \text{pib_4CH}_3, \text{pib_4F}, \text{pin_2OH}$ e aip). Emissão fixada em $\sim 614 \text{ nm}$ ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do íon Eu^{3+}) e a temperatura ambiente. Fendas: $E_m = 1,2 \text{ nm}$; $E_x = 1,0 \text{ nm}$ (Todos, exceto complexo com aip ($3,00 \text{ nm}$)). Tempos de integração: $0,1 \text{ ms}$ 108

Figura 19: Diagramas de coordenadas configuracionais representativos de transições eletrônicas em moléculas orgânicas e em íons lantanídeos. ... 109

Figura 20: Espectro de excitação a temperatura ambiente do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{aip})]$ em solução etanólica ($1 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$), com excitação em 612 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do íon Eu^{3+}). Medida realizada a temperatura ambiente. 110

Figura 21: Representação esquemática de interações π em complexo de Dy^{3+} análogo ao complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{aip})]$ 111

Figura 22: Estrutura simulada do dímero $([\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{aip})])_2$, com interação p. Cálculos utilizando wB97XD/MWB52/6311-G**. 111

Figura 23: Espectros de emissão no estado sólido do complexo “Eu(tta)₃(H₂O)₂] (laranja) e dos complexos [Eu(tta)₃(X)] (X = H₂O, pib, pib_4CH₃, pib_4F, pin_2OH e aip). Emissão fixada em ~325 nm (banda do ligante tta). Medidas realizadas a temperatura ambiente. Fendas: Ex = 1,0 nm; Em = 1,2 nm (todos, exceto o complexo com ligante aip (Ex = 2,0 nm; Em = 2,0 nm)) Tempos de integração = 0,1 ms. 112

Figura 24: Espectros de emissão no estado estacionário e resolvidos no tempo do complexo [Eu(tta)₃(aip)], no estado sólido. Atrasos de 0 ms, 0,01 ms e 0,1 ms. Medidas realizadas a temperatura ambiente. 113

Figura 25: Espectros de emissão não corrigidos no estado estacionário e resolvidos no tempo do complexo [Eu(tta)₃(aip)], em solução etanólica. Atrasos de 0 ms, 0,01 ms e 0,1 ms. Medidas realizadas a temperatura ambiente. 114

Figura 26: Variação do espectro de emissão do complexo [Eu(tta)₃(aip)] em função da quebra das interações do tipo empilhamento π 115

Figura 27: Curvas de decaimento de luminescência do complexo [Eu(tta)₃(H₂O)₂] e dos complexos [Eu(tta)₃(X)] (X = H₂O, pib, pib_4CH₃, pib_4F, pin_2OH e aip) Excitações fixadas no máximo do ligante tta (~325 nm) e emissões fixadas na transição ⁵D₀ → ⁷F₂ do íon Eu³⁺ (~614 nm). Medidas realizadas a temperatura ambiente. 116

Figura 28: Estruturas otimizadas, estados excitados singleto e tripleto, e parâmetro de ajuste QDC do complexo [Eu(tta)₃(H₂O)₂] e complexos [Eu(tta)₃(X)] (X = H₂O, pib, pib_4CH₃, pib_4F, pin_2OH e aip). utilizando modelo semiempírico SPARKLE/AM1. 121

Figura 29: Espectros de emissão dos complexos sintetizados em função da temperatura. A = [Eu(tta)₃(pib)]; B = [Eu(tta)₃(pib_4CH₃)]; C = [Eu(tta)₃(pib_4F)]; D = [Eu(tta)₃(pin_2OH)]. Excitação fixada no máximo de excitação do ligante tta (~325 nm). 126

Figura 30: Área total de emissão a partir do estado ⁵D₀, parâmetros termométricos (Δ), sensibilidade térmica relativa (S_r, % K⁻¹) e incertezas de temperatura (δT , K) para o complexo [Eu(tta)₃(pib)]. Excitação fixada no máximo de excitação do ligante tta (~325 nm). 128

Figura 31: Área total de emissão a partir do estado 5D_0 , parâmetros termométricos (Δ), sensibilidade térmica relativa (S_r , % K^{-1}) e incertezas de temperatura (δT , K) para o complexo $[Eu(tta)_3(pib_4CH_3)]$. Excitação fixada no máximo de excitação do ligante tta (~ 325 nm). 129

Figura 32: Área total de emissão a partir do estado 5D_0 , parâmetros termométricos (Δ), sensibilidade térmica relativa (S_r , % K^{-1}) e incertezas de temperatura (δT , K) para o complexo $[Eu(tta)_3(pib_4F)]$ 129

Figura 33: Área total de emissão a partir do estado 5D_0 , parâmetros termométricos (Δ), sensibilidade térmica relativa (S_r , % K^{-1}) e incertezas de temperatura (δT , K) para o complexo $[Eu(tta)_3(pin_2OH)]$ 130

Figura 34: Representação das gaussianas obtidas a partir da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ dos complexos contendo os ligantes pib, pib_4CH₃, pib_4F e pin_2OH, em função da temperatura de análise. Excitação fixada no máximo de excitação do ligante tta (~ 325 nm). 132

Figura 35: Dependência do baricentro da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ em função da temperatura para os complexos contendo os ligantes pib, pib_4CH₃, pib_4F e pin_2OH. Excitação fixada no máximo de excitação do ligante tta (~ 325 nm). 133

Figura 36: Espectros de emissão em função da temperatura para o complexo $[Eu(tta)_3(aip)]$. Excitação fixada no máximo de excitação do ligante tta (~ 325 nm). 134

Figura 37: Áreas totais de emissão do ligante (preto) e do estado 5D_0 (vermelho), parâmetros termométricos (Δ), sensibilidade térmica relativa (S_r , % K^{-1}) e incertezas de temperatura (δT , K) para o complexo $[Eu(tta)_3(aip)]$. Excitação fixada no máximo de excitação do ligante tta (~ 325 nm). 135

Figura 38: Espectros de emissão em função da temperatura para o sistema $[Eu(tta)_3(pib)] / SiCO$ (0,25 mm%). Excitação fixada em uma banda do ligante tta (254 nm). Inset: emissão do filme sob radiação de lâmpada UV 257 nm. 137

Figura 39: Áreas totais de emissão do ligante (preto) e da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do íon Eu^{3+} (vermelho), parâmetros termométricos (Δ), sensibilidade

térmica relativa (S_r , % K^{-1}) e incertezas de temperatura (δT , K) para o sistema SiCO[Eu(tta)₃(pib)]. Excitação fixada no máximo de excitação do ligante tta (~325 nm)..... 138

Figura 40: Espectros de absorção na região do infravermelho dos reagentes óleo de mamona e ICPTES, e do produto formado SiCO. 140

Figura 41: **A** = Espectros de absorção na região do infravermelho do complexo [Eu(tta)₃(pib)] puro, do filme de SiCO não incorporado e incorporado com 3,00%. **B** = Magnificação da região entre 400 cm^{-1} e 1800 cm^{-1} 141

Figura 42: **A** = Espectros de excitação e **B** = emissão normalizados dos filmes de SiCO contendo diferentes porcentagens de [Eu(tta)₃(pib)]. **A** = Emissão fixada em ≈ 614 nm. Excitação fixada no máximo de excitação do ligante tta (~325 nm)..... 143

Figura 43: **A** = Transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do íon Eu^{3+} em função da concentração de complexo [Eu(tta)₃(pib)] nos filmes de SiCO. **B** = Transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do íon Eu^{3+} do complexo [Eu(tta)₃(pib)] antes da inserção nos filmes de SiCO. Excitação fixada no máximo do ligante tta (~325 nm). 144

Figura 44: Curva linearizada de tempo de vida de decaimento de emissão para os filmes incorporados com o complexo [Eu(tta)₃(pib)]. $Ex \sim 325$ nm; $Em = 614$ nm; Medidas realizadas a temperatura ambiente; atraso inicial de 0,05 ms, faixa de 0,05 ms a 10 ms. 146

Figura 45: Espectros de emissão de filmes de SiCO, PMMA ou PVP, incorporados com complexos [Eu(tta)₃(X)] (X = pib, pib_4CH₃, pib_4F, pin_2OH, aip) 2,00%. Excitação fixada no máximo do ligante tta (~325 nm). Medidas realizadas a temperatura ambiente. Insert: Polímero de PVP contendo [Eu(tta)₃(pib)] em placa de silício..... 147

Figura 46: Espectros de transmissão dos filmes de SiCO, PMMA e PVP, incorporados com os complexos [Eu(tta)₃(X)] (X = pib, pib_4CH₃, pib_4F, pin_2OH, aip), em concentração de 2,00%..... 149

Figura 47: Curvas de fotoestabilidade dos filmes SiCO, PMMA e PVP contendo o complexo [Eu(tta)₃(pib)] 2,00%, sob exposição à radiação de simulador solar. 151

Figura 48: Curvas de estabilidade dos filmes de PMMA contendo os complexos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{X})]$ ($\text{X} = \text{pib}, \text{pib}_4\text{CH}_3, \text{pib}_4\text{F}$ e pin_2OH), sob exposição à radiação de simulador solar. 152

Figura 49: Setup utilizado para as medições da eficiência óptica e eficiência de conversão de energia dos filmes poliméricos produzidos. A = placa de silício contendo o polímero com complexo. B = Fonte de radiação proveniente do simulador solar. C = célula fotovoltaica. D = Pinos conectores entre a célula solar e um multímetro..... 155

Figura 50: Mecanismo geral da formação de endoperoxidação. 156

Figura 51: Estruturas otimizadas dos complexos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{aip})]$ e $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{pin}_2\text{OH})]$ antes e após a reação de endoperoxidação utilizando modelo semiempírico SPARKLE/AM1 e solvatação implícita via COSMO (etanol). 157

Figura 52: Orbitais moleculares de fronteira, anteriores e posteriores, dos ligantes aip e pin_2OH , antes e após a formação dos endoperoxídeos. Cálculos realizados a partir das estruturas otimizadas via cálculos semiempíricos, utilizando solvatação implícita via COSMO (etanol). 159

Figura 53: Ensaios de viabilidade celular dos complexos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{pin}_2\text{OH})]$ (A), $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{aip})]$ (B), e ligantes pin_2OH (C), aip (D), e tta (E). Ensaios realizados via método do MTT..... 162

Figura 54: Representações das principais interações intermoleculares entre os complexos metálicos e DNA / RNA. Interação por sulco maior (A) e menor (B), intercalação (C), e interação com bases nitrogenadas (D)..... 164

Lista de Tabelas

Tabela 1: Valores de máximo de absorção (λ) Absortividade molar (ϵ) calculados para os ligantes phen e derivados, em solução etanólica e concentração de $1 \cdot 10^{-5}$ mol L ⁻¹	92
Tabela 2: Sinais observados nos espectros de ¹ H RMN.....	97
Tabela 3: Máximos observados e respectivos valores de absortividade molar para os ligantes utilizados e complexos sintetizados, em solução etanólica. Concentração aproximada de 1 μ mol L ⁻¹	103
Tabela 4: Percentuais calculados e experimentais de carbono, hidrogênio e nitrogênio dos complexos sintetizados.....	104
Tabela 5: Parâmetros fixados de excitação e de emissão para as medidas, tempos de vida de estado excitado obtidos, modelos de ajustes utilizados e grau de ajuste das curvas ajustadas para o complexo [Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂] e complexos [Eu(tta) ₃ (X)] (X = H ₂ O, pib, pib_4CH ₃ , pib_4F, pin_2OH e aip).	117
Tabela 6: Parâmetros fotofísicos calculados do complexo [Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂] e complexos [Eu(tta) ₃ (X)] (X = pib, pib_4CH ₃ , pib_4F, pin_2OH e aip).	119
Tabela 7: Energias de estado excitado S _n e T _n , diferença energética S _n – T _n e diferença energética T _n – ⁵ D ₀ das estruturas otimizadas do complexo [Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂] e complexos finais sintetizados.....	122
Tabela 8: Distancias doador – aceitor (R _L), entre os estados singleto ou tripleto selecionados e o íon Eu ³⁺ para o complexo [Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂] e complexos finais sintetizados.	123
Tabela 9: Valores de taxas de transferência (s ⁻¹) e retrotransferência, a partir do estado singleto excitado, calculados para o complexo [Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂] e complexos finais sintetizados.	123
Tabela 10: Valores de taxas de transferência e retrotransferência, a partir do estado tripleto excitado, calculados para o complexo [Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂] e complexos finais sintetizados.	124

Tabela 11: Figuras de mérito em termometria obtidos para os complexos contendo os ligantes pib, pib_4CH₃, pib_4F e pin_2OH. Excitação fixada no máximo de excitação do ligante tta (~325 nm). 130

Tabela 12: Valores do parâmetro de Judd – Ofelt Ω_2 para os filmes de SiCO incorporados com [Eu(tta)₃(pib)], em diferentes concentrações. 145

Tabela 13: Valores de tempo de vida de luminescência e rendimento quântico intrínseco para os filmes incorporados com o complexo [Eu(tta)₃(pib)]. 146

Tabela 14: Valores de eficiência óptica (η_{opt}) e eficiência de conversão de energia (PCE) dos filmes produzidos em SiCO com os complexos [Eu(tta)₃(X)] (X = pib, pib_4CH₃, pib_4F, pin_2OH e aip). 153

Tabela 15: Valores de eficiência óptica (η_{opt}) e eficiência de conversão de energia (PCE) dos filmes produzidos em PMMA com os complexos [Eu(tta)₃(X)] (X = pib, pib_4CH₃, pib_F, pin_2OH e aip). 154

Tabela 16: Valores de eficiência óptica (η_{opt}) e eficiência de conversão de energia (PCE) dos filmes produzidos em PVP com os complexos [Eu(tta)₃(X)] (X = pib, pib_4CH₃, pib_F, pin_2OH e aip). 154

Tabela 17: Ângulos de rotação dos substituintes antraceno e naftaleno antes e após a formação dos grupos endoperóxidos. Cálculos realizados a partir das estruturas otimizadas utilizando solvatação implícita via COSMO (etanol). 158

Tabela 18: Cinco primeiras energias de estado excitado singleto e tripleto (cm⁻¹), para os complexos [Eu(tta)₃(aip)] e [Eu(tta)₃(pin_2OH)], em comparação com a energia do primeiro estado excitado do íon Eu³⁺ (⁵D₀). Cálculos realizados a partir das estruturas otimizadas utilizando solvatação implícita via COSMO (etanol). 160

Lista de Esquemas

Esquema 1: Representação da síntese dos ligantes e complexos finais utilizados nessa tese.	84
--	----

Lista de siglas

Abreviação	Significado
ATR	Reflexão total atenuada (<i>Attenuated Total Reflection</i>)
ATRP	Polimerização radicalar por transferência de átomo (<i>Atom Transfer Radical Polymerization</i>)
BBOT	2,5-Bis(5-Terc-Butil-2-Benzo-Oxazol-2-Il) Tiofeno
BER	Reparo por excisão de bases (<i>Base Excision Repair</i>)
BFGS	Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno
CIS	Cruzamento Intersistema
COSMO	<i>Conductor-Like Screening Model</i>
DFT	Teoria Do Funcional Da Densidade
DLATGS	Alanina L deuterada dopada com sulfato de triglicina (<i>Deuterated L-Alanine Doped Triglycene Sulphate</i>)
DMEM	Meio de Eagle modificado por Dulbecco (<i>Dulbecco's Modified Eagle Medium</i>)
DMSO-d ₆	Dimetilsulfóxido Deuterado
DNA	Ácido Desoxirribonucleico (<i>Deoxyribonucleic Acid</i>)
ESI-IT-MS	Espectrometria de Massa por Ionização por Electrospray - Armadilha de Íons (<i>Electrospray Ionization – Ion Trap – Mass Spectrometry</i>)
ESI-MS	Espectrometria de Massa por Ionização por Electrospray (<i>Electrospray Ionization – Mass Spectrometry</i>)
FTIR	Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (<i>Fourier-Transform Infrared Spectroscopy</i>)
HOMO	Orbital Preenchido De Maior Energia
HOMO – 1	Orbital Imediatamente Abaixo Do Orbital Preenchido De Maior Energia
HR	Recombinação Homóloga (<i>Homologous Recombination</i>)
htta	2-tienoil-trifluoroacetona
INDO/S-CIS	Negligência Intermediária da Sobreposição Diferencial / Interação de Configuração Única com Estados Singletos (<i>Intermediate Neglect Of Differential Overlap / Single Configuration Interaction With Singlets</i>)

JO	Parâmetros De Judd-Ofelt
JOYSpectra	Espectroscopia Judd- Ofelt, do inglês <i>Judd-Ofelt Spectroscopy</i>
Ln-LSC's	Concentradores Solares Luminescentes Baseados Em Íons Lantanídeos
LSC	Concentrador Solar Luminescente
LUMO	Orbital Vazio De Menor Energia
LUMO + 1	Orbital Imediatamente Acima Do Orbital Vazio De Menor Energia
LUMPAC	Pacote de Software de Luminescência de Lantanídeos, do inglês <i>Lanthanide Luminescence Software Package</i>
min-LOD	Mínimo limite de detecção (<i>minimum Limit Of Detection</i>)
MMR	reparo de desalinhamento de pareamento (<i>Mismatch Repair</i>)
Mopac	Pacote de Orbitais Moleculares, do inglês <i>Molecular Orbital Package</i>
MTT	3-(4,5-Dimetiltiazol-2-Il)2,5-Difenil Brometo De Tetrazolio
NCO	Grupo Isocianato
NER	Reparo por excisão de nucleotídeos (<i>Nucleotide Excision Repair</i>)
PCE	Eficiência De Conversão De Energia
PLS	Espectroscopia de fotoluminescência (<i>Photoluminescence Spectroscopy</i>)
PMMA	Polimetilmetacrilato
PVP	Polivinilpirrolidona
RHF	Hartree-Fock Restrito (<i>Restricted Hartree-Fock</i>)
RNA	Ácido ribonucleico (<i>Ribonucleic Acid</i>)
ROMP	Polimerização por Metátese de Abertura de Anel (<i>Ring Opening Metathesis Polymerization</i>)
SFB	Soro Fetal Bovino
SiCO	Silício – óleo de mamona, do inglês <i>Silicon Castor Oil</i>
SPARKLE	Modelo Onde O Íon Lantanídeo É Tratado Como Uma Carga Pontual 3+

TD-DFT	Teoria Do Funcional Da Densidade Dependente Do Tempo
THF	Tetrahidrofurano
tta	2-tienoil-trifluoroacetona, Desprotonado
UV-Vis	Ultravioleta Visível
XEOL	Luminescência Óptica Excitada por Raios X (<i>X-Ray Excited Optical Luminescence</i>)

Lista de Símbolos

Símbolos	Significado
$ 7F_{\lambda} U^{(\lambda)} 5D_0 $	Elementos De Matriz Reduzidos Para As Transições Eletrônicas
$\int I_{AM1.5G} \lambda d\lambda$	Integral Sobre A Distribuição Espectral De Irradiância Global, Normalizada Pelo Espectro De Distribuição Espectral Padrão AM1.5
Δ_c	Média Dos Parâmetros Termométricos Obtidos
Δ_i	Parâmetro Termométrico Obtido Em Cada Ciclo
S_{ex}^L	Força De Interação De Troca Proveniente Do Estado Doador
S_{ex}^{Ln}	Força De Interação De Troca Proveniente Do Estado Receptor
$A_{0\lambda}$	Coeficientes De Emissão Espontânea
I_{SC}^L	Corrente De Curto-Circuito
Q_{Eu}^{Eu}	Rendimento Quântico Intrínseco
Q_{Eu}^L	Rendimento Quântico Total
V_0^L	Área Da Superfície Da Célula Fotovoltaica
$\omega_{0\lambda}^3$	Frequência Do Baricentro Da Transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_{2,4}$
[Q]	Concentração Do Supressor
1H RMN	Ressonância Magnética De Hidrogênio
1O_2	Oxigênio Singlete
$^{2S+1}L_J$	Representação Geral De Um Termo Espectroscópico
7F_J , 5D_0 e 5D_1	Termos Espectroscópicos Do Íon Eu^{3+}
A549	Adenocarcinoma Pulmonar
A_{in}	Área Irradiada Do Concentrador
aip	2-(Antracen-9-Il)-1H-Imidazo[4,5-F][1,10]Fenantrolina
AM1	Modelo de Austin 1 (<i>Austin Model 1</i>)
AM1.5	Air Mass 1.5
A_{MD}	Coeficiente De Emissão Espontânea Da Transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$

A_n	Taxas De Decaimento Radiativas (N = Rad) E Não Radiativas (N = Nrad)
A_{ou}	Área onde A Luz Está Sendo Concentrada
A_s	Tensão De Circuito Aberto
C	Parâmetro De Concentração
C	Velocidade Da Luz No Vácuo
$d\Delta/\Delta$	Incerteza Do Parâmetro Termométrico, Dividido Pelo Próprio Parâmetro
$E S_n$	Energia De Estado Singlete
$E T_n$	Energia De Estado Tripleto
EP	Endoperóxido
F	Fator De Sobreposição Espectral Entre Os Estados Doador E Receptor
FF	Fator De Forma
G	Degenerescência Do Estado Doador
G	Parâmetro Geométrico
$\hbar$	Constante De Plank Reduzida
I	Intensidade De Luminescência Na Presença De Um Supressor
I_0	Intensidade De Luminescência Na Ausência De Um Supressor
IC ₅₀	Metade da concentração inibitória máxima (<i>Half-Maximal Inhibitory Concentration</i>)
J	Momento Angular Total
K_b	Constante De Boltzmann
K_q	Constante De Supressão Bimolecular
K_{sv}	Constante De Stern-Volmer
L	Momento Angular Orbital Total
MRC-5	Pulmonar Comum
N_{in}	Fluxo De Elétrons Incidentes
N_{out}	Fluxo De Elétrons Coletados Pela Célula Fotovoltaica
pH	Potencial Hidrogeniônico

phen-Derived	Derivado Da 1,10 – Fenantrolina
phen-diona	1,10 – Fenantrolina – 5,6 – Diona
pib	2-Fenil-1H-Imidazo[4,5-F][1,10]Fenantrolina
pib_4CH ₃	2-(P-Toluil)-1H-Imidazo[4,5-F][1,10]Fenantrolina
pib_4F	2-(4-Fluorofenil)-1H-Imidazo[4,5-F][1,10]Fenantrolina
pin_2OH	1-(1H-Imidazo[4,5-F][1,10]Fenantrolin-2-Il)Naftalen-2-Ol
PM3	Modelo paramétrico 3 (<i>Parametric Method 3</i>)
PM6	Modelo paramétrico 6 (<i>Parametric Method 6</i>)
PM7	Modelo paramétrico 7 (<i>Parametric Method 7</i>)
R	Repetibilidade
RL	Distância Doador – Receptor
RM1	Modelo de Recife 1 (<i>Recife Model 1</i>)
S	Momento De Spin Total
S _{f←i}	Equação De Uma Transição Eletrônica Segundo O Modelo De Judd-Ofelt
S _m	Máxima Sensibilidade Térmica Relativa
S _r	Sensibilidade Relativa
T	Temperatura em Kelvin
U ^(λ)	Operador De Transição Eletrônica
V	Potencial Do Campo Cristalino
Wbt	Taxa De Transferência No Sentido Inverso
Wd-d	Taxa De Transferência De Energia Mediada Pelo Mecanismo De Interação Do Tipo Dipolo - Dipolo
Wd-m	Taxa De Transferência De Energia Mediada Pelo Mecanismo De Interação Do Tipo Dipolo – Multipolo
Wet	Taxa De Transferência No Sentido Direto
Wex	Taxa De Transferência De Energia Mediada Pelo Mecanismo De Interação Do Tipo “Troca”
θ _c	Ângulo Limite
Δ	Parâmetro Termométrico
ΔE	Variação De Energia

ΔJ	Varição Do Valor De Acoplamento Spin-Orbita
ΔS	Varição Do Momento De Spin Total
Ω_n	Parâmetro De Judd – Ofelt (N = 2, 4, Ou 6)
α	Termo Relativo À Dureza Do Elemento Químico No Modelo SPARKLE
η	Índice De Refração
η_{el}	Eficiência Elétrica
η_{opt}	Eficiência Óptica
σ	Desvio Padrão
τ	Tempo De Vida De Estado Excitado
τ_0	Tempo De Vida De Estado Excitado Do Emissor Na Ausência De Um Supressor
δT	Incerteza Da Temperatura
χ	Correção Do Campo Local De Lorentz

Sumário

1 – Estrutura da tese	38
2 – Motivação e histórico do estudante e dos atuais grupos de pesquisa	39
3 – Introdução	42
3.1 – Luminescência	42
3.2 – Elementos lantanídeos	44
3.3 – Compostos contendo íons lantanídeos	46
3.3.1 – Matrizes inorgânicas	46
3.3.2 – Complexos	49
3.4 – Mecanismos de transferência de energia em complexos contendo íons lantanídeos	53
3.5 – Teoria de Judd-Ofelt e regras de seleção para transições eletrônicas	56
3.6 – Parâmetros fotofísicos utilizados como figura de mérito	59
3.7 – Utilização de química computacional como ferramenta auxiliar de investigação	63
3.8 – Aplicações	66
3.8.1 – Termometria de luminescência	66
3.8.2 – Concentradores solares	71
3.8.3 – Sensoriamento de espécies em solução e viabilidade celular	76
4 – Objetivos	80
5 – Métodos experimentais	81
5.1 – Síntese do ligante precursor 1,10-Fenantrolina-5,6-diona (phen-diona)	81
5.2 – Síntese de Ligantes Derivados de 1,10-Fenantrolina (pib, pib_4CH ₃ , pib_4F, pin_2OH e aip)	82
5.3 – Síntese de Complexos [Eu(tta) ₃ (derivado da phen)]	83
5.4 – Técnicas de caracterização utilizadas	84
5.4.1 – Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	84
5.4.2 – Espectroscopia de absorção na região do UV-vis (UV-vis)	85
5.4.3 – Espectrometria de Massa por Ionização por Electrospray (ESI-MS)	85
5.4.4 – Ressonância Magnética Nuclear de ¹ H (¹ H NMR)	85

5.4.5 – Análise elementar (CHN)	85
5.4.6 – Espectroscopia de fotoluminescência (PLS).....	86
5.4.7 – Ensaios de fotoestabilidade com simulador solar	86
5.4.8 – Cálculos computacionais	86
5.4.9 – Ensaios de viabilidade celular	87
6 – Resultados e discussões.....	89
6.1 – Síntese e caracterização	89
6.1.1 – Ligantes	89
6.1.1.1 – Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	89
6.1.1.2 – Espectroscopia de absorção na região do UV-vis (UV-vis) 91	
6.1.1.3 – Espectrometria de Massa por Ionização por Electrospray (ESI-MS)	93
6.1.1.4 – Ressonância Magnética Nuclear de ^1H (^1H NMR)	95
6.1.2 – Complexos	98
6.1.2.1 – Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	98
6.1.2.2 – Espectroscopia de absorção na região do UV-vis (UV-vis) 101	
6.1.2.3 – Análise elementar (CHN)	104
6.1.2.4 – Espectrometria de Massa por Ionização por Electrospray (ESI-MS)	105
6.1.2.5 – Espectroscopia de fotoluminescência (PLS).....	108
6.1.2.5.1 – Espectros de excitação	108
6.1.2.5.2 – Espectros de emissão	112
6.1.2.5.3 – Tempos de vida de decaimento de estado excitado 116	
6.1.2.6 – Parâmetros fotofísicos calculados	119
6.2 – Termometria luminescente	126
6.2.1 – Complexos contendo os ligantes pib, pib_4CH ₃ , pib_4F e pin_2OH	126
6.2.2 – Complexo contendo o ligante aip	134
6.2.3 – Sistema polimérico SiCO contendo o complexo [Eu(tta) ₃ (pib)] ([Eu(tta) ₃ (pib)] / SiCO (0,25 mm%))	137
6.3 – Concentradores solares luminescentes.....	140

6.3.1 – Fabricação dos filmes poliméricos incorporados com complexos sintetizados	140
6.3.2 – Espectroscopia de fotoluminescência dos filmes de SiCO contendo o complexo [Eu(tta) ₃ (pib)] à diferentes concentrações	143
6.3.3 – Espectros de transmissão dos filmes sintetizados ...	149
6.3.4 – Fotoestabilidade dos filmes de SiCO, PMMA e PVP contendo o complexo [Eu(tta) ₃ (pib)] em simulador solar	151
6.3.5 – Avaliação da performance dos filmes de SiCO, PMMA e PVP em simulador solar	153
6.4 – Sensoriamento de espécies em solução e viabilidade celular	156
6.4.1 – Cálculos computacionais para proposição de formas de sensoriamento de ¹ O ₂	156
6.4.2 – Testes de viabilidade celular	162
7 – Conclusões	165
8 – Perspectivas	167
9 – Referências	169
Apêndice	179

1 – Estrutura da tese

Esta tese discutirá a respeito da síntese e caracterização de novos complexos de Eu^{3+} coordenados à β -dicetona 2-tienoil-trifluoroacetona (tta) e derivados de 1,10–fenantrolina, tendo sido estes últimos também sintetizados durante o decorrer do doutoramento. Além da síntese e caracterização, a tese discutirá de forma breve potenciais aplicações para os complexos sintetizados, em três áreas completamente distintas, sendo elas a nanotermometria de luminescência, concentradores solares e como sensores de oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$) em solução.

Os tópicos específicos deste trabalho foram assim dispostos com o intuito de se oferecer uma sequência lógica e fluida de todos os conceitos utilizados e discutidos durante os quatro anos de pesquisa. Dessa forma, a introdução descreve desde a definição geral de luminescência, passando pelos íons lantanídeos e seus principais tipos de compostos. Em seguida, serão abordados os mecanismos de transferência de energia mais comuns nesses tipos de sistemas, dando maior ênfase ao mecanismo de troca, parâmetros fotofísicos utilizados como figuras de mérito em luminescência de íons lantanídeos e também sobre a utilização da química computacional como ferramenta de auxílio na elucidação estrutural e também como suporte na interpretação de dados experimentais. Por fim, a introdução se encerra com um breve tópico que abordará a respeito das três aplicações onde esses complexos foram testados.

Em seguida, serão detalhadas as estratégias de síntese utilizadas para a obtenção dos ligantes derivados da 1,10–fenantrolina e de seus respectivos complexos, incluindo uma seção com a descrição dos equipamentos e estratégias de caracterização utilizadas para a proposição estrutural dos sistemas.

O tópico relativo aos resultados e discussão foi também dividido, no caso em cinco partes, sendo a primeira referente à caracterização dos ligantes derivados da 1,10–fenantrolina; a segunda a respeito da caracterização e estudos de fotoluminescência geral dos complexos sintetizados; e por fim, os

tópicos de 3 a 5 são referentes às aplicações desses sistemas (nanotermometria, concentradores solares e sensoriamento de $^1\text{O}_2$, respectivamente).

Após o tópico relativo à discussão dos resultados obtidos, a tese se encerrará com a conclusão e perspectivas, de forma a demonstrar tanto o fechamento da atual tese como também reafirmar as possibilidades de novos estudos a partir desse primeiro trabalho.

2 – Motivação e histórico do estudante e dos atuais grupos de pesquisa

O presente trabalho foi proposto, a princípio, a partir da possibilidade de se sintetizar novos complexos utilizando derivados da 1,10-fenantrolina, com potenciais aplicabilidades na área de sensoriamento de espécies reativas de oxigênio em solução, mais especificamente o oxigênio singleto. Para isso, foram escolhidas estruturas que apresentassem grupos aromáticos inseridos em seus esqueletos carbônicos, de forma a se obter um sítio reacional para a interação entre os complexos e a molécula alvo. Assim, buscou-se moléculas precursoras com estrutura adequada e disponíveis comercialmente as quais pudessem ser adquiridas e utilizadas para a síntese dos complexos. Contudo, devido à dificuldade em se encontrar tais estruturas com as características necessárias para essa aplicação, decidiu-se então por sintetizar os ligantes imaginados, o que se mostrou uma estratégia muito válida e enriquecedora.

Desde a época de iniciação científica, o autor desta tese vinha demonstrando habilidade e facilidade no uso e na adaptação de rotas sintéticas para obtenção de compostos de interesse. Essa curiosidade e interesse pela química sintética foi despertada durante os seus anos trabalhando junto ao Laboratório de Catálise Organometálica e materiais (LaCOM) da FCT/UNESP – Presidente Prudente, sob a orientação dos Professores Doutores Valdemiro Pereira de Carvalho Júnior e Beatriz Eleutério Goi de Carvalho. Durante os quase três anos trabalhando junto ao LaCOM, dois artigos foram publicados, sendo o primeiro “*Non-carbene Complex $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{azocane})]$ as Active Catalyst Precursor for ROMP and ATRP*”, publicado na revista *Catalysis Letters*

[1]. Já o segundo, “*New Dmso-Ruthenium Catalysts Bearing N-Heterocyclic Carbene Ligands For The Ring-Opening Metathesis Of Norbornene*”, foi publicado no *New Journal of Chemistry* [2].

Foi no último ano de graduação e durante todo o mestrado junto ao Laboratório de Luminescência em Materiais e Sensores (LLuMeS), da FCT/UNESP – Presidente Prudente, sob orientação da Professora Doutora Ana Maria Pires e coorientação do Professor Doutor Sergio Antonio Marques de Lima, que os primeiros contatos com a química de lantanídeos surgiram. Aproveitando a experiência prévia na área de química de coordenação, sistemas luminescentes baseados em complexos de Eu^{3+} foram sintetizados, caracterizados, e tiveram as suas propriedades ópticas estudadas via espectroscopia de fotoluminescência. Foi durante esses 3 anos que a experiência em luminescência foi sendo construída e aprofundada.

Como a área sintética nunca foi deixada de lado, durante o mestrado uma nova molécula, com potencial utilização na química de coordenação, foi sintetizada, rendendo mais uma publicação, recebendo o título “*New crown-ether Dibenzo-18-crown-4 ligand via sequential one-pot reaction*”, na revista *Results in Chemistry* [3]. Aqui, ressalta-se toda a expertise do grupo, que desde 2009 desenvolve pesquisa relacionada a propriedades luminescentes de diversos tipos de compostos. Especificamente, sobre complexos contendo íons lantanídeos, as principais pesquisas envolvem o desenvolvimento de sistemas contendo o íon Eu^{3+} , em sistemas monocentrados, e sistemas combinados a Ir^{3+} , onde se avalia a influência do acoplamento spin-orbital na melhora da luminescência desses compostos.

Já durante o doutorado, cursado de forma quase integral em Araraquara, no Laboratório de Materiais Luminescentes (LML), cuja coordenação está a cargo da Professora Doutora Marian Rosaly Davolos e do Professor Doutor Marco Aurélio Cebim, do IQ/UNESP, o conhecimento a respeito da química de lantanídeos foi ainda mais aprofundado e consolidado. O LML desenvolve pesquisas referentes a síntese, caracterização e avaliação das propriedades luminescentes de diversos tipos de compostos há quase 40 anos, sendo, portanto, um dos laboratórios mais consolidados do IQ/UNESP - Araraquara.

Durante os quatro anos de doutoramento em Araraquara, uma maior necessidade por desenvolver autonomia laboratorial surgiu, o que se mostrou muito importante para a última etapa acadêmica desenvolvida: um período de estágio no exterior. Assim, ao final do terceiro ano de doutoramento, a oportunidade de cursar 6 meses de doutorado no exterior via convênio CAPES – Print surgiu, possibilitando a aplicação dos compostos sintetizados durante o curso nas outras duas aplicações citadas anteriormente, sendo elas a nanotermometria e em concentradores solares luminescentes. Essa parte do trabalho foi realizada na Universidade de Aveiro, em Portugal, sob supervisão dos Professores Doutores Luís António Ferreira Martins Dias Carlos, Maria Rute de Amorim e Sá Ferreira André, Carlos António Delgado Sousa Brites, referências internacionais nas áreas supracitadas, e do Doutor Pesquisador Albano Neto Carneiro Neto, referência internacional na área de química computacional envolvendo compostos baseados em íons lantanídeos. Assim, todo o arcabouço da tese foi desenvolvido. Recentemente, um conjunto de resultados foi aceito e publicado na revista *Journal of Luminescence*, recebendo o título “[Eu(tta)₃(phen-derived)] complexes: Theoretical and empirical approaches enlightening their photophysical behavior” [4].

3 – Introdução

3.1 – Luminescência

Segundo a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), o termo luminescência pode ser definido pela “*emissão espontânea de radiação por espécies eletronicamente ou vibracionalmente excitadas, que não estejam em equilíbrio térmico com o ambiente*” [5]. Dessa forma, para que haja o fenômeno de luminescência, é necessário que uma fonte de excitação (raios X, feixes de elétrons, fótons, diferença de potencial etc.), promova a passagem desse sistema do estado fundamental para o estado excitado. Quando o sistema retorna ao estado fundamental é que o fenômeno de luminescência se manifesta.

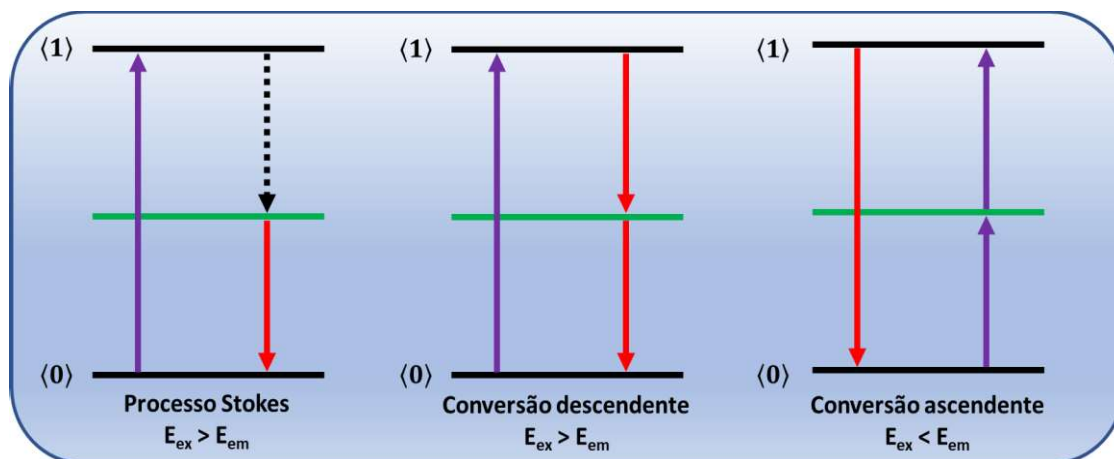
A luminescência pode ser classificada de acordo com a fonte de excitação utilizada. Tomando como exemplo as fontes de excitação anteriormente citadas teremos, em ordem, os fenômenos de fotoluminescência, XEOL (do inglês *X-ray excited optical luminescence*), catodoluminescência e eletroluminescência. Ainda, merecem destaque outras formas de geração de luminescência, como por exemplo a triboluminescência (produção de luz através de fricção ou variação de pressão), e a quimioluminescência (geração de luz através de reações químicas) [6, 7]. Nesse último caso, sendo subdividida em duas partes: a primeira sendo a eletroquimioluminescência (gerada através de reações redox, como é o caso do luminol), e a segunda sendo a bioluminescência (geração de luz através reações químicas que ocorrem em organismos vivos, como alguns tipos de peixes, plantas e fungos, por exemplo) [8].

Dando ênfase à fotoluminescência, é observado que esse fenômeno pode ocorrer via três mecanismos distintos, sendo eles o *downshifting* (processo clássico do tipo Stokes), o *downconversion* (conversão descendente de energia) e *upconversion* (conversão ascendente de energia, processo anti-Stokes) [6]. O primeiro mecanismo (*downshifting*), pode ser explicado através da absorção de radiação eletromagnética de maior energia, como por exemplo UV, promovendo o sistema a um estado eletronicamente excitado. Após uma série de processos de transferências de energia, há a emissão de radiação eletromagnética de menor energia.

Em *downshifting*, a diminuição da energia dos fótons emitidos se dá, principalmente, por desativações não radiativas que ocorrem durante todo o processo, como por exemplo, vibrações moleculares. Ainda, deve-se levar em consideração que para cada fóton absorvido, até 1 fóton poderá ser emitido, de forma que o máximo rendimento quântico de emissão absoluto (medido empregando esfera integradora), também conhecido como rendimento quântico total, seja 100%.

No caso do *downconversion*, a principal diferença é que para cada 1 fóton absorvido, podem ser emitidos 2 fótons, com rendimento máximo de até 200%. Por fim, o terceiro mecanismo (*upconversion*), baseia-se na absorção de dois ou mais fótons, que terão as suas energias combinadas, para a posterior emissão de um fóton de maior energia, o que resulta em rendimentos de emissão máximos de até 50% [6, 7]. A **Figura 1**, abaixo, exemplifica os três mecanismos citados acima.

Figura 1: Mecanismos gerais de fotoluminescência. E_{ex} e E_{em} são as energias de excitação e emissão, respectivamente.



Fonte: autoria própria.

3.2 – Elementos lantanídeos

Dentre vários compostos que podem manifestar o fenômeno de fotoluminescência destacam-se aqueles que contenham os chamados elementos lantanídeos [9]. Os lantanídeos estão presentes no sexto período da tabela periódica e possuem como característica geral o preenchimento gradativo (como Eu e Tb), de acordo com o aumento do número atômico, de orbitais do tipo f [6]. É justamente o preenchimento incompleto dos orbitais f que possibilita a existência de transições eletrônicas entre esses orbitais, resultando na luminescência observada.

Uma grande vantagem da utilização de compostos contendo lantanídeos é que uma vez que esses orbitais f são protegidos por orbitais ocupados $5s$ e $5p$ mais externos, ou seja, não estão susceptíveis à interações mais diretas com o ambiente externo. Dessa forma, os elétrons f são menos afetados pelo campo ligante em comparação com os elétrons d , por exemplo [9].

Ainda, devido a presença dos supracitados orbitais $5s$ e $5p$ nesses elementos, é de se esperar a disponibilidade de ocupação de orbitais $5d$ e $5f$ vazios, o que explica os altos valores de número de coordenação observados, assim como a predominância de efeitos estéricos resultantes da baixa influência do campo ligante na coordenação, podendo chegar a 12 [10].

De forma geral, os lantanídeos podem formar cátions com estados de oxidação que variam de $2+$ ao $4+$, sendo o estado de oxidação $3+$ o mais comum. Levando em consideração, portanto, o estado de oxidação $3+$, as principais transições nesses sistemas ($f-f$) ocorrerão em orbitais internos, o que ajuda a entender a classificação desses elementos como elementos de transição “interna” [6, 9, 10].

Ainda sobre essas transições, algumas considerações precisam ser feitas: a primeira delas é que essas transições são proibidas pela regra de seleção de Laporte, uma vez que os orbitais envolvidos são de mesma paridade [7, 9]. Uma consequência direta dessa proibição é que a excitação direta desses íons resulta, geralmente, em baixas intensidades relativas de emissão, quando comparadas às emissões via excitação dos ligantes, e sequencial transferência de energia ao centro emissor.

A segunda consideração a respeito dessas transições é que uma vez que haja mudança de multiplicidade eletrônica entre os estados iniciais e finais envolvidos na transição eletrônica, essa transição também será proibida pela regra de spin [6, 9]. Uma grande parcela das transições observadas nos íons lantanídeos apresenta essas duas proibições, de forma que se faz necessário a utilização de diferentes estratégias para a sensibilização desses íons.

Para intensificar a luminescência desses íons, pode-se incorporá-los em sistemas inorgânicos, como silicatos, aluminatos, entre outros [11, 12], ou até mesmo utilizar moléculas orgânicas coordenadas aos íons, que atuarão como absorvedores de radiação e podem transferir parte da energia absorvida ao íon [13, 14]. Ambos os casos serão detalhados no próximo tópico.

3.3 – Compostos contendo íons lantanídeos

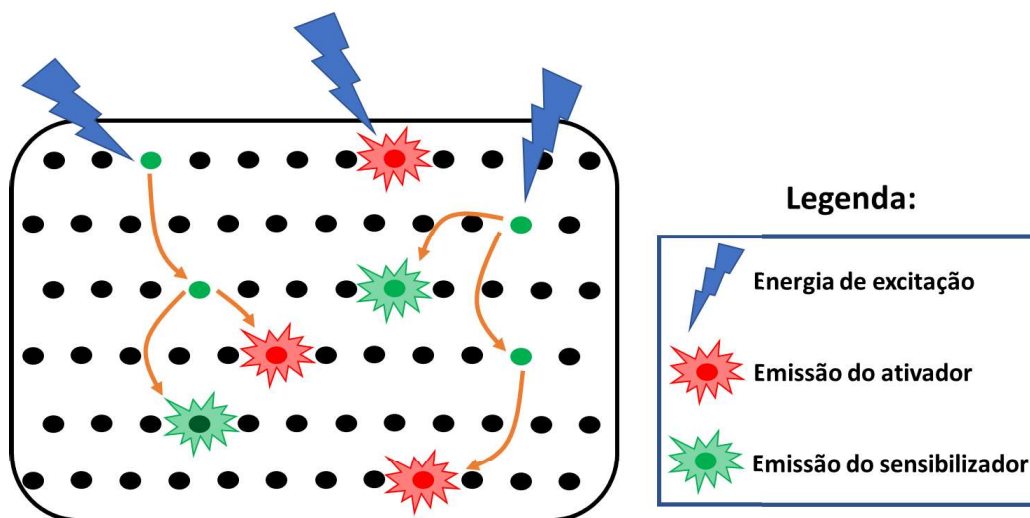
3.3.1 – Matrizes inorgânicas

Embora esta tese trate exclusivamente da luminescência envolvendo complexos de Eu^{3+} , é importante contextualizar a diversidade de ambientes em que íons lantanídeos podem ser aplicados. Sendo assim, aqui brevemente serão abordados sistemas baseados em matrizes inorgânicas.

Materiais luminescentes, os quais já vem sendo desenvolvidos a várias décadas, também chamados de luminóforos, são na sua maioria materiais inorgânicos sólidos consistindo em uma rede hospedeira, usualmente dopada intencionalmente com impurezas, conforme representado na **Figura 2** [15]. As concentrações destas impurezas são geralmente baixas já que em altas ocorre supressão da luminescência por concentração. No caso de a emissão ser oriunda dos íons dopantes introduzidos, estes são denominados íons ativadores, e, portanto, muitos dos íons lantanídeos se encaixam nesta categoria [15].

Quando o ativador, e especificamente, os íons lantanídeos exibem absorções fracas, para intensificação do processo de luminescência a própria matriz pode absorver radiação, levando à sua excitação (passagem dos elétrons da banda de valência para a banda de condução), recombinação elétron – buraco e transferência de energia para o ativador; mecanismos envolvendo bandas de transferência de carga são igualmente possíveis. Por outro lado, a inserção de espécies sensibilizadoras, que possam desempenhar o mesmo papel de absorver a radiação de excitação e a transferir ao ativador, são frequentemente uma alternativa, para que este emita radiação, conforme esquematizado na **Figura 2** [11, 12, 15, 16].

Figura 2: Processo de excitação, transferência para o íon lantanídeo e emissão de luz em um luminóforo inorgânico.



Fonte: autoria própria, adaptado da referência [15].

Para que esse processo ocorra de forma eficiente, é necessário que o estado emissor do íon lantanídeo tenha energia inferior ao intervalo entre a banda de valência e a banda de condução, ou seja, o *band gap* da matriz, a fim de se favorecer todo o processo. Também é necessário que exista um posicionamento adequado dos estados fundamental e excitado do íon emissor para que o processo de reabsorção pelo íon ativador ocorra. Logicamente, a excitação direta no íon emissor, ou do sensibilizador deve ser também considerada, intensificando a emissão de radiação, em especial quando ele estiver inserido em sítios que não possuam centro de inversão, o que relaxa a regra de seleção de Laporte [17]. Dessa forma, é muito importante conhecer a rede hospedeira a ser utilizada, tanto do ponto de vista óptico, quanto do ponto de vista estrutural.

Luminóforos inorgânicos podem então ser planejados a partir da combinação de matrizes, sensibilizadores e ativadores de forma a gerar sistemas com eficiência óptica aprimorada, e que exibam altas estabilidades físicas e químicas, baixa higroscopicidade etc. [16]. Porém, algumas desvantagens para esses sistemas estão atreladas a baixíssima solubilidade desses compostos nos mais diversos solventes, comprometendo o desenvolvimento de sistemas homogêneos, e aplicações em sistemas

biológicos. Para essas aplicações, costuma-se utilizar a classe dos híbridos orgânico-inorgânicos ou inorgânico-orgânicos (onde o tamanho nanométrico, encapsulamento e modificação de superfície destas partículas facilita a formação de suspensões, de forma a serem aplicáveis em meio biológico) e dos complexos, que será mais profundamente discutida no próximo tópico.

3.3.2 – Complexos

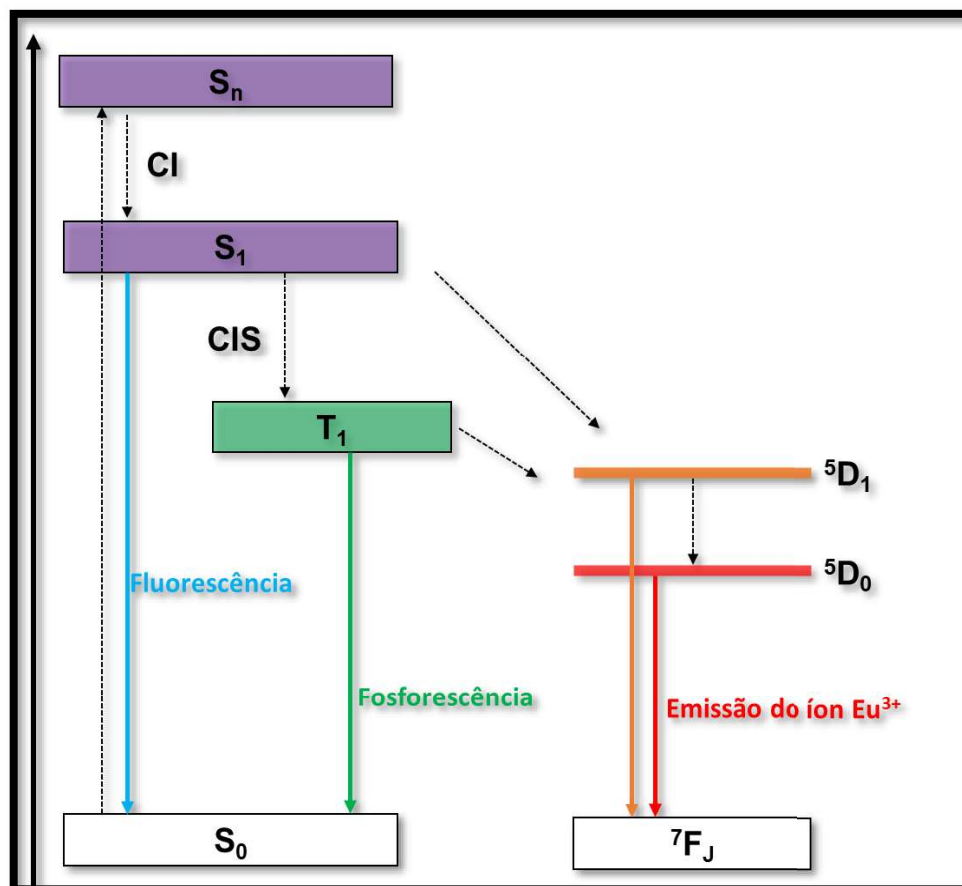
Como citado anteriormente, uma segunda estratégia válida para um aumento das intensidades relativas da luminescência produzidas pelos lantanídeos pode ser a coordenação de grupos cromóforos a esses íons. A estratégia nesse caso é exatamente a mesma, utilizar sensibilizadores que absorvam de forma eficiente a radiação incidida e que possuam também energias de estado excitado em posições energeticamente favoráveis para uma transferência de energia eficiente para o íon emissor, em um mecanismo conhecido como sensibilização por ligantes, ou efeito antena [13, 14].

O processo de sensibilização inicia-se com a absorção de radiação pelos ligantes coordenados ao centro metálico, onde ela promove o sistema de um estado singlete fundamental para um estado singlete excitado. Em seguida, a energia absorvida pode ser direcionada por três caminhos diferentes e não excludentes: 1) essa energia é emitida novamente, com o sistema retornando ao estado fundamental (fluorescência); 2) pode sofrer um cruzamento intersistema (CIS) passando para um estado tripleto excitado; 3) e a energia pode ser transferida diretamente do estado singlete para o íon emissor [18].

Uma vez que o sistema esteja no estado tripleto excitado, ele pode emitir a radiação na forma de luz (fosforescência), ou transferir para o íon lantanídeo. Ao ocorrer a população dos estados excitados do íon lantanídeo, parte da energia será emitida de forma radiativa (luminescência) e parte será perdida de forma não radiativa, como vibrações moleculares, por exemplo [19].

Todo o processo, desde a absorção pelos ligantes, transferência para o íon lantanídeo e a posterior emissão de luz pode ser sumarizada em um diagrama de energia, ou diagrama de Jablonski, como o da **Figura 3**, abaixo.

Figura 3: Diagrama de Jablonski para um complexo de Eu^{3+} genérico.



Fonte: autoria própria.

No diagrama acima, tem-se algumas notações não discutidas anteriormente, como por exemplo $7F_J$, $5D_0$ e $5D_1$. Essas representações são conhecidas como termos espectroscópicos, nesse caso para o estado fundamental $7F_J$ e estados excitados do íon Eu^{3+} $5D_0$ e $5D_1$. Os termos espectroscópicos servem para representar como os elétrons estão dispostos dentro de um conjunto de orbitais, no caso dos íons lantanídeos os orbitais f .

A estrutura geral de se representar os termos espectroscópicos segue o padrão $^{2S+1}L_J$ [6]. O termo $2S+1$ pode ser calculado através do valor de S , conhecido como momento de spin total, que é calculado pela **Equação 1**, abaixo.

$$S = \sum |m_s| \quad (1)$$

Equação 1: cálculo do momento de spin total.

O termo fundamental deve sempre possuir o maior valor possível de $2S+1$, portanto S deve ser o maior valor que a distribuição eletrônica permita. O termo m_s na equação acima é definido como o momento de spin do elétron, podendo assumir o valor de $-1/2$ ou $+1/2$. Esses valores explicam como duas partículas de mesma carga podem existir de forma simultânea em um mesmo orbital.

Já o termo L , conhecido como momento angular orbital total, é calculado através da soma de todos os valores de momento angular orbital, m_l , dos orbitais f ocupados, como na **Equação 2**:

$$L = \sum |m_l| \quad (2)$$

Equação 2: cálculo do momento angular orbital total.

Por convenção, os valores numéricos de L são convertidos a letras, seguindo a ordem $L = 0$ (S), $L = 1$ (P), $L = 2$ (D), $L = 3$ (F), $L = 4$ (G), e assim sucessivamente. O termo m_l presente na equação acima é utilizado para diferenciar orbitais presentes em uma mesma subcamada, por exemplo orbitais p , que podem variar os valores de m_l de -1 a $+1$, contando o 0 , o que compreende as três formas possíveis de orbitais p .

Por fim, o termo J , ou momento angular total do átomo, pode ser determinado pela **Equação 3**:

$$J = |L - S| \dots |L + S| \quad (3)$$

Equação 3: cálculo do momento angular total do átomo.

Para a determinação de J referente ao termo de menor energia, deve-se analisar a distribuição eletrônica do íon lantanídeo. Para aqueles que tenham até 7 elétrons nos orbitais f , usa-se a relação L-S. Para mais de 7 elétrons, usa-se a relação L+S. Assim, o estado fundamental do íon Eu^{3+} é representado pelo termo espectroscópico 7F_0 ; já o primeiro estado excitado é representado pelo termo 5D_0 .

Experimentalmente falando, podem ser observadas transições eletrônicas características do íon Eu^{3+} , a partir do nível excitado $^5\text{D}_0$, para o nível $^7\text{F}_J$, na região do vermelho e infravermelho, sendo as mais facilmente observadas as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0-4}$, entre 575 nm e 720 nm [6].

Além desses termos, é muito frequente o aparecimento das representações W_{et} e W_{bt} nesses diagramas. Esses termos são as representações adotadas para as taxas de transferência de energia, sejam elas no sentido direto (W_{et} , ligante-íon, *et* = *energy-transfer*) ou no sentido contrário (W_{bt} , íon-ligante, *bt* = *back-transfer*). A relação entre duas taxas para uma mesma transferência de energia pode representar a tendência do sentido daquela transição eletrônica, e pode ajudar a explicar o porquê de alguns sistemas apresentarem alta luminescência, enquanto outros sistemas exibem baixa luminescência.

Importante ressaltar que essas taxas são dependentes de mecanismos específicos (dipolo-dipolo, dipolo-multipolo e troca), que podem ocorrer inclusive simultaneamente, e que a definição do mecanismo majoritário será feita em razão de um parâmetro denominado distância doador – aceptor (R_L), calculado através de modelos computacionais, como cálculos semiempíricos e DFT, ou dados cristalográficos [20, 21].

O próximo tópico discutirá a respeito dos principais mecanismos de transferência de energia envolvidos em sistemas contendo íons lantanídeos.

3.4 – Mecanismos de transferência de energia em complexos contendo íons lantanídeos

Para que a energia absorvida pelos ligantes seja transferida adequadamente ao íon lantanídeo, alguns fatores precisam ser levados em consideração. O primeiro fator envolve questões puramente energéticas, ou seja, é necessário que se observe as energias dos estados excitados singleto e tripleto do potencial ligante, e observar se esses estados estão em posições energeticamente favoráveis para serem utilizados como “antenas” eficientes. O estado singleto deve possuir energia, em relação ao estado tripleto, de até 5.000 cm^{-1} para que o CIS ocorra de forma eficiente. Essa condição recebe o nome de Regra de Reinholdt, em homenagem ao pesquisador David N. Reinholdt, da Universidade de Twente, nos Países Baixos [22].

Em seguida, para que a energia seja transferida do estado tripleto excitado para os níveis emissores do íon lantanídeo, o estado tripleto excitado deve possuir energia superior ao nível emissor do íon lantanídeo em aproximadamente 2.500 cm^{-1} . Essa condição recebe o nome de regra semiempírica de Latva, desenvolvida pelo pesquisador Martti Latva, da Universidade de Turku, na Finlândia [23]. Contudo, além de questões energéticas, as distâncias físicas entre os estados doador (proveniente dos ligantes) e receptor ou receptor (do íon lantanídeo) devem ser levadas em consideração.

Para que a distância entre os estados doador e receptor seja calculada, considera-se a posição do íon lantanídeo na coordenada de origem no espaço Cartesiano (0,0,0). Em seguida, deve-se observar quais orbitais moleculares dos ligantes apresentam alguma contribuição na criação do estado doador (singleto e tripleto), e qual o valor dessa contribuição. Com esses dados pode-se fazer uma média ponderada de todos os orbitais que constituem o estado doador. Com o valor de R_L , definido como a distância em termos físicos entre os estados doador e receptor, pode-se então fazer suposições a respeito do mecanismo de transferência de energia mais provável de ocorrer entre as espécies doadora e receptora envolvidas no cálculo [24].

Os principais mecanismos que explicam as transferências de energia são os mecanismos de dipolo – dipolo (W_{d-d}), dipolo – multipolo (W_{d-m}), e de troca

(W_{ex}). Este último também é conhecido como mecanismo de Dexter (do inglês, *Dexter Exchange Energy Transfer Mechanism*). As **Equações 4, 5 e 6** que descrevem os mecanismos de transferência de energia estão dispostas abaixo [24, 25].

$$W_{d-d} = \frac{2\pi}{\hbar e} \left(\frac{S_d^L \cdot S_d^{Ln}}{G \cdot R_L^6} \right) F \quad (4)$$

$$W_{d-m} = \frac{2\pi}{\hbar} \left[\frac{S_d^L}{G} \left(\sum_{\lambda} \frac{S_{\lambda}^{Ln}}{(R_L^{\lambda+2})^2} \right) \right] F \quad (5)$$

$$W_{ex} = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{S_{ex}^L \cdot S_{ex}^{Ln}}{G \cdot R_L^4} \right) F \quad (6)$$

Equações 4, 5 e 6: Equações para os mecanismos de transferência de energia. Adaptado da referência [25].

Através das equações acima e observando o termo expoente associado ao valor de R_L , nota-se que o mecanismo de transferência de energia mediada via interação dipolo–dipolo e dipolo–multipolo deve prevalecer em distâncias mais curtas entre os estados doador e aceitador. Já o mecanismo de troca deve ser o majoritário em distâncias intermediárias, tipicamente encontradas em complexos contendo íons lantanídeos (entre 4 a 5 Å).

No caso do mecanismo de troca, deve-se observar também que além da questão da distância entre os estados doador e aceitador, deve existir também a mudança de multiplicidade entre os estados inicial e final, tanto do sensibilizador, quanto do ativador [26].

Já no processo de sensibilização através do ligante, o processo que ocorre é um decaimento não radiativo entre os estados tripleto excitado e singleto fundamental (mudança da multiplicidade do sensibilizador) e posterior absorção dessa energia pelo estado fundamental do íon lantanídeo, resultando na excitação do íon.

Tomando o íon Eu^{3+} como exemplo novamente, podemos concluir que a população do nível 5D_1 se faz de forma favorável através do mecanismo de troca,

porque a excitação do $\text{Eu}^{3+} \text{ } ^7\text{F}_{0,1} \rightarrow \text{ } ^5\text{D}_1$ obedece a regra de seleção no número quântico J ($\Delta J = 0, \pm 1$, com exceção de $J = J' = 0$) [22,26].

Os demais termos da equação que regem as transferências de energia pelo mecanismo de troca são os termos S_{ex}^x , que descrevem a força da interação de troca entre os estados doador (S_{ex}^L) e aceitador (S_{ex}^{Ln}), o termo G, que representa a degenerescência do estado doador e o termo F, que representa o fator de sobreposição espectral entre os estados doador e aceitador, considerando a diferença energética entre os estados.

O próximo tópico discutirá um pouco a respeito da teoria de Judd-Ofelt e regras de seleção para as transições observadas nos espectros de compostos contendo o íon Eu^{3+} .

3.5 – Teoria de Judd-Ofelt e regras de seleção para transições eletrônicas

De forma geral, as transições eletrônicas podem ocorrer através dos mecanismos de dipolo elétrico (normal ou forçado), dipolo magnético, quadrupolo elétrico, e acoplamento dinâmico.

Segundo o postulado da regra de Laporte, ou regra de paridade, transições eletrônicas que ocorram entre orbitais de mesma paridade são proibidas e, portanto, não deveriam ocorrer. As transições $f-f$ ocorrem envolvendo orbitais de mesma paridade, sendo, portanto, proibidas pela regra de Laporte, quando em sistemas com centro de inversão. Ainda, as mesmas não deveriam ocorrer também pelo mecanismo de dipolo elétrico, pois o operador da transição envolvido nesse mecanismo possui paridade ímpar, de forma que apenas transições que envolvam mudanças de paridade seriam permitidas.

Experimentalmente, é observado que grande parte das transições $f-f$ ocorrem de forma que o mecanismo de dipolo elétrico se ajuste adequadamente, e até o início dos anos 1960, não existiam explicações completamente adequadas para justificar o porquê desse comportamento.

Em 1962, os pesquisadores Brian Judd e George Ofelt, de maneira totalmente independente, produziram trabalhos a respeito de uma teoria que explicasse as transições observadas para os íons lantanídeos [27]. A teoria consiste no efeito que o campo cristalino pode provocar nas funções de ondas dos elétrons $4f$ dos íons lantanídeos.

Levando em consideração o potencial do campo cristalino, dado pela expressão:

$$V = V_{par} + V_{ímpar} \quad (7)$$

Equação 7: Equação do potencial do campo cristalino. **Fonte:** retirada da referência [28].

Considera-se que o termo par da equação descreve os desdobramentos $^{2S+1}L_J$, enquanto o termo ímpar da equação é o responsável pela mistura dos

estados $4f$ e $5d$. Uma vez misturados, esses estados não apresentam paridade definida, o que acaba por relaxar a regra de seleção de Laporte [28, 29].

Assim, com a mistura dos estados $4f$ e $5d$, as transições eletrônicas poderiam ocorrer segundo um mecanismo semelhante ao de dipolo elétrico. A esse mecanismo foi dado o nome de dipolo elétrico “forçado”.

A equação geral do modelo de Judd-Ofelt, que considera as transições via dipolo elétrico forçado, está disposta abaixo, na **Equação 8**.

$$S_{f \leftarrow i} = \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \left| \langle \psi_f \parallel U^{(\lambda)} \parallel \psi_i \rangle \right|^2 \quad (8)$$

Equação 8: Equação para transições eletrônicas segundo o modelo de Judd-Ofelt. **Fonte:** retirada das referências [27, 30].

A equação acima descreve transições eletrônicas ($S_{f \leftarrow i}$) que acontecem via mecanismo de dipolo elétrico forçado, para valores de λ igual a 2, 4, ou 6. Assim, pode-se afirmar, para o íon Eu^{3+} , que as transições que definem os Ω_2 ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$), Ω_4 ($^5D_0 \rightarrow ^7F_4$) e Ω_6 ($^5D_0 \rightarrow ^7F_6$) ocorrem via mecanismo de dipolo elétrico forçado [6, 9, 27].

Os parâmetros Ω acima citados podem fornecer ainda informações a respeito da composição estrutural do sistema aonde o íon Eu^{3+} está inserido. O parâmetro Ω_2 pode ser associado com a simetria ao redor do íon, pois a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ pode sofrer variações significativas em função dos ângulos de ligação entre Eu^{3+} e seus vizinhos mais próximos. Já os parâmetros Ω_4 e Ω_6 podem ser utilizados como parâmetros relacionados à covalência e polarizabilidade das ligações químicas em que o íon Eu^{3+} está envolvido, sendo, portanto, mais sensíveis as distâncias de ligação [31].

As transições que possuem valores diferentes de λ resultam em um operador de transição $U^{(\lambda)}$ igual a zero e, portanto, o mecanismo de dipolo elétrico forçado não é o adequado para descrever tal transição [27].

Para o mecanismo de dipolo magnético, o operador que media esse mecanismo possui paridade par, de forma que as transições $f-f$ seriam permitidas por esse mecanismo. Contudo, um ponto muito específico desse mecanismo é

que ele só torna permitidas transições que tenham ΔJ igual a 0 ou ± 1 (com exceção de $J = J' = 0$). Portanto, apenas a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ é permitida pelo mecanismo de dipolo magnético [6, 9, 27].

Por fim, as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_5$ só ocorrem em razão da mistura de J, que acontece graças ao termo ímpar da equação do potencial do campo cristalino. Nessas misturas, parte das componentes da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ se fazem presentes, possibilitando seu aparecimento. De forma geral, as bandas associadas à estas transições são muito pouco intensas nos espectros de emissão justamente pela pequena, porém presente, contribuição da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ em suas composições. Assim, pode-se dizer que as mesmas também são mediadas pelo mecanismo de dipolo elétrico forçado [6, 9, 27].

A respeito dos demais mecanismos, o mecanismo de quadrupolo elétrico é responsável por contribuições muito pequenas nas intensidades de luminescência, quando comparado aos mecanismos de dipolo elétrico forçado e de dipolo magnético. Já o mecanismo de acoplamento dinâmico, onde dipolos elétricos induzidos pela radiação incidente sobre os elétrons dos ligantes interagem com os elétrons do íon lantanídeo, contribui significativamente no seu processo de excitação [32].

Esse mecanismo explica, inclusive, as intensidades relativas de transições conhecidas como hipersensíveis ($\Delta J \leq 2$), como é o caso da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do íon Eu^{3+} [32]. Essas transições são assim chamadas pois uma vez que o acoplamento dinâmico é fortemente dependente do meio onde o íon lantanídeo está inserido, o comportamento dessas transições também será fortemente dependente do meio em que ocorrem.

Uma vez definidas as naturezas de cada transição do íon Eu^{3+} , o próximo tópico discutirá a respeito de alguns parâmetros fotofísicos obtidos em compostos contendo íons lantanídeos que são utilizados como figuras de mérito para comparações entre diferentes sistemas.

3.6 – Parâmetros fotofísicos utilizados como figura de mérito

Alguns parâmetros fotofísicos obtidos experimentalmente podem ser utilizados como padrões de comparação entre diferentes sistemas, sendo chamados de “figuras de mérito”. Na análise da performance luminescente de um determinado sistema, algumas figuras de mérito costumam ser muito utilizadas, como por exemplo o tempo de vida de estado excitado (τ), as taxas de decaimento radiativas (A_{rad}) e não-radiativas (A_{nrad}), e os valores de rendimento quântico intrínseco (Q_{Eu}^{Eu}) e rendimento quântico total (Q_{Eu}^L).

O tempo de vida de estado excitado é definido como sendo o tempo necessário para que um determinado estado emissor “e” tenha a sua população reduzida a um valor igual a $1/e$. Para se chegar à expressão do tempo de vida, podemos considerar a equação de decaimento como um modelo cinético, onde uma espécie X, no estado excitado, irá retornar ao estado fundamental, de forma que:

$$\frac{d[X^*]}{dt} = A_{\text{Total}} \cdot [X^*] \quad (9)$$

Equação 9: Modelo cinético de primeira ordem para o tempo de vida de estado excitado. **Fonte:** adaptado da referência [32].

A equação, quando resolvida para um determinado tempo t , assume a forma de:

$$[X^*] = [X^*]_0 \cdot e^{\left(-\frac{t}{\tau}\right)} \quad (10)$$

Equação 10: Resolução da equação cinética de 1ª ordem para o tempo de vida de estado excitado. **Fonte:** adaptado da referência [32].

Por definição, tem-se que o tempo de vida observado (ou total) é igual ao inverso da taxa de decaimento total, sendo:

$$\tau = \frac{1}{A_{total}} = \frac{1}{A_{rad} + A_{nrad}} \quad (11)$$

Equação 11: Definição do tempo de vida de estado excitado em função das taxas de decaimento. **Fonte:** adaptado da referência [32].

As medidas para a determinação do tempo de vida total (τ) podem ser facilmente realizadas em equipamentos convencionais. A partir desse dado, e utilizando a **Equação 11**, pode-se também determinar a taxa de decaimento total, definida como:

$$A_{total} = \frac{1}{\tau} = A_{rad} + A_{nrad} \quad (12)$$

Equação 12: Definição da taxa de decaimento total em função do valor de tempo de vida. **Fonte:** adaptada da referência [32].

Para a determinação das taxas de decaimento radiativas e não radiativas, de forma separada, é necessário fazer algumas considerações. A primeira delas é que cada transição eletrônica do íon Eu^{3+} observada no espectro de emissão irá contribuir para o valor total das taxas de decaimento. Então, deve-se integrar cada transição observada no espectro de emissão. Em seguida, é feita a razão entre cada área integrada e a área da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, especialmente escolhida por ser uma transição que é quase que puramente mediada pelo mecanismo de dipolo magnético, sendo, portando, praticamente independente da simetria do sistema.

A partir do cálculo das razões entre as áreas integradas das transições eletrônicas, cada razão deverá ser multiplicada por 50 [33]. O valor 50 é obtido através da expressão abaixo.

$$\frac{1}{\tau_{rad}} = A_{MD} \cdot \eta^3 \left(\frac{A_{total}}{A_{01}} \right) \quad (13)$$

Equação 13: Determinação do valor de A_{rad} através do método da integração do espectro de emissão. **Fonte:** retirada das referências [6, 34].

Na expressão acima, η é o índice de refração do meio ($\sim 1,5$), A_{MD} é a probabilidade de emissão espontânea da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (MD, dipolo magnético), que possui valor calculado de $14,65 \text{ s}^{-1}$ [34]. O produto de A_{MD} e η^3 é aproximadamente igual a 50 s^{-1} . Dessa forma, a soma de todos os A_{rad} para cada transição será o valor de A_{rad} total. Com o valor de A_{rad} , pode-se descobrir o valor de A_{nrad} isolando-se o termo na **Equação 12**.

Uma vez calculados os valores de A_{rad} e A_{nrad} , pode-se utilizá-los como parâmetros de comparação com outros sistemas, onde o A_{rad} diz respeito à emissão de luz e o A_{nrad} como parâmetro de perdas que não sejam na forma de radiação eletromagnética.

Outra figura de mérito importante utiliza a relação entre as taxas de decaimento A_{rad} e A_{nrad} simultaneamente para avaliar a performance de um determinado composto. Essa figura de mérito é chamada de eficiência quântica ou rendimento quântico intrínseco (Q_{Eu}^{Eu}) [32].

O rendimento quântico intrínseco pode ser determinado através da relação:

$$Q_{Ln}^{Ln} = \frac{A_{rad}}{A_{rad} + A_{nrad}} \quad (14)$$

Equação 14: Equação do cálculo do rendimento quântico intrínseco. **Fonte:** adaptado da referência [32].

A figura de mérito “rendimento quântico intrínseco” serve para analisar a capacidade que um determinado material tem em emitir a radiação absorvida, através do estado emissor do íon lantanídeo, em razão da quantidade de energia desperdiçada de forma não radiativa. Naturalmente, esse valor pode variar de 0 a 1, onde 0 representa um sistema que não emite luz pelo nível emissor do lantanídeo, e 1, que representa um material extremamente eficiente em termos de emissão de luz.

Por fim, o último parâmetro utilizado como figura de mérito é o rendimento quântico total, que correlaciona a quantidade de fótons absorvidos pelo sistema e a respectiva quantidade de fótons emitidos, sejam eles emitidos pelo íon

lantanídeo ou por qualquer outro estado emissor. O rendimento quântico total pode ser definido como:

$$Q_{Ln}^L = \frac{n^{\circ} \text{ de fótons emitidos}}{n^{\circ} \text{ de fótons absorvidos}} \quad (15)$$

Equação 15: Equação do cálculo do rendimento quântico total. **Fonte:** adaptado da referência [32].

Com esses parâmetros calculados, pode-se comparar quaisquer compostos baseados em íons lantanídeos e definir uma ordem lógica em termos de eficiência de luminescência.

O próximo tópico discutirá um pouco a respeito de uma poderosa ferramenta no auxílio a proposição de estruturas e de auxílio a explicação de resultados experimentais: os métodos de cálculos computacionais.

3.7 – Utilização de química computacional como ferramenta auxiliar de investigação

Muitas vezes a determinação estrutural de diversos compostos, como por exemplo complexos, pode ser uma tarefa árdua, ainda mais quando dados advindos de técnicas como a difração de raios X não estão disponíveis. Nesses casos, a simulação computacional de estruturas, e a análise de propriedades advindas dessas estruturas, pode nos dar indícios valiosos que auxiliem na proposição estrutural de compostos. Porém, os métodos computacionais não servem apenas no auxílio de proposição estruturais, mas também na seleção de potenciais estruturas para determinadas aplicações [35, 36].

Por exemplo, sabe-se que as energias dos estados excitados são muito importantes no processo de absorção e transferência de energia para os íons lantanídeos [37, 38]. Assim, pode-se propor uma variedade de estruturas e a partir da análise dos estados excitados dessas estruturas teóricas fazer uma seleção de melhores candidatos a sistemas mais luminescentes.

Dessa forma, a predição de propriedades e também o desenvolvimento de modelos que auxiliem no entendimento de resultados experimentais pode ser muito facilitado através da utilização de modelos computacionais.

Dentre os vários métodos computacionais disponíveis, destacam-se dois, sendo eles os métodos semiempíricos e DFT/TD-DFT, onde DFT é uma sigla advinda da língua inglesa *density functional theory*, ou teoria da densidade funcional, e TD-DFT diz respeito à *Time-dependent density functional theory*, ou seja, teoria funcional da densidade dependente do tempo [39]. O método semiempírico utiliza uma abordagem menos complexa para a realização dos cálculos computacionais, resultando em custos computacionais relativamente mais baixos [40]. Em contrapartida, os resultados, apesar de muitas vezes satisfatórios, podem conter erros um pouco mais expressivos do que os cálculos realizados através de métodos com maior nível de teoria [39].

Nesse ponto, os cálculos baseados em DFT e TD-DFT se mostram mais interessantes, pois podem fornecer resultados ainda mais próximos aos observados experimentalmente, pois partem de cálculos com maior nível de detalhamento. A contrapartida desse método é justamente o custo

computacional, pois cálculos com alto nível de refinamento podem demorar desde dias a semanas para serem completados [39, 40].

Assim, a depender da informação a ser obtida, os cálculos baseados em métodos semiempíricos podem ser mais interessantes. Algumas otimizações estruturais de complexos que levariam dias, por exemplo, utilizando DFT, podem ser feitos em minutos utilizando cálculos semiempíricos.

Quando a modelagem computacional envolve a presença de íons lantanídeos, o cálculo ganha muito em nível de complexidade, pois a maioria das bases utilizadas não possuem instruções definidas para cálculo de estruturas que contenham elementos com orbitais internos que não estejam completamente preenchidos, como é o caso da maioria dos íons lantanídeos. Nesse caso, algumas condições de contorno precisam ser aplicadas.

No caso dos cálculos via DFT, a principal condição de contorno utilizada é a consideração de um sistema totalmente fechado, também conhecido como “*core*”, considerando uma certa quantidade de elétrons dentro desse sistema e utilizando apenas os elétrons mais externos no cálculo. Um exemplo de base que faz exatamente essa consideração, no caso do íon Eu^{3+} , é a muito utilizada MWB52 (52 elétrons no “*core*”, incluindo toda a camada 4). Nesse caso, os elétrons *f* são tratados de forma implícita. Caso o cálculo necessite ser realizado considerando os elétrons *f* na parte externa desse “*core*”, pode-se utilizar a base MWB28 (28 elétrons no “*core*”), que remove os orbitais da camada 4, incluindo os *f*, de dentro desse “*core*”. Logicamente que a retirada dos elétrons da camada 4 de dentro do “*core*” irá implicar em um aumento significativo do custo computacional.

Já os modelos semiempíricos de cálculo utilizam uma outra condição, denominada “*sparkle*”, que possui idealizadores notórios, como por exemplo os Professores Doutores Oscar Manoel Loureiro Malta, Alfredo Mayall Simas e Gilberto F. de Sá [41, 42], grandes referências em química teórica de íons lantanídeos. A condição “*sparkle*” realiza a substituição do íon lantanídeo por um ponto de carga $3+$, nas coordenadas cartesianas onde o íon estava inserido anteriormente. Essa condição só é possível através da consideração de que as ligações Ln^{3+} - ligantes possuem um caráter fortemente iônico [9] e, portanto, podem ser consideradas como interações quase 100% eletrostáticas. Para que

as distâncias de ligação sejam próximas entre esse ponto de carga 3+ e os primeiros vizinhos do íon lantanídeo, um termo a mais é colocado na equação, sendo esse o termo $\exp(-\alpha\chi)$, onde o termo “ α ” fornece a informação a respeito da dureza do elemento e, conseqüentemente, a respeito do raio iônico do íon lantanídeo utilizado [43].

Os modelos semiempíricos de cálculo mais utilizados, e inclusive com a implementação “*sparkle*”, são os modelos AM1 [44], PM3 [45], PM6 [46], PM7 [47] e RM1, sendo esse último desenvolvido em Recife (RM1 = Recife Model 1) pelos professores Gerd B. Rocha, Ricardo O. Freire, Alfredo M. Simas, em colaboração com o professor James J. P. Stewart [48], que desenvolveu, dentre vários modelos semiempíricos, o AM1 (*Austin Model 1*) [44].

Uma vez discutida a importância da utilização de modelos computacionais, de forma a auxiliar no desenvolvimento científico, o próximo tópico discutirá a respeito das aplicações dos complexos desenvolvidos nessa tese.

3.8 – Aplicações

3.8.1 – Termometria de luminescência

Uma vez que a radiação absorvida pelos íons lantanídeos pode ser emitida de duas formas, radiativamente (emissão de fótons) ou não radiativamente (vibrações moleculares, por exemplo), a temperatura onde o íon lantanídeo está inserido pode influenciar drasticamente nas respostas luminescentes [49, 50].

É conhecido na literatura que as vibrações moleculares, em caso de compostos como complexos, ou de rede em sistemas inorgânicos, diminuem drasticamente com a diminuição da temperatura [49]. Assim, em temperaturas mais baixas, é de se esperar que as taxas de decaimento não radiativas diminuam e, conseqüentemente, as taxas de decaimento radiativas aumentem. Dessa forma, pode-se utilizar a luminescência como ferramenta de análise de temperatura, nos mais diversos meios.

Uma vez que as tecnologias atuais permitem que medidas de luminescência sejam realizadas em sistemas com baixíssimas concentrações de íons emissores, uma nova dimensão pode ser estudada a partir desses compostos. No caso, a dimensão nanométrica pode ser avaliada, uma vez que o fenômeno de luminescência pode ser identificado, por exemplo, quando a concentração de íons emissores é de aproximadamente $0,1 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ [51].

O principal parâmetro afetado pela variação da temperatura é o valor de A_{nrad} , que tem a sua relação com a temperatura descrita pela equação abaixo.

$$A_{\text{nrad}} = A * e^{\left(\frac{\Delta E}{K_b * T}\right)} \quad (16)$$

Equação 16: Relação entre o valor de A_{nrad} e a temperatura do meio. **Fonte:** retirada de referência [32, 52].

Na equação acima, o termo A é um fator pré-exponencial, ΔE é a diferença entre estados energéticos, como por exemplo o nível emissor $^5\text{D}_0$ do íon Eu^{3+} e algum nível próximo. Neste caso, osciladores OH da molécula de água,

geralmente envolvendo múltiplo de 4 quando se considera o estiramento vibracional da molécula, podem combinar suas energias de vibração e alcançar o estado emissor do Eu^{3+} , levando a perdas via relaxação multifonon. K_b é a constante de Boltzmann e T a temperatura do meio.

Uma vez que o termo relativo a temperatura se encontra no denominador do termo exponencial, é compreensível que os valores de A_{nrad} variem proporcionalmente com a temperatura. Dessa forma, a luminescência do sistema também será afetada pela temperatura [53]. Assim, a pelo menos 50 atrás, no começo dos estudos relativos à influência da temperatura na luminescência, a variação da intensidade da luminescência era utilizada diretamente como ferramenta de avaliação [54].

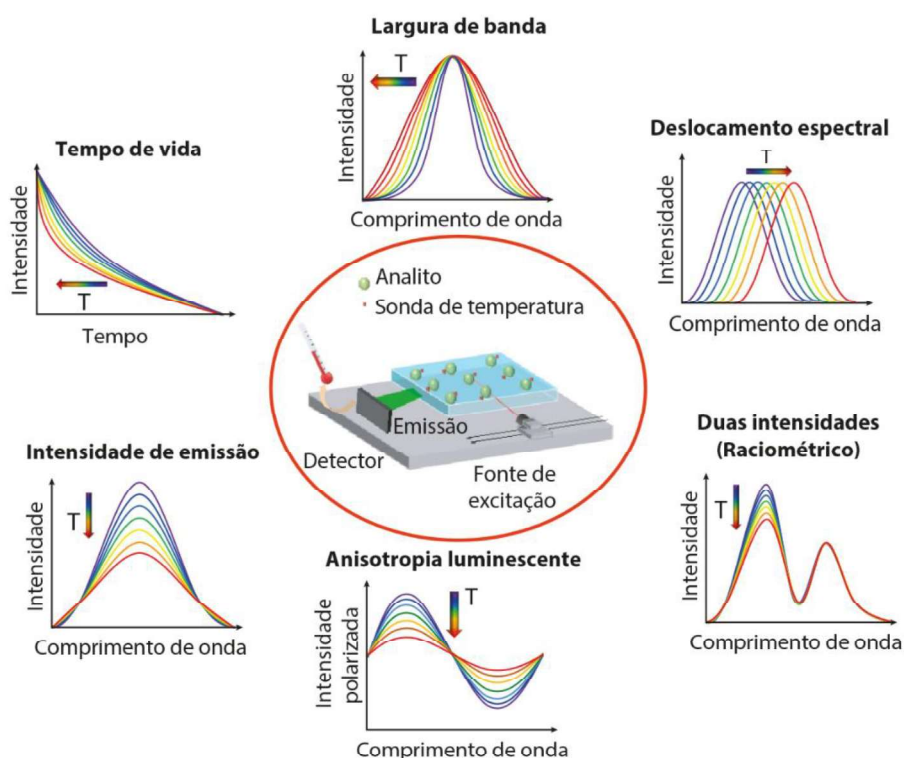
Porém, anos mais tarde, começou a ser notada que a intensidade de luminescência por si só não poderia ser utilizada como um bom parâmetro de análise, pois a mesma pode variar significativamente em razão de outros fatores, como por exemplo a concentração de centros emissores utilizado na análise, flutuações nas redes elétricas dos equipamentos, assim como flutuações na intensidade da fonte de excitação (lâmpadas, lasers, etc), estado de agregação das amostras (que influencia fortemente no espalhamento da luz), posição das amostras no momento da análise, e também devido a diferentes sensibilidades dos equipamentos para a captura das informações experimentais [53]. Dessa forma, em razão da necessidade de aprimoramentos na reprodutibilidade dos resultados obtidos de variação da luminescência em função da temperatura, novas formas de se interpretar as respostas luminescentes foram desenvolvidas.

Uma das formas mais confiáveis de se avaliar a performance luminescente de um material em função da temperatura baseia-se na medição de duas distintas regiões espectrais que variem de forma independente em função da variação da temperatura, e com esses dados, realizar divisões entre as áreas dessas regiões nos intervalos de temperatura analisados. O ato de dividir áreas com comportamentos diferentes em função da temperatura é conhecido como método ratiométrico de análise, e esse método é muito utilizado em razão da diminuição dos erros associados, invariavelmente presentes, durante as medições [53, 54]. Por exemplo, uma vez que cada medida completa

está susceptível a variações da rede elétrica, a razão entre duas áreas de um mesmo espectro eliminará a influência desse interferente.

Além do método ratiométrico de análise, outros métodos podem também ser utilizados para se observar a influência da temperatura na luminescência de um composto, como mostrado na **Figura 4**.

Figura 4: Formas de variação da luminescência em função da temperatura.



Fonte: retirada da referência [32].

Seja qual for a forma de se analisar a influência da temperatura na luminescência de um determinado composto, quando se estabelece o critério a ser analisado, esse critério recebe o nome de parâmetro termométrico, e é representado pela letra grega delta (Δ) [54]. O parâmetro termométrico é assim chamado pois é o parâmetro que irá variar em função da temperatura, portanto termo – métrico (medidor de temperatura).

Quando um parâmetro termométrico é definido, é importante mensurar qual a influência da temperatura sobre ele, de forma a se identificar a taxa de sua variação em função da temperatura. O valor dessa alteração no parâmetro

termométrico em função da variação em 1 °C ou 1 K de temperatura é chamado de sensibilidade térmica relativa, definido pela equação abaixo.

$$S_r = \frac{1}{\Delta} \left| \frac{d\Delta}{dT} \right| \quad (17)$$

Equação 17: Equação do cálculo da sensibilidade térmica relativa de um parâmetro termométrico. **Fonte:** adaptado da referência [32, 54].

Após a definição da sensibilidade térmica relativa de um parâmetro termométrico obtido para um composto qualquer, é necessário calcular também qual a menor temperatura que essa sensibilidade térmica relativa consegue aferir de forma precisa. Essa grandeza é chamada de incerteza da temperatura, e pode ser definida pela equação abaixo.

$$\delta T = \frac{1}{S_r} \left| \frac{d\Delta}{\Delta} \right| \quad (18)$$

Equação 18: Cálculo da incerteza da temperatura. **Fonte:** retirada da referência [32, 53].

Por fim, para que um determinado composto seja melhor avaliado quanto a sua capacidade de ser aplicado como um termômetro luminescente, é necessário que as informações observadas através da análise pelo parâmetro termométrico escolhido sejam reprodutivas, ou seja, se mantenham igual mesmo em condições de análise diferentes, e repetitivas, de forma que após ciclos de aquecimento e resfriamento os valores relativos a performance termométrica (S_r e δT) não se alterem para uma mesma dada temperatura. Quantitativamente falando, a repetibilidade pode ser definida de acordo com a equação abaixo.

$$R = 1 - \frac{\max(\Delta_c - \Delta_i)}{\Delta_c} \quad (19)$$

Equação 19: Determinação da repetibilidade de um parâmetro termométrico. **Fonte:** retirada da referência [32].

Na equação acima, as grandezas Δ_c e Δ_i representam a média dos valores dos parâmetros termométricos obtidos e o valor do parâmetro termométrico obtido para cada ciclo.

Assim, com todo esse conjunto de grandezas, pode-se avaliar completamente a performance de um determinado composto para ser aplicado no desenvolvimento de termômetros luminescentes. A respectiva aplicação final ficará condicionada apenas as necessidades que cada aplicação possui. Por exemplo, na área de eletrônica, não são necessários sistemas que apresentem sensibilidade térmica relativa exageradamente elevados, pois nessa aplicação a variação de temperatura dos sistemas eletrônicos é muito alta, quando comparados sistemas funcionando adequadamente ou apresentando algum problema. Já para aplicações biológicas, deve-se utilizar compostos que apresentem sensibilidade térmica relativa bastante elevadas, pois a variação de temperatura nesses sistemas não será maior de que no máximo alguns graus celsius, podendo muitas vezes variar em menos de 1 °C.

Uma vez discutido os conceitos básicos relativos à termometria de luminescência, o próximo tópico discutirá a respeito da segunda aplicação onde os complexos desenvolvidos nessa tese foram testados, a aplicação como concentradores solares luminescentes (Ln-LSC's).

3.8.2 – Concentradores solares

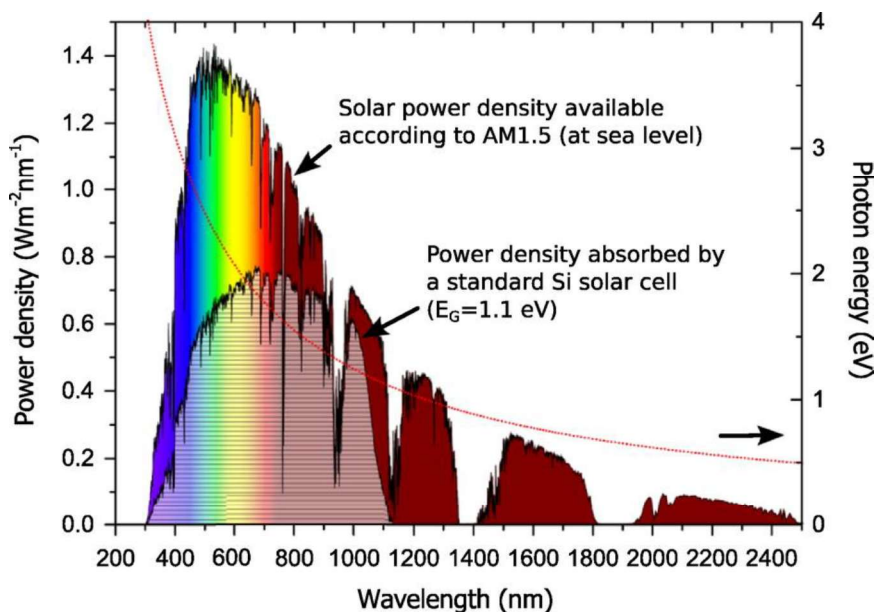
Com o avanço das tecnologias e da sociedade como um todo, cada vez mais se faz necessário a utilização de energia elétrica, o que alavanca as tentativas de produção de novos materiais produtores de energia. Além disso, pesquisas também vêm sendo desenvolvidas com o intuito de se aprimorar os métodos de produção já existentes [55].

Em paralelo ao crescimento da demanda energética, é notado um aumento nos esforços para o aprimoramento de formas de geração de energia elétrica que sejam mais amigáveis ao meio ambiente, uma vez que o planeta Terra já começa a dar sinais de esgotamento de diversos recursos naturais, além de um crescente aumento nos níveis de poluição do ar, solo e água [56].

Uma das formas amigáveis de geração de energia elétrica de maior destaque baseia-se na conversão da radiação eletromagnética do sol em energia elétrica, chamada de energia solar. Nesses sistemas, a radiação solar é absorvida por um conjunto de materiais, que promovem a formação de pares elétron-buraco, o que possibilita a geração de corrente elétrica em um circuito externo. Porém, apenas uma fração da radiação produzida pelo sol pode ser aproveitada pelas células fotovoltaicas convencionais, de forma que ainda existe um espaço considerável para melhorias nessa área.

Atualmente, grande parte da radiação eletromagnética produzida pelo sol na região do ultravioleta e na região do infravermelho não são aproveitadas, como mostrado na **Figura 5**, abaixo.

Figura 5: Comparação entre os espectros de emissão solar ao nível do mar (cores do violeta ao bordô) e absorção de uma célula solar padrão de Si (branco pálido).

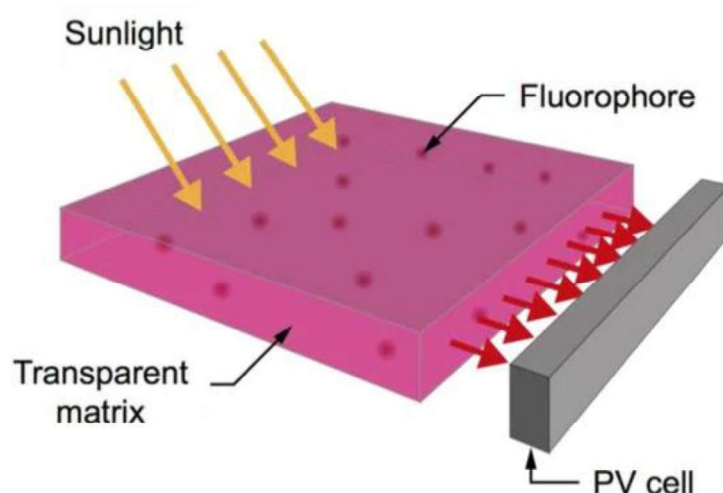


Fonte: retirada da referência [57].

Visando então o aumento da parcela de radiação solar que pode ser convertida em energia elétrica, uma estratégia interessante é a utilização de compostos que possam absorver em regiões onde a célula solar apresenta baixa eficiência, e então converter essa radiação absorvida em luz com energia na região de absorção da célula solar. Por exemplo, compostos que absorvam a radiação ultravioleta e a converta para radiação na região do visível (via *downshifting* ou *downconversion*) ou então compostos que absorvam no infravermelho e emitam no visível (via *upconversion*). Em ambos os casos, a utilização de compostos contendo íons lantanídeos se faz muito interessante, pois pode-se selecionar especificamente a região de interesse para a conversão de radiação em função do lantanídeo escolhido. Em sistemas que absorvam radiação na região do ultravioleta e emitam no visível pode-se utilizar, por exemplo, compostos que contenham o íon Eu^{3+} , que invariavelmente apresentará emissão na região do vermelho [58]. Já para sistemas baseados em *upconversion*, um sistema já empregado no desenvolvimento de Ln-LSC's é o bem elucidado par de íons lantanídeos $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, onde o Yb^{3+} tem a função de absorver a radiação na região do infravermelho e transferir para o Er^{3+} , que após a combinação de 2 fótons poderá emitir radiação na região do verde, principalmente [59].

O princípio de funcionamento de um concentrador solar luminescente consiste na captura dos fótons que são incididos sobre a superfície do dispositivo, e então eles são guiados até as suas extremidades, onde estão posicionadas células fotovoltaicas. Durante a etapa de absorção da radiação incidida e conduzida até as extremidades do concentrador, os materiais luminescentes introduzidos no sistema realizarão a conversão dessa radiação para que a célula fotovoltaica as possa absorver de forma eficiente, gerando o aumento da energia elétrica produzida [60]. A representação de um concentrador solar luminescente está disposta abaixo.

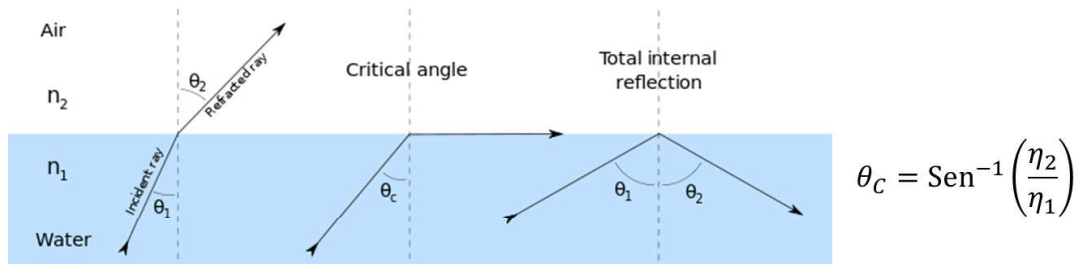
Figura 6: Representação esquemática de um concentrador solar luminescente.



Fonte: retirada da referência [60].

O fenômeno que explica a condução da radiação absorvida pelo concentrador solar luminescente está intimamente relacionado com os conceitos referentes a física óptica, mais precisamente com o princípio de refração e reflexão da luz. O ângulo limite θ_c de até 90° precisa ser respeitado para que a radiação absorvida consiga ser conduzida, no máximo, paralelamente a interface entre o concentrador e outro dielétrico, no caso o ar. Ângulos maiores do que 90° resultariam no escape da radiação, diminuindo a performance do concentrador. Em condições abaixo do ângulo crítico, a radiação será totalmente refletida, em um fenômeno denominado reflexão interna total. Todos esses ângulos são determinados respeitando a lei de Snell, mostrada na **Figura 7**, abaixo.

Figura 7: Ângulos de incidência de luz e equação para a determinação do ângulo máximo de incidência de radiação.



Fonte: adaptada da referência [61].

Para se avaliar a eficiência de um determinado concentrador solar luminescente, algumas figuras de mérito precisam ser calculadas. Porém, antes de apresentá-las, alguns parâmetros geométricos (G) e de concentração (C) necessitam ser calculados. Esses fatores podem ser calculados de acordo com as equações abaixo.

$$G = \frac{A_{in}}{A_{out}} \quad (20)$$

$$C = \frac{N_{out}}{N_{in}} \quad (21)$$

Equações 20 e 21: Determinação dos parâmetros geométricos e de concentração utilizados em LSC's. **Fonte:** Retirado da referência [32].

Nas equações acima os termos A_{in} e A_{out} representam a área irradiada e a área onde a luz emitida será concentrada, respectivamente. Já os termos N_{out} e N_{in} representa o fluxo de fótons coletados e o fluxo de fótons incidentes, respectivamente.

Com os dois parâmetros calculados, pode-se então determinar a primeira figura de mérito utilizada na área de LSC's, que é a eficiência óptica do concentrador solar (η_{opt}), definida pela equação abaixo.

$$\eta_{opt} = \frac{C}{G} \quad (22)$$

Equação 22: Eficiência óptica de um concentrador solar. **Fonte:** retirada da referência [32].

Por fim, após a determinação da eficiência óptica do LSC, outra figura de mérito muito utilizada na caracterização de um concentrador solar é a eficiência elétrica (η_{el}), determinada pela equação abaixo.

$$\eta_{el} = \eta_{opt} * PCE \quad (23)$$

Equação 23: Eficiência elétrica de um concentrador solar. **Fonte:** retirada da referência [32].

A eficiência elétrica é um parâmetro determinado quando há a junção do LSC com uma célula fotovoltaica (sistema LSC/PV), pois o termo PCE na equação acima (Eficiência de conversão de potência) contém valores que só podem ser calculados quando o LSC está conectado à uma célula fotovoltaica. O PCE pode ser determinado através da fórmula abaixo.

$$PCE = \frac{I_{SC}^L * V_0^L}{A_S * \int I_{AM1.5G} \lambda d\lambda} * FF \quad (24)$$

Equação 24: Determinação da eficiência de conversão de potência de um sistema LSC/PV. **Fonte:** adaptado da referência [61].

Na equação acima, o termo I_{SC}^L representa a corrente de curto-circuito, V_0^L é a tensão de circuito aberto, A_s é a área da superfície da célula fotovoltaica, a expressão $\int I_{AM1.5G} \lambda d\lambda$ é a integral sobre a distribuição espectral de irradiância global, normalizada pelo espectro de distribuição espectral padrão AM1.5 (Air Mass 1.5), que descreve a intensidade e a distribuição de luz solar que atinge a superfície da terra em condições padrão. Por fim, o parâmetro FF é o fator de forma, que representa a eficiência da célula em converter a máxima potência disponível no ponto de máxima potência, em energia elétrica útil. Com esses dados, pode-se avaliar com segurança a performance de um determinado candidato a concentrador solar luminescente.

Por fim, o próximo tópico discutirá a respeito da utilização de compostos contendo íons lantanídeos em aplicações de natureza biológica, mais especificamente no sensoriamento de espécies reativas de oxigênio.

3.8.3 – Sensoriamento de espécies em solução e viabilidade celular

O desenvolvimento de materiais que possam ser utilizados no sensoriamento qualitativo e quantitativo de espécies de interesse biológico é um tema que tem atraído a atenção da comunidade científica, principalmente nos últimos 30 anos [62]. Como principal justificativa para o crescente interesse nesse campo de estudo está a necessidade de se desenvolver novas ferramentas que auxiliem na identificação de doenças de forma precoce, o que pode resultar em um aumento significativo das chances de sobrevivência do paciente.

Uma das principais doenças estudadas nesse âmbito é o câncer, que segundo dados da OMS, em 2022 acometeu quase 20 milhões de pessoas, e tendo vitimado aproximadamente 50% desse grupo [63]. De forma geral, o câncer pode ser resumido como uma replicação anômala e extremamente acelerada de células em um determinado hospedeiro, que foram inicialmente geradas, por exemplo, por um fragmento anômalo de DNA que não foi corrigido ou descartado pelos mecanismos de correção presentes. Dentre os principais mecanismos de correção, podem ser citados o Reparo por excisão de nucleotídeos (*NER*), Reparo por excisão de bases (*BER*), Reparo por recombinação homóloga (*HR*) e o Sistema de reparo de desalinhamento de pareamento (*MMR*) [64]. Apesar desses diferentes sistemas de reparo, em alguns casos fragmentos danificados podem escapar a esses processos, iniciando então o processo de replicação anômala. Quando isso ocorre, é observado também o processo de estresse oxidativo nas células, que expressam quantidades anômalas de diferentes moléculas, como por exemplo espécies reativas de oxigênio, que podem ser utilizadas então como parâmetro de detecção dessas enfermidades.

Uma estratégia muito utilizada para o desenvolvimento desses novos sistemas baseia-se na aplicação de compostos que apresentem o fenômeno de luminescência e que, após contato com o analito de interesse, tenha essa luminescência modificada, seja na forma de variação da intensidade de luminescência ou pela variação da coloração de emissão observada.

De forma geral, quando um determinado analito interage com um sensor qualquer, ele pode se ligar a esse sensor, de forma que todo o processo de luminescente seja modificado. Por exemplo, o trabalho publicado por B. Song *et al.* [65], mostra a utilização de um complexo de Eu^{3+} , a princípio fracamente luminescente, que após interagir com uma molécula de $^1\text{O}_2$ apresenta um aumento significativo da luminescência observada. Isso pode ser explicado em termos de composição estrutural do complexo, onde o ligante utilizado possui um grupo derivado do antraceno, que pode reagir seletivamente para a presença de $^1\text{O}_2$, e levar à formação de um endoperóxido em sua estrutura. A formação do endoperóxido resulta em uma diminuição da interação tripleto - tripleto, responsável pela supressão inicial, resultando na intensificação da luminescência observada.

Quando a luminescência do sistema aumenta em função da interação entre o sensor e o analito, pode-se avaliar então a taxa de aumento dessa luminescência em função da concentração de analito. Porém, quando existe a supressão da luminescência em decorrência dessa interação, pode-se aplicar alguns modelos cinéticos de supressão para se entender melhor esse comportamento. O modelo mais famoso de supressão da luminescência foi desenvolvido pelo físico alemão Otto Stern e pelo Físico-químico alemão Max Volmer, recebendo o nome de modelo cinético de supressão intermolecular de Stern-Volmer [66].

Para entender esse modelo, devemos levar em consideração que todo processo de luminescência, seja ele fluorescência ou fosforescência, deve ser tratado como um processo de desativação, nesses casos, do tipo desativações radiativas, pois a emissão de luz resulta no retorno das espécies do estado excitado para o estado fundamental. A partir desse entendimento, o modelo descreve que a presença de uma outra espécie química no meio, nesse caso o analito, pode acelerar esse processo de desativação do sistema. A essa espécie que acelera o processo de desativação, dá-se o nome de desativadora (do inglês, *quencher*) [66].

Matematicamente, o modelo de supressão de Stern-Volmer pode ser descrito pela equação a seguir:

$$\frac{I_0}{I} = 1 + K_{SV} * [Q] \quad (25)$$

Equação 25: Equação do modelo cinético de supressão da luminescência proposto por Stern-Volmer. **Fonte:** adaptada da fonte [66].

A equação acima relaciona as intensidades de luminescência na ausência (I_0) e na presença de um supressor (I), a constante de Stern-Volmer (K_{SV}), definida pelo produto entre a constante de supressão bimolecular (k_q) e o tempo de vida de estado excitado do emissor na ausência de um supressor (τ_0), e a concentração do supressor $[Q]$ no meio. Com o gráfico que relaciona a razão entre as intensidades em função da temperatura pode-se, inclusive, determinar o limite de detecção mínimo (min-LOD, $LOD = \text{limit of detection}$) de um sensor para um respectivo analito, de forma a poder comparar o resultado obtido com outros sensores já descritos em literatura. Para que o limite de detecção seja obtido, deve-se utilizar o desvio padrão (σ) da curva gerada e o valor da constante de Stern-Volmer, também obtida pelo gráfico. Dessa forma, pode calcular o limite de detecção pela equação abaixo.

$$LOD = \frac{3\sigma}{K_{SV}} \quad (26)$$

Equação 26: Cálculo do limite de detecção pelo modelo de Stern-Volmer. **Fonte:** retirado da referência [67].

Dessa forma, com a equação acima, pode-se então comparar a performance de sensoriamento dos compostos sintetizados com outros compostos já relatados em literatura. Quando medidas quantitativas não são possíveis, estudos qualitativos também podem oferecer resultados interessantes a respeito da capacidade de sensoriamento de qualquer analito.

Outro aspecto importante na utilização de qualquer tipo de composto em meio biológico é a necessidade de se avaliar possíveis efeitos adversos no organismo hospedeiro, desde compostos que sejam utilizados *in vivo* (quando a análise é feita através da inserção direta no paciente, ou mesmo *in vitro* (quando as células ou região analisada são retiradas do hospedeiro) [68].

Para se avaliar potenciais danos celulares, pode-se realizar a determinação dos limites máximos, em termos de concentração, para a morte celular de 50% de células analisadas [68, 69]. Esse parâmetro se chama IC_{50} (*do inglês half-maximal inhibitory concentration*), e pode ser utilizado tanto para células saudáveis, quanto para células que apresentem alguma disfunção, como por exemplo o câncer [69]. Quando duas linhas diferentes, de uma mesma região do organismo hospedeiro, (linhagem saudável e tumoral de pulmão, por exemplo) são aferidas em termos de IC_{50} , pode-se então realizar uma razão entre ambos os valores, para a determinação de um novo parâmetro, denominado “índice de seletividade” [70]. O índice de seletividade mostra qual a propensão que um determinado composto apresenta em inibir as funções biológicas de uma determinada linhagem celular (morte celular), em razão de outra linhagem. Assim, pode-se observar qual a propensão que um composto tem em matar celular tumorais, frente a células saudáveis, por exemplo [70].

Quando compostos têm alta seletividade para a destruição de células tumorais, em detrimento de células saudáveis, os mesmos podem ser estudados mais profundamente quanto à sua potencialidade de aplicação como fármacos [69]. Já quando a seletividade não é significativa e a toxicidade é elevada, o composto em questão é geralmente direcionado para testes que não envolvam o contato direto com o organismo do paciente, ou seja, testes *in vitro*. Dessa forma, para a aplicação em sensoriamento em meio celular é importante também saber os riscos associados a utilização dos compostos em meio celular [71].

Com o fim do capítulo referente a introdução dessa tese, os próximos discutirão a respeito da síntese, caracterização e aplicação dos complexos desenvolvidos durante os quatro anos de trabalho.

4 – Objetivos

Como objetivos gerais desta tese teve-se a síntese de ligantes derivados da 1,10–fenantrolina, com sistema p estendido, para a confecção de novos complexos luminescentes contendo o íon Eu^{3+} como centro emissor. Além dos derivados da 1,10–fenantrolina, incluiu-se na estrutura básica de todos os complexos o ligante tta, para também atuar como antena ao íon lantanídeo escolhido.

Ainda, objetivou-se a aplicação dos complexos sintetizados nas áreas de termometria luminescente, concentradores solares luminescentes e sensoriamento de oxigênio singleto.

Objetivos específicos da tese:

- Síntese e caracterização dos ligantes derivados da 1,10–fenantrolina (pib, pib_4CH₃, pib_4F, pin_2OH e aip);
- Síntese e caracterização de novos complexos luminescentes de Eu^{3+} , coordenados ao ligante β -dicetona tta e os derivados da 1,10–fenantrolina;
- Estudos computacionais para melhor compreender e justificar os comportamentos ópticos dos complexos sintetizados;
- Confecção de filmes baseados em SiCO, PMMA e PVP, contendo os complexos sintetizados;
- Avaliação da performance luminescente em função da variação da temperatura (termometria);
- Avaliação da performance dos filmes incorporados com os complexos luminescentes como concentradores solares luminescentes;
- Estudos de toxicidade celular dos ligantes e complexos sintetizados, para futura aplicação no sensoriamento quantitativo de oxigênio singleto em meio celular.

5 – Métodos experimentais

Todas as sínteses foram conduzidas utilizando atmosfera comum, sem a necessidade de atmosferas controladas. Óxido de európio (III) (Sigma, 99,99%), 1,10-fenantrolina monoidratada (Neon, $\geq 98\%$), benzaldeído (Sigma, $\geq 99\%$), 4-metilbenzaldeído (Sigma, $\geq 98\%$), 4-Fluorobenzaldeído (Sigma, $\geq 98\%$), 2-hidroxi-1-naftaldeído (Sigma, $\geq 99\%$), 9-antraldeído (Sigma, $\geq 98\%$), 4,4,4-trifluoro-1-(2-tienil)-1,3-butadiona (Sigma, $\geq 98\%$), acetato de amônio (Neon, $\geq 99\%$), hidróxido de sódio (Neon, $\geq 98\%$), ácido acético (Synth, $\geq 99\%$), ácido nítrico (Neon, $\geq 98\%$), ácido sulfúrico (Neon, $\geq 98\%$), etanol (Neon, $\geq 99\%$), metanol (Neon, $\geq 99\%$), brometo de potássio (Neon, $\geq 99\%$), éter dietílico (Neon, $\geq 99\%$), hexano (Neon, $\geq 99\%$), carbonato de sódio (Neon, $\geq 99\%$), hidróxido de amônio (Neon, $\geq 98\%$), tetraidrofurano (Neon, $\geq 99\%$), e clorofórmio (Neon, $\geq 99\%$) foram adquiridos comercialmente e utilizados sem purificação prévia.

5.1 – Síntese do ligante precursor 1,10-Fenantrolina-5,6-diona (phen-diona)

O ligante phen-diona foi sintetizado conforme descrito em literatura, com poucas modificações [72]. Em um béquer, 5,0 mmol de 1,10-fenantrolina monoidratada e 8,4 mmol (1,7 vezes excesso) de brometo de potássio foram adicionados. Os reagentes foram misturados até que os cristais de 1,10-fenantrolina monoidratada não estivessem mais visíveis. Em seguida, a mistura foi transferida para um balão de fundo redondo equipado com uma haste magnética.

Então, foi adicionada a esse balão uma mistura 2:1 de ácido sulfúrico/ácido nítrico concentrados, gota a gota. Imediatamente um gás castanho começou a ser formado (NO_2 , além de Br_2). Um condensador foi então conectado ao balão, e a mistura foi aquecida a 150°C por 4 horas. Após o tempo reacional, a mistura foi resfriada à temperatura ambiente e vertida em um béquer contendo gelo. A solução resultante teve o seu pH ajustado até $\text{pH} = 6$ usando

carbonato de sódio ou hidróxido de sódio, levando à formação de uma solução amarelada turva.

A solução foi então transferida para um funil de separação e submetida a quatro extrações com porções de 10 mL de clorofórmio. A fração orgânica foi evaporada, resultando em um pó amarelo escuro. Este pó foi dissolvido em metanol e, após aquecimento e reprecipitação, o mesmo foi filtrado, lavado com porções de éter dietílico, resultando em um pó amarelo dourado. Rendimento: 82%.

5.2 – Síntese de Ligantes Derivados de 1,10-Fenantrolina (pib, pib_4CH₃, pib_4F, pin_2OH e aip)

Em um balão de fundo redondo, 3,20 mmol da phen-diona sintetizada anteriormente e 3,52 mmol (1,1 vezes em excesso) do respectivo aldeído (benzaldeído, 4-metilbenzaldeído, 4-fluorbenzaldeído, 2-hidroxi-1-naftaldeído ou 9- antraldeído) foram adicionados. Em seguida, 10 mL de ácido acético fumegante e 0,64 mol de acetato de amônio (20 vezes em excesso) foram adicionados.

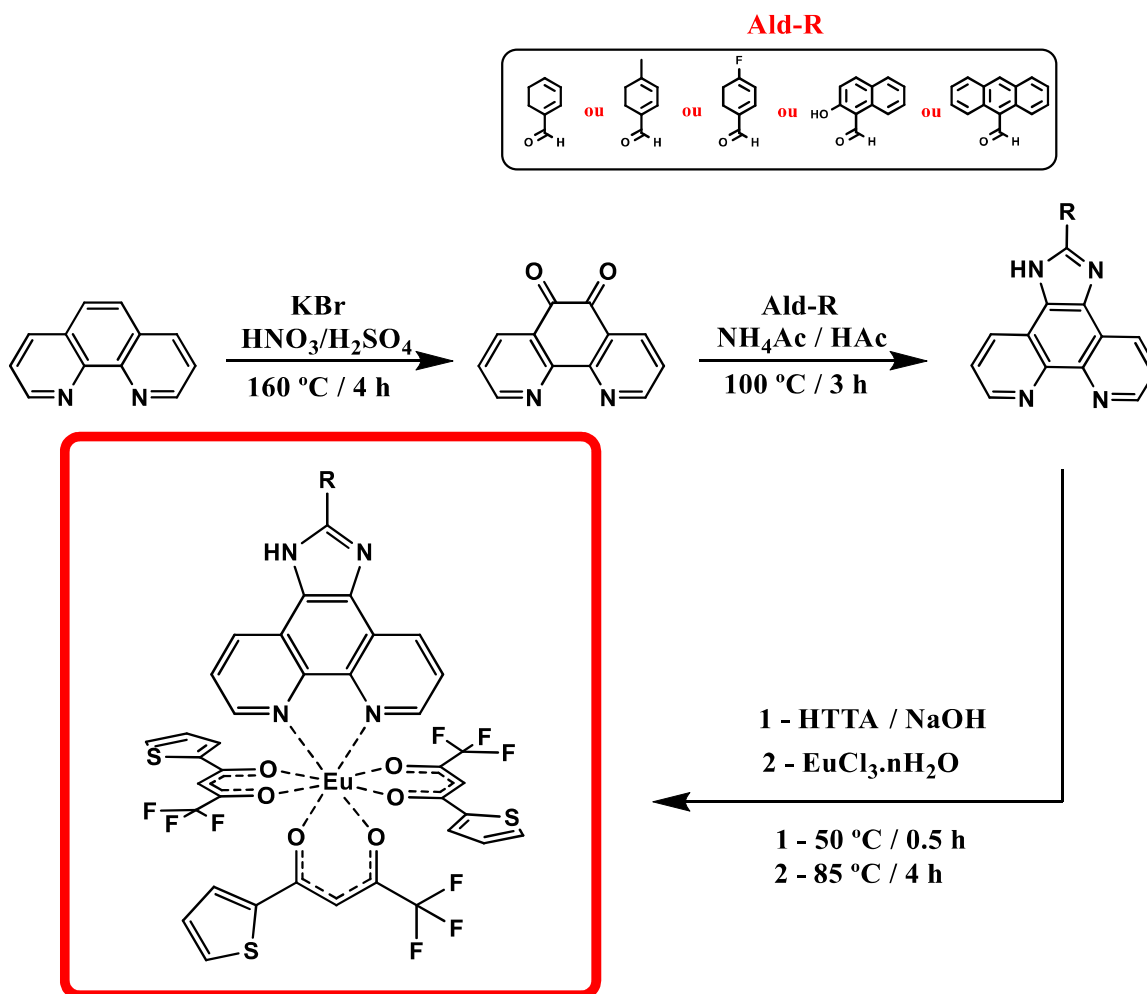
A mistura foi então aquecida por 3 horas a 100 °C, resultando em uma solução alaranjada translúcida. Após o período de aquecimento, a solução foi resfriada à temperatura ambiente e vertida em um béquer com água. A mistura foi neutralizada até pH 7 usando hidróxido de amônio, levando à formação de um precipitado alaranjado. O precipitado foi filtrado, e o pó resultante foi lavado com água destilada para eliminar o excesso de ácido e sais precipitados.

Por fim, o precipitado obtido foi recristalizado utilizando metanol, seguido de filtração e lavagem com éter dietílico, resultando em um pó amarelo, para todos os ligantes [73, 74, 75 ,76, 77]. Rendimentos: 74% (pib), 80% (pib_4CH₃), 78% (pib_4F), 63% (pin_2OH) e 58% (aip).

5.3 – Síntese de Complexos [Eu(tta)₃(derivado da phen)]

Em um béquer, os ligantes derivados de 1,10-fenantrolina e a β -dicetona 4,4,4-trifluoro-1-(2-tienil)-1,3-butanediona (tta) foram adicionados na proporção de 1:3. Em seguida, 10 mL de metanol e 5 mL de THF foram adicionados, juntamente com 3 equivalentes de uma solução aquosa de hidróxido de sódio de concentração 1 mol L⁻¹. A mistura foi agitada por 30 minutos a 50 °C para garantir a completa desprotonação da β -dicetona. Após a etapa de desprotonação, a solução foi adicionada, gota a gota, em um balão de fundo redondo contendo 1 equivalente de uma solução de EuCl₃ em etanol/água. A mistura foi então aquecida a 85 °C por 4 horas. Após o término do período de aquecimento, a solução foi resfriada à temperatura ambiente e os solventes voláteis foram removidos, resultando em um pó de cor amarelo/laranja. O pó foi solubilizado em clorofórmio, precipitado com hexano, e então filtrado. Por fim, os compostos foram lavados com hexano secados em dessecador [78]. O processo todo resultou no isolamento de um pó de coloração amarelada. Rendimentos: 73% ([Eu(tta)₃(pib)]), 72% ([Eu(tta)₃(pib_4CH₃)]), 70% ([Eu(tta)₃(pib_4F)]), 68% ([Eu(tta)₃(pin_2OH)]), 63% ([Eu(tta)₃(aip)]). Todos os procedimentos sintéticos para a obtenção dos complexos finais, desde a síntese dos ligantes, estão representados no **Esquema 1**.

Esquema 1: Representação da síntese dos ligantes e complexos finais utilizados nessa tese.



Fonte: autoria própria.

5.4 – Técnicas de caracterização utilizadas

5.4.1 – Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

As medidas de Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas utilizando um espectrômetro de absorção BRUKER VERTEX 70 equipado com um detector de DLATGS (Sulfato de Triglicina Deuterado dopado com L-Alanina) na região do infravermelho médio, cobrindo a faixa de 400 cm⁻¹ a 4000 cm⁻¹. As medidas foram realizadas com 64 varreduras e resolução de 1 cm⁻¹. O modo de Reflectância Total Atenuada (ATR) foi empregado, utilizando um suporte de cristal de diamante.

5.4.2 – Espectroscopia de absorção na região do UV-vis (UV-vis)

As medidas de UV-vis foram realizadas utilizando um espectrofotômetro Cary 60, da Agilent Technologies®. Os experimentos foram conduzidos em solução etanólica com concentrações variando de $1,10^{-6}$ a $1,10^{-5}$ mol L⁻¹. Para cálculos de absorvidade molar, quatro diferentes concentrações foram preparadas para cada composto, e os valores foram obtidos através do coeficiente angular do ajuste linear.

5.4.3 – Espectrometria de Massa por Ionização por Electrospray (ESI-MS)

As medidas de espectrometria de massas foram realizadas em solução etanólica com uma concentração aproximada de 1 mg/mL, utilizando um instrumento Thermo LCQ-fleet configurado para ESI-IT-MS. Foi empregado o modo de ionização por electrospray negativo (M-H)⁻, cobrindo uma faixa de massa de 200 a 2000 g mol⁻¹.

5.4.4 – Ressonância Magnética Nuclear de ¹H (¹H NMR)

As medidas de RMN foram conduzidas em DMSO-d₆ à temperatura ambiente utilizando um instrumento Bruker Fourier 300 MHz (7.1 T), com 64 varreduras por espectro adquirido.

5.4.5 – Análise elementar (CHN)

As medidas de análise elementar foram realizadas utilizando um instrumento ThermoScientific FlashEA 1112. Antes das medidas foi realizada uma calibração externa com ajuste linear utilizando padrões de calibração de BBOT, sulfanilamida e cistina. As condições de análise incluíram uma temperatura de 950 °C e um tempo de análise de 12 minutos por medida.

5.4.6 – Espectroscopia de fotoluminescência (PLS)

As medidas de fotoluminescência foram realizadas no estado sólido a 77 K usando um espectrofluorímetro Horiba-Jobin Yvon Fluorolog3 FL3-222 equipado com um fotomultiplicador Hamamatsu R928P e um Dewar com nitrogênio líquido. Medidas também foram realizadas a temperatura ambiente, em solução etanólica de concentração aproximada 1 mmol L⁻¹. Para as medidas no estado estacionário, uma lâmpada de arco curto de xenônio contínuo de 450 W (UXL-450S-O, USHIO INC.) foi utilizada durante os experimentos. Para medidas de tempo de vida de luminescência e resolvidas no tempo, uma lâmpada de flash de xenônio de arco curto de alta estabilidade de 0,15 J por pulso (FX-1102, Excelitas Technologies, 150 W) com um atraso inicial de 0,05 ms (tempo de vida) ou 0,01 ms a 0,1 ms (resolvidas no tempo) foi empregada.

5.4.7 – Ensaios de fotoestabilidade com simulador solar

As medidas de fotoestabilidade dos filmes contendo os complexos sintetizados foram realizadas utilizando como fonte de excitação um simulador solar Modelo 10500, Abet Technologies, com iluminação AM1.5G (1000 W/m²) utilizando uma lâmpada de arco de xenônio de 150 W, classe A. Para a captura dos espectros de emissão em função do tempo de exposição à radiação do simulador foi utilizado um espectrômetro portátil USB (Maya2000Pro, Ocean Insight) acoplado a uma fibra óptica (P600-1-UV-VIS, Ocean Insight). Os espectros foram registrados com resolução espectral de 0,5 nm usando tempo de integração 10 ms. Para a remoção dos sinais da lâmpada dos espectros, foi colhido um espectro na ausência dos materiais emissores (branco) e realizado uma razão entre os espectros obtidos e o espectro “branco”, em um processo similar ao realizado em fluorímetros convencionais. Para a construção dos gráficos, foi utilizada a variação da área integrada da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do íon Eu³⁺ em função do tempo de exposição à radiação do simulador solar.

5.4.8 – Cálculos computacionais

As geometrias do estado fundamental dos complexos foram calculadas aplicando o modelo Sparkle/AM1 [79], utilizando o software LUMPAC. No

modelo Sparkle, o íon lantanídeo é tratado como uma carga pontual de +3e sujeita a um potencial repulsivo $\exp(-\alpha\chi)$, onde ' α ' fornece informações sobre o raio iônico dos íons lantanídeos. As funções de onda RHF foram otimizadas usando o procedimento Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno (BFGS) com um critério de convergência de $0.25 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ \AA}^{-1}$, e o método semiempírico AM1 com critérios de convergência de $10^{-8} \text{ kcal mol}^{-1}$ para o SCF.

No pacote Mopac2016 [80], foram utilizadas as seguintes palavras-chave: AM1, SPARKLE, PRECISE, GEO-OK, XYZ, T=10D, ALLVEC, BFGS, GNORM=0.25, CHARGE=0. Estados excitados foram calculados usando o software ORCA [81] com o método INDO/S-CIS, considerando mais uma vez o íon Eu^{3+} como uma carga pontual de +3e. Os parâmetros teóricos de Judd-Ofelt (JO, $\Omega_{2,4}$) foram calculados por equações apropriadas, utilizando dados da estrutura otimizada, polarizabilidade (α) e fatores de carga (g) dos ligantes para um melhor ajuste dos parâmetros de intensidade JO teóricos com os experimentais.

Os parâmetros de eficiência (A_{rad} = taxas de decaimento radiativo e A_{nrad} = taxas de decaimento não radiativo) e o rendimento quântico intrínseco foram calculados usando equações implementadas no *software* LUMPAC. As taxas de transferência e retrotransferência de energia foram determinadas usando a plataforma *web JOYSpectra* [82].

5.4.9 – Ensaios de viabilidade celular

Os testes de viabilidade celular foram realizados através do ensaio de MTT, realizado de acordo com um método previamente descrito por Mosmann e colaboradores [83], o qual consiste na formação de cristais de formazan pelas células viáveis após a adição do reagente (3-(4,5-dimetiltiazol-2-il)2,5-difenil brometo de tetrazolio) (MTT). A linhagem celular tumoral (A549 - adenocarcinoma pulmonar) e não tumoral (MRC-5 - pulmonar) foram cultivadas em meio de cultura *Dulbecco's Modified Eagle Medium* (DMEM) pH 7,2 – 7,4, suplementado com antibióticos (penicilina 100UI/mL; estreptomicina 0,1 mg/mL) e 10% de soro fetal bovino (SFB). As culturas foram mantidas em atmosfera de CO_2 5% a temperatura de 37°C , em uma incubadora de CO_2 . As células cultivadas em garrafas de cultivo foram contadas em uma câmara de Neubauer

e semeadas em placas de 96 poços. Após 24 h de incubação, adicionou-se diferentes concentrações dos compostos de estudo em placas de 96 poços, com concentrações variando entre 0 e 100 μM para os complexos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{pin_2OH})]$, $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{aip})]$, e seus respectivos ligantes (tta, pin_2OH e aip). Após 48h de incubação das células com os compostos de estudo, adicionou-se MTT e os cristais de formazan formados foram solubilizados em uma mistura de álcool isopropílico/DMSO. A leitura da absorbância foi realizada em 540 nm por meio de um leitor de placas *Synergy HTX Multi-Mode Microplate Reader- Agilent*. Os resultados obtidos foram tratados utilizando o *software* GraphPad Prisma 8.0, e a porcentagem de células viáveis foi calculada a partir do controle negativo, considerado como 100% de viabilidade celular [84].

6 – Resultados e discussões

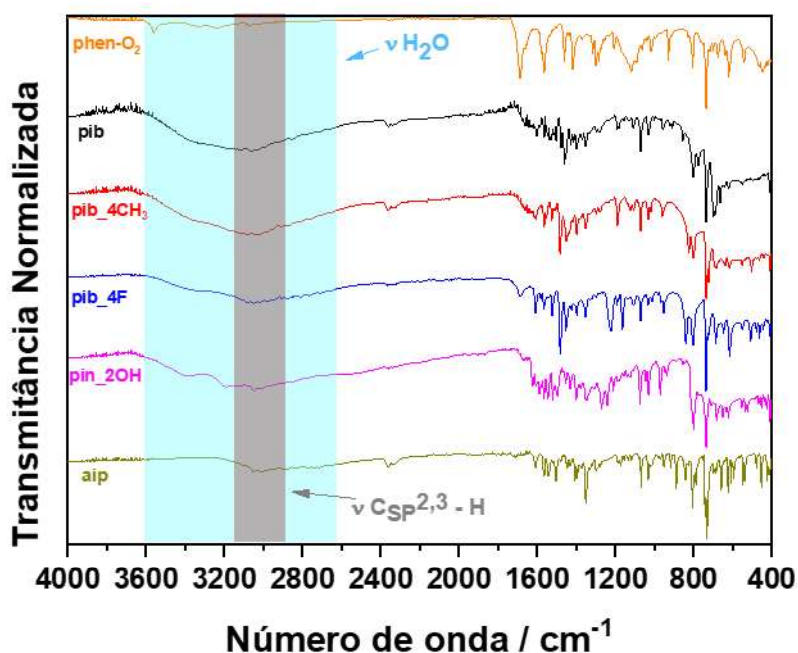
6.1 – Síntese e caracterização

6.1.1 – Ligantes

6.1.1.1 – Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Na **Figura 8**, tem-se os espectros de absorção na região do infravermelho dos ligantes sintetizados, além do espectro obtido para o reagente phen-diona (também sintetizado em etapa anterior).

Figura 8: Espectros de absorção na região do infravermelho do reagente phen-diona e dos ligantes sintetizados. Modo de aquisição: Reflectância Total Atenuada (ATR).

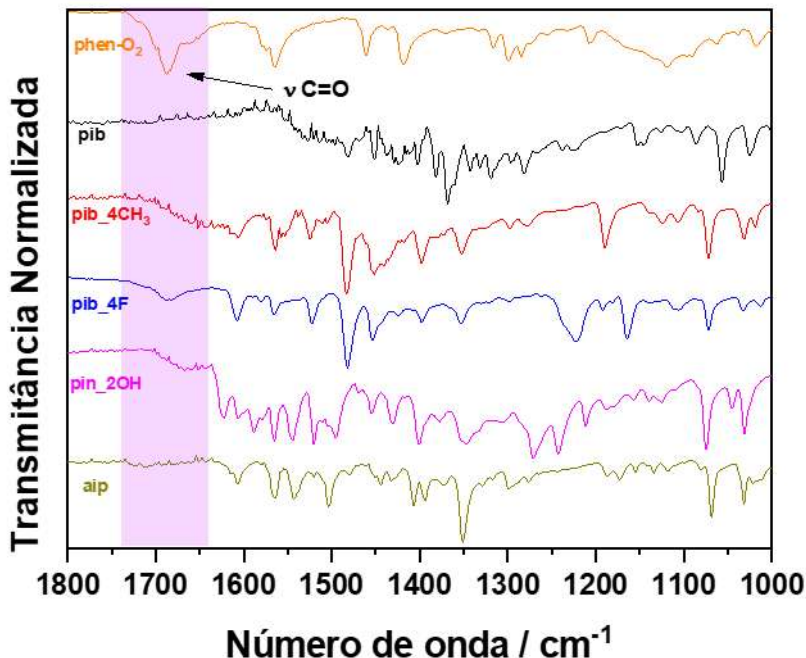


Fonte: autoria própria.

Nos espectros de FTIR (acima) observam-se, primeiramente, a presença de uma banda alargada na região entre 2700 cm⁻¹ e 3500 cm⁻¹ (destaque em azul), característica da presença de moléculas de água no meio, provavelmente oriundas da utilização deste solvente da etapa de purificação dos compostos [85]. Essa banda alargada inclusive torna a análise da região mais difícil, haja visto que os estiramentos C-H (Csp³ ou Csp²), por exemplo, próximos a 3000 cm⁻¹ (destaque em cinza) estão parcialmente sobrepostos pela mesma [85].

Assim, foi feita a análise da região entre 1000 cm^{-1} e 1800 cm^{-1} , disposta na **Figura 9**.

Figura 9: Ampliação da região entre 1000 cm^{-1} e 1800 cm^{-1} dos espectros de absorção obtidos do reagente 1,10-fenantrolina e dos ligantes sintetizados. Modo de aquisição: Reflectância Total Atenuada (ATR).



Fonte: autoria própria.

Na **Figura 9** verifica-se a presença de vários modos vibracionais na janela selecionada, uma característica comum em sistemas que contenham moléculas orgânicas. Dentre esses, destaca-se a banda atribuída ao estiramento C=O presente no ligante phen-diona (1.687 cm^{-1}) [85]. Durante a formação dos ligantes de interesse, essas ligações são desfeitas, levando a formação dos grupos imidazol. Assim, com a formação dos grupos imidazol, espera-se que haja o desaparecimento da supracitada banda do espectro.

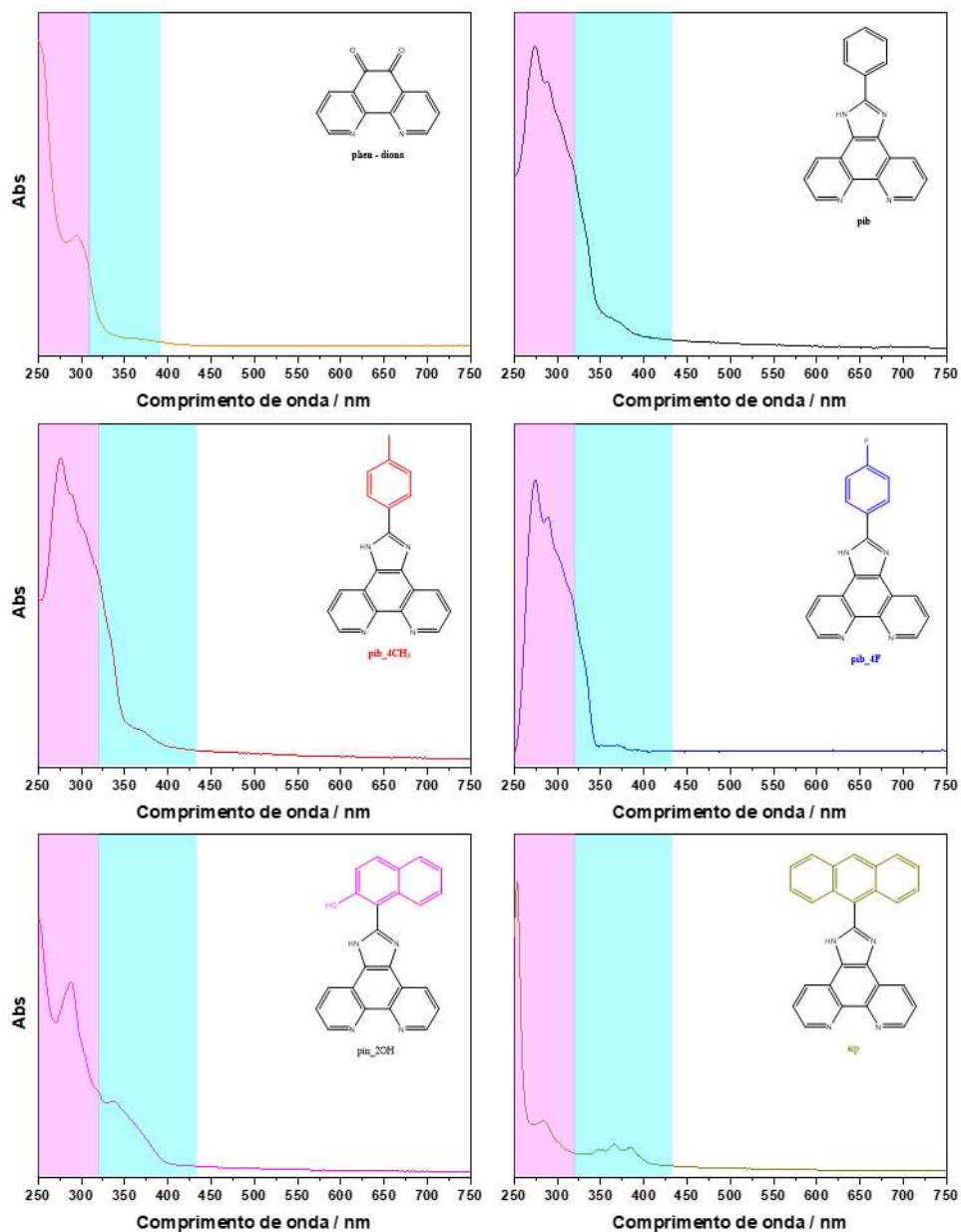
Como observado nos demais espectros, essa banda se faz ausente quase que de forma total. Isso significa que de fato a reação está ocorrendo de forma a gerar as moléculas de interesse. Contudo, principalmente no ligante pib_4F, esse sinal ainda é observável, indicando uma provável contaminação do produto. Dessa forma, o ligante foi novamente reprecipitado para remover o phen-diona residual. A confirmação da remoção do excesso de reagente foi feita via RMN de ^1H , que será mostrado mais adiante.

O próximo tópico discutirá a respeito da utilização da técnica de UV-vis no auxílio da caracterização dos ligantes sintetizados.

6.1.1.2 – Espectroscopia de absorção na região do UV-vis (UV-vis)

A **Figura 10**, abaixo, mostra os espectros de absorção na região do UV-vis do reagente phen-diona e dos ligantes sintetizados, em solução etanólica.

Figura 10: Espectros de absorção na região do UV-vis do reagente phen-diona, e dos ligantes sintetizados, em solução etanólica e concentração de aproximadamente $1 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹.



Fonte: Autoria própria.

A primeira região (destaque em rosa), entre 250 nm e 325 nm apresenta bandas de alta intensidade relativa (permitidas por regras de seleção), que podem ser atribuídas a transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ dos grupos aromáticos dos ligantes [86]. Em seguida, a segunda região (destaque em azul), entre 325 nm a até 425 nm, possui bandas relativas a transições com menores intensidades, que podem ainda ser atribuídas a transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, mas também a transições do tipo $n \rightarrow \pi^*$, dos grupos aromáticos. Em especial, a transição $n \rightarrow \pi^*$ é dita “proibida” pois orbitais atribuídos como “n” são orbitais que não participam de nenhum processo de combinação linear, de forma que a sobreposição efetiva desses orbitais não ocorre. Assim, a probabilidade de uma transição ocorrer a partir desses orbitais é muito baixa [87]. Em termos experimentais, essas transições só são observadas pois ocorrem com o auxílio de processos vibrônicos, que momentaneamente tornam possível uma pequena sobreposição entre orbitais “n” e “ π^* ”, resultando na transição eletrônica de baixa intensidade observada [87]. Para suportar as atribuições acima realizadas, os valores de absorvidade molar dos máximos observados para as transições foram calculados, e estão dispostos na **Tabela 1**.

Tabela 1: Valores de máximo de absorção (λ) Absortividade molar (ϵ) calculados para os ligantes phen e derivados, em solução etanólica e concentração de $1 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹.

Ligante	λ / nm	ϵ / L mol ⁻¹ cm ⁻¹
phen	264	1,54E+04
pib	274	2,31E+04
pib_4CH ₃	276	2,07E+04
pib_4F	274	2,62E+04
pin_2OH	288	3,54E+04
aip	284	1,46E+04

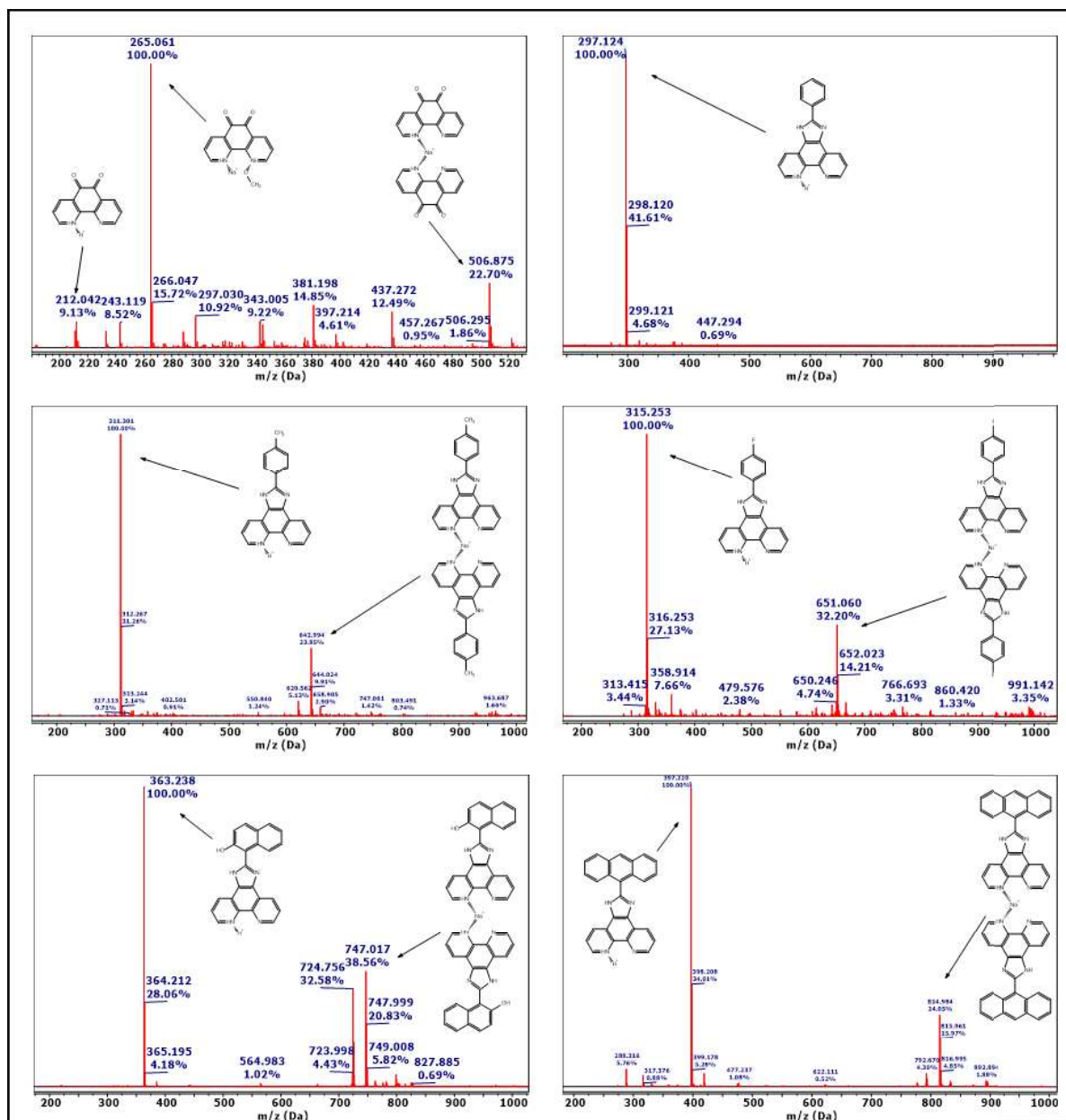
Fonte: autoria própria.

Continuando a caracterização dos ligantes, o próximo tópico discutirá a respeito da utilização da técnica de espectrometria de massas no auxílio da elucidação estrutural dos ligantes sintetizados.

6.1.1.3 – Espectrometria de Massa por Ionização por Electrospray (ESI-MS)

Na **Figura 11** encontram-se os espectros de massas em solução metanólica do composto phen-diona e dos ligantes sintetizados, adquiridos através do modo positivo de análise da técnica ESI-MS, por infusão direta das amostras.

Figura 11: Espectros de massas do composto phen-diona e dos ligantes finais sintetizados em solução metanólica. Modo de aquisição dos dados: ESI-MS (+), infusão direta.



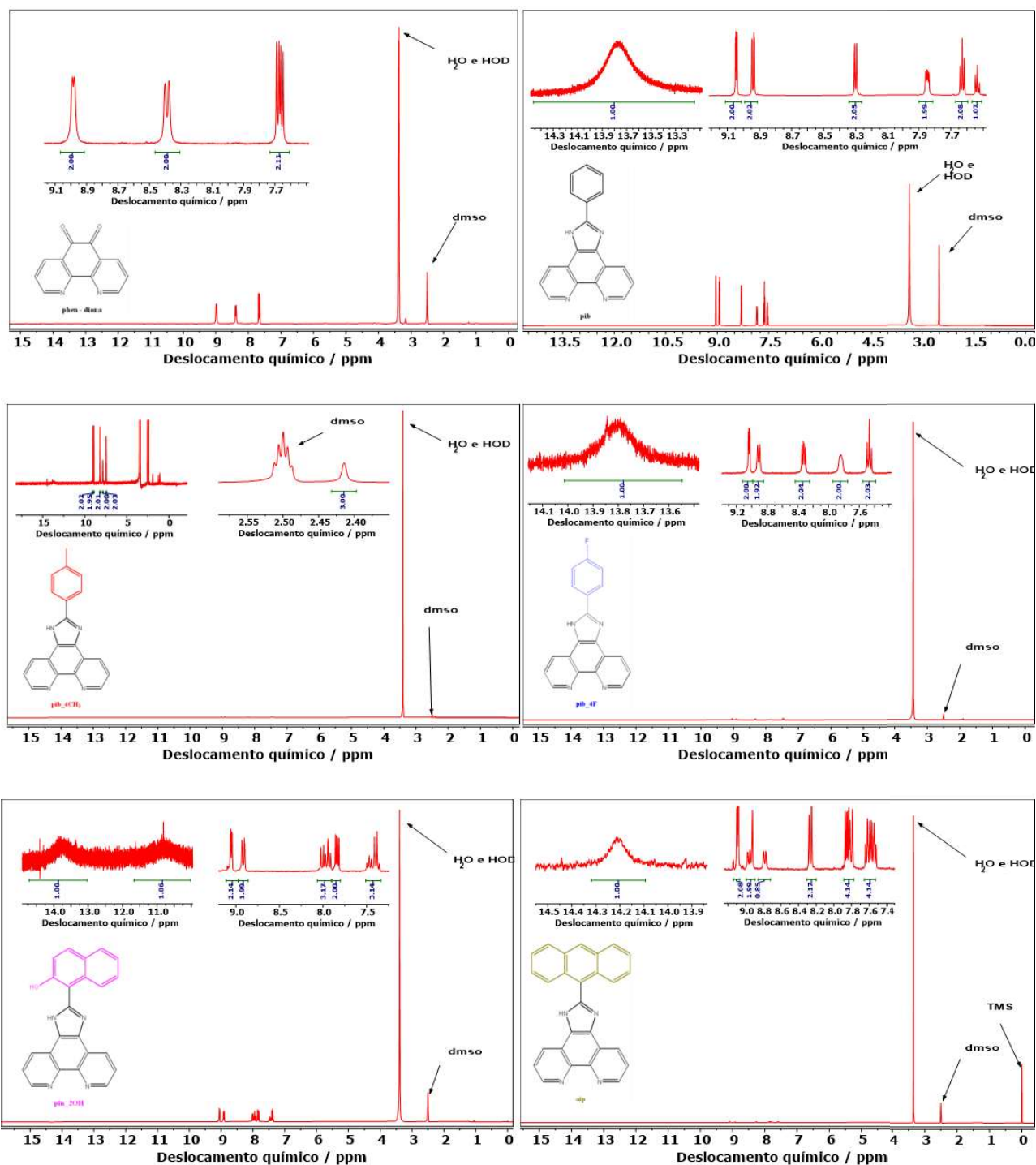
Fonte: autoria própria.

Os espectros de massa acima mostram, de forma geral, a presença dos íons moleculares esperados para as moléculas idealizadas experimentalmente, o que sugere fortemente a formação dos ligantes de interesse [73, 74, 75, 76, 77]. Ainda, observa-se sempre a presença de um outro sinal característico, que pode ser atribuído a formação de adutos constituídos por duas unidades de ligantes, interagindo com um íon Na^+ . Esse tipo de aduto é muito comum em medidas de espectrometria de massas e pode ser gerado, dentre outros motivos, pela pré-presença de íons Na^+ na solução do analito, e a presença desses íons na câmara ionizante do equipamento, uma vez que, de forma geral, sais contendo Na^+ em sua constituição podem se acumular nessa câmara dependendo dos tipos e frequências de utilização do equipamento [88]. No caso em específico da molécula phen-diona (primeiro espectro), é observado também a presença de sinais secundários não atribuídos, que podem ser tanto produtos de fragmentação gerados durante a etapa de ionização da amostra, quanto impurezas pré-existentes na amostra. Em caso de impurezas pré-existentes, a sua presença não representa problemas para as demais sínteses, uma vez que a reação de formação dos ligantes finais ocorre de forma muito específica apenas com moléculas que contenham os dois grupos cetona vicinais, como é o caso em específico dessa molécula. Fato que corrobora essa afirmação é a pureza elevada dos demais ligantes, quando observado a baixíssima quantidade de sinais secundários nos espectros de massas. Além, disso, os espectros de RMN de ^1H , que serão apresentados a seguir, há também poucos sinais não atribuídos, suportando a elevada pureza dos ligantes.

6.1.1.4 – Ressonância Magnética Nuclear de ^1H (^1H NMR)

A Figura 12 mostra os espectros de ^1H RMN obtidos para os ligantes sintetizados.

Figura 12: Espectros de ^1H RMN (300 Mhz) em dmso da molécula precursora phen-diona e dos ligantes finais sintetizados.



Fonte: autoria própria.

Os espectros de ressonância, acima, mostram apenas sinais relativos aos hidrogênios esperados para as moléculas almeçadas, garantindo a viabilidade de sua utilização nas sínteses dos complexos. No caso em específico da molécula phen-diona, apenas 3 sinais referentes a hidrogênios em estruturas orgânicas são observados. A integração dos sinais mostra um total de 6 hidrogênios na molécula, o que é condizente com a estrutura proposta. Assim, lembrando dos sinais extras no espectro de massas, pode-se sugerir com maior confiabilidade que aqueles sinais eram produtos de fragmentação, não sendo, portanto, impurezas. Uma breve análise das estruturas sintetizadas revela que de fato apenas 4 tipos diferentes de hidrogênios estão presentes nas estruturas [87]: O primeiro tipo é a de hidrogênio ligado a carbono com hibridização sp^3 , sendo esse o caso do ligante pib_4CH₃, que possui o grupo CH₃ na posição 4 do anel aromático. O segundo tipo é a dos hidrogênios ligados a carbonos que apresentem hibridização sp^2 e, especificamente, aromáticos. Essa região está compreendida entre 6 ppm e 9 ppm. Como todas as moléculas sintetizadas apresentam hidrogênios ligados a carbonos desse tipo, é natural de se encontrar muitos sinais nessa região espectral. Por fim, as duas últimas posições para se identificar hidrogênios nessas moléculas são nos heteroátomos que constituem a estrutura, especificamente oxigênio e nitrogênio. O único composto que apresenta possibilidade de hidrogênio ligado a oxigênio é o ligante pin_2OH, e seu hidrogênio é observado na região de 11 ppm, como um sinal alargado e de baixa intensidade. Por fim, hidrogênios ligados ao nitrogênio são observados na faixa de 14 ppm, também com forma alargada e de baixa intensidade.

Em sistemas que contenham átomos de hidrogênio ligados a oxigênio ou nitrogênio, os sinais se mostram alargados e de baixa intensidade por dois principais motivos: o primeiro deles é que tanto oxigênio quanto nitrogênio são elementos químicos classificados como paramagnéticos, o que resulta no alargamento do sinal de ressonância [87]. O segundo motivo baseia-se no fato de que tanto o grupo amina quanto o grupo fenol podem se dissociar facilmente, a depender do solvente. A forma desprotonada desses ligantes pode ser favorecida em virtude da grande deslocalização eletrônica nesses sistemas, advindas das conjugações π . Isso faz com que os agrupamentos NH e OH possam se estabilizar na forma desprotonada de forma mais adequada em razão

da aromaticidade dos compostos [89]. Por fim, na **Tabela 2**, todos os sinais atribuídos nos espectros de ^1H são apresentados. O número de componentes de cada sinal de ressonância não será atribuído em virtude da baixa resolução do equipamento utilizado durante os experimentos.

Tabela 2: Sinais observados nos espectros de ^1H RMN.

Composto	Sinal 1 / ppm	Sinal 2 / ppm	Sinal 3 / ppm	Sinal 4 / ppm	Sinal 5 / ppm	Sinal 6 / ppm	Sinal 7 / ppm	Total (H)
phen-diona	7,67	8,38	8,98					6
pib	7,54	7,63	7,85	8,30	8,94	9,05	13,77	12
pib_4CH ₃	2,41	7,43	7,85	8,19	8,93	9,04	-	14
pib_4F	7,47	7,85	8,33	8,91	9,04	13,80		11
pin_2OH	7,42	7,84	7,97	8,92	9,05	10,87	13,80	14
aip	7,59	7,85	8,26	8,78	8,95	9,08	14,21	16

Fonte: autoria própria.

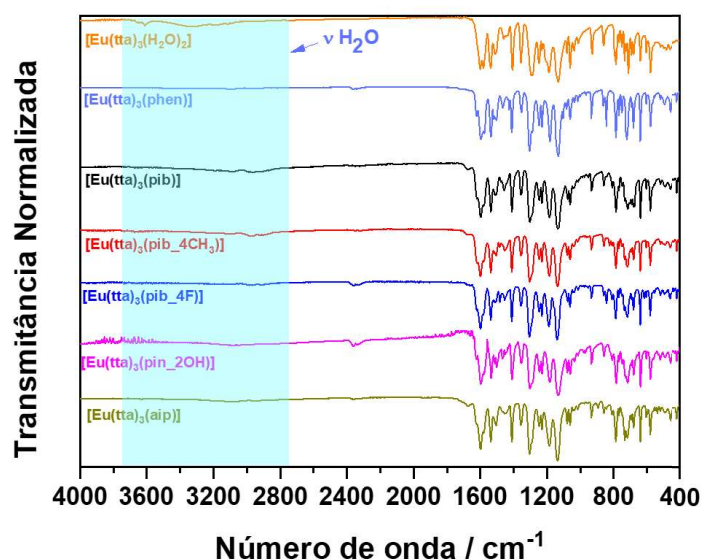
Terminadas as caracterizações dos ligantes, os mesmos foram utilizados como reagentes para a confecção dos complexos de interesse, cujas caracterizações e as informações obtidas estão dispostas na próxima seção.

6.1.2 – Complexos

6.1.2.1 – Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Após a síntese e purificação dos complexos obtidos, eles foram caracterizados por diversas técnicas, onde a discussão será iniciada pela técnica de FTIR. Os resultados estão dispostos abaixo, na **Figura 13**.

Figura 13: Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (padrão de comparação) e dos complexos finais. Modo de aquisição: Reflectância Total Atenuada (ATR).



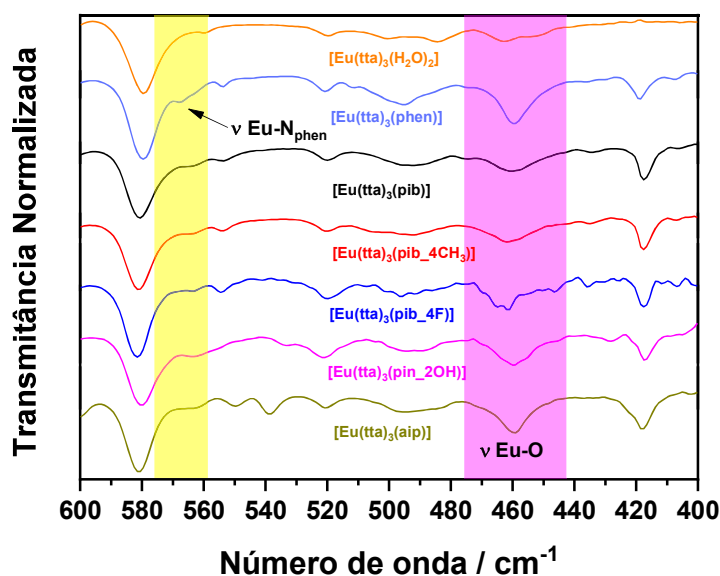
Fonte: autoria própria.

A partir da **Figura 13**, nota-se que no espectro do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ existe uma banda alargada na região entre 2800 cm^{-1} e 3500 cm^{-1} , atribuída a moléculas de água coordenadas ao íon Eu^{3+} [90]. Essa banda não é observada nos complexos finais, assim como também não se faz presente no complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$. A ausência dessa banda é um forte indício de que as águas coordenadas ao centro de Eu^{3+} no complexo padrão não estão mais presentes nos complexos finais. Essa troca dos ligantes aqua se deve pela inserção dos derivados da 1,10 – fenantrolina na esfera de coordenação do íon central. Essa suposição pode ser mais bem embasada quando observado o espectro do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$, utilizado aqui propositalmente por ser um

complexo com estrutura elucidada e mimética aos complexos objetivados nesse trabalho [91].

A segunda região estudada do espectro foi a região entre 400 e 600 cm^{-1} , com o objetivo de se observar o surgimento de novas ligações que poderiam ser mais um indício da formação dos complexos almejados. A ampliação do espectro, na região supracitada, está disponível abaixo, na **Figura 14**.

Figura 14: Ampliação da região entre 400 e 600 cm^{-1} dos espectros no IV do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e dos complexos finais. Modo de aquisição: Reflectância Total Atenuada (ATR).



Fonte: autoria própria.

A partir da ampliação dos espectros FTIR, observa-se uma banda em aproximadamente 460 cm^{-1} , que pode ser atribuída ao estiramento Eu-O [92]. Uma vez que o ligante tta está presente em todos os complexos, desde o complexo utilizado como padrão até os complexos finais, é de se esperar que sejam observados em todos os complexos ao menos uma banda para a ligação Eu-tta.

A segunda banda que merece destaque aparece de forma sobreposta e, portanto, não muito fácil de se observar, na região de 560 cm^{-1} . Essa banda pode ser atribuída à ligação Eu-N [92], similarmente também formada no complexo

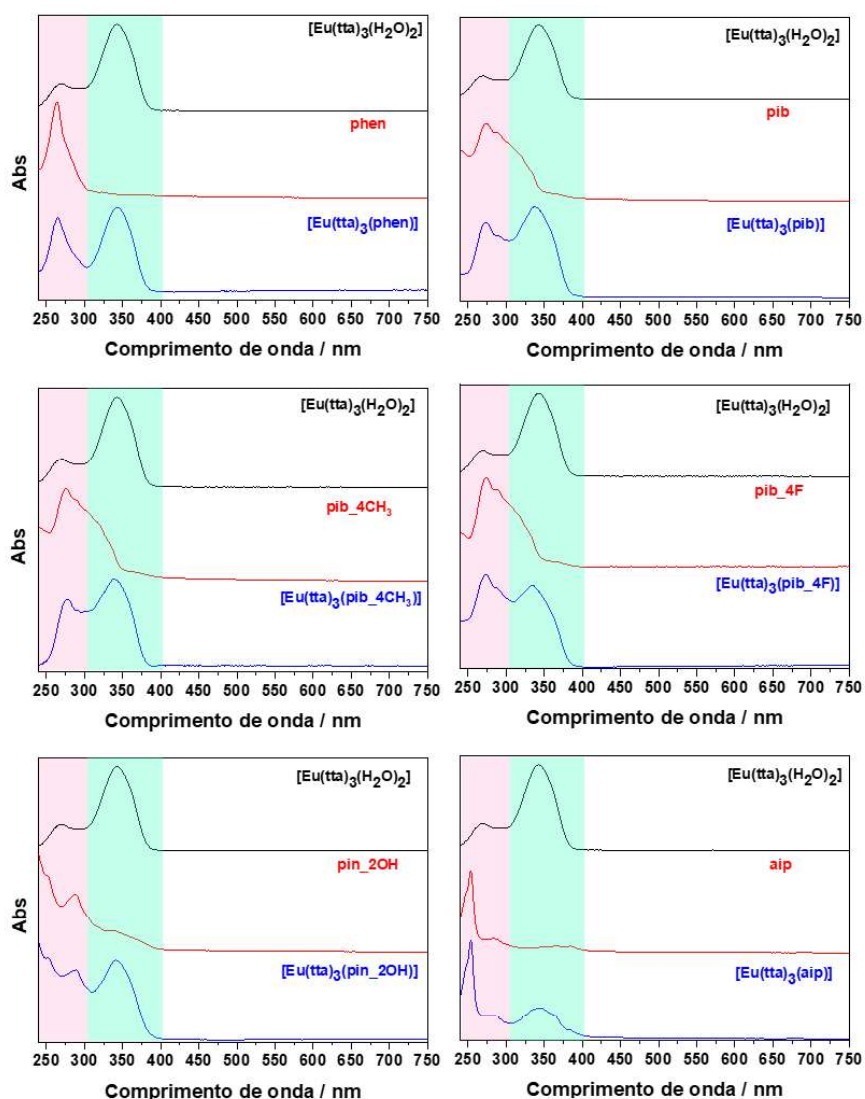
[Eu(tta)₃(phen)]. A banda de alta intensidade que sobrepõe a banda da ligação Eu-N está presente em todas as estruturas, sendo atribuída a dobramento fora do plano do anel tienil do ligante tta, assim como a banda em aproximadamente 420 cm⁻¹, atribuída aos ligantes derivados da 1,10-fenantrolina [92]

Após as primeiras sugestões de composição estrutural terem sido feitas com a técnica de FTIR, os complexos foram caracterizados também pela técnica de espectroscopia no UV-vis, como mostrado a seguir.

6.1.2.2 – Espectroscopia de absorção na região do UV-vis (UV-vis)

Os espectros de absorção na região do UV-vis dos complexos finais, em comparação com o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$ e também seus respectivos derivados da 1,10-fenantrolina, estão dispostos abaixo, na **Figura 15**.

Figura 15: Espectros de absorção na região do UV-vis do complexo isoestrutural $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$ e dos complexos sintetizados a partir dos derivados da 1,10 - fenantrolina, em solução etanólica, e concentração aproximada de $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.



Fonte: autoria própria.

Os espectros no UV-vis acima mostram que os perfis de absorção dos complexos sintetizados são praticamente a combinação direta dos espectros de absorção do complexo contendo apenas o ligante tta, com o respectivo ligante

derivado da 1,10–fenantrolina [93]. Esse comportamento se repete no espectro do complexo [Eu(tta)₃(phen)].

Os espectros de absorção não exibem deslocamentos significativos dos máximos de absorção, fato que pode ser explicado pelo caráter altamente iônico das ligações químicas Eu-O e Eu-N, (~95%) [94, 95]. Assim, devido a baixíssima sobreposição de orbitais na construção dessas ligações químicas, era de esperar que não houvesse variações significativas nos espectros do produto formado.

Nos espectros dos compostos finais, observam-se duas principais regiões de transições eletrônicas. Elas podem ser atribuídas aos ligantes derivados da 1,10–fenantrolina (destaque em rosa) e ao ligante tta (destaque em azul). Essas transições apresentam natureza do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$, principalmente na região após 325 nm [86]. Algumas bandas, provenientes dos ligantes derivados da 1,10–fenantrolina, estão sobrepostas pela banda do ligante tta, o que explica a presença de alguns novos ombros nas regiões de sobreposição.

Uma vez que informações a respeito da coordenação dos ligantes via deslocamentos nas bandas de absorção se mostra imprecisa, foram calculadas as curvas de absorbância em função da concentração para os ligantes derivados da 1,10–fenantrolina, para o ligante tta e para os respectivos complexos formados, para a determinação dos seus respectivos valores de absortividade molar.

Na **Tabela 3**, a seguir, tem-se a lista os comprimentos de onda observados para as transições eletrônicas e os seus respectivos valores de absortividade molar.

Tabela 3: Máximos observados e respectivos valores de absorvidade molar para os ligantes utilizados e complexos sintetizados, em solução etanólica. Concentração aproximada de $1 \mu\text{mol L}^{-1}$.

Composto	λ_1 / nm	$\varepsilon_1 / \text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$	λ_2 / nm	$\varepsilon_2 / \text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$
tta	-	-	341	1,10E+04
phen	264	1,54E+04		
[Eu(tta) ₃ (phen)]	265	2,48E+04	342	3,10E+04
pib	274	2,31E+04	-	-
[Eu(tta) ₃ (pib)]	277	3,43E+04	338	4,48E+04
pib_4CH ₃	276	2,07E+04	-	-
[Eu(tta) ₃ (pib_4CH ₃)]	278	2,54E+04	337	3,75E+04
pib_4F	274	2,62E+04	-	-
[Eu(tta) ₃ (pib_4F)]	272	2,98E+04	335	2,95E+04
pin_2OH	288	3,54E+04	-	-
[Eu(tta) ₃ (pin_2OH)]	289	3,62E+04	341	4,67E+04
aip	284	1,46E+04	-	-
[Eu(tta) ₃ (aip)]	284	3,72E+04	343	4,76E+04

Fonte: autoria própria.

A análise dos dados da tabela acima mostra que os valores de ε variam significativamente entre os ligantes e seus respectivos complexos. É conhecido na literatura que a coordenação de uma determinada molécula em um centro metálico pode resultar em alterações estruturais e energéticas na molécula, o que explica a variação significativa da absorvidade molar das transições eletrônicas (hipercromismo ou hipocromismo) [96]. Como pode ser observado nos espectros UV-vis dos complexos, sobreposições entre bandas dos ligantes podem ocorrer, o que pode também contribuir com o aumento significativo dos valores de ε . Por fim, nos espectros UV-Vis dos complexos sintetizados, verificou-se a presença de hipercromismo nas bandas de absorção.

Em seguida, os complexos tiveram a sua pureza avaliada via análise elementar, onde os resultados estão dispostos no próximo tópico.

6.1.2.3 – Análise elementar (CHN)

Os dados obtidos de análise elementar dos complexos finais encontram-se na **Tabela 4**.

Tabela 4: Percentuais calculados e experimentais de carbono, hidrogênio e nitrogênio dos complexos sintetizados.

Composto	% C _{calc}	% C _{exp}	% H _{calc}	% H _{exp}	% N _{calc}	% N _{exp}
Acetanilida (padrão)	71,09	71,13	6,71	6,42	10,36	11,37
[Eu(tta) ₃ (phen)]	43,43	43,39	2,02	2,00	2,81	2,83
[Eu(tta) ₃ (pib)]	46,45	46,55	2,18	2,18	5,04	5,64
[Eu(tta) ₃ (pib_4CH ₃)]	46,94	46,71	2,29	2,33	5,74	4,98
[Eu(tta) ₃ (pib_4F)]	45,71	45,84	2,05	1,86	4,96	4,32
[Eu(tta) ₃ (pin_2OH)]	47,89	47,93	2,36	2,36	5,66	4,76
[Eu(tta) ₃ (aip)]	50,54	50,63	2,33	2,29	4,62	4,97

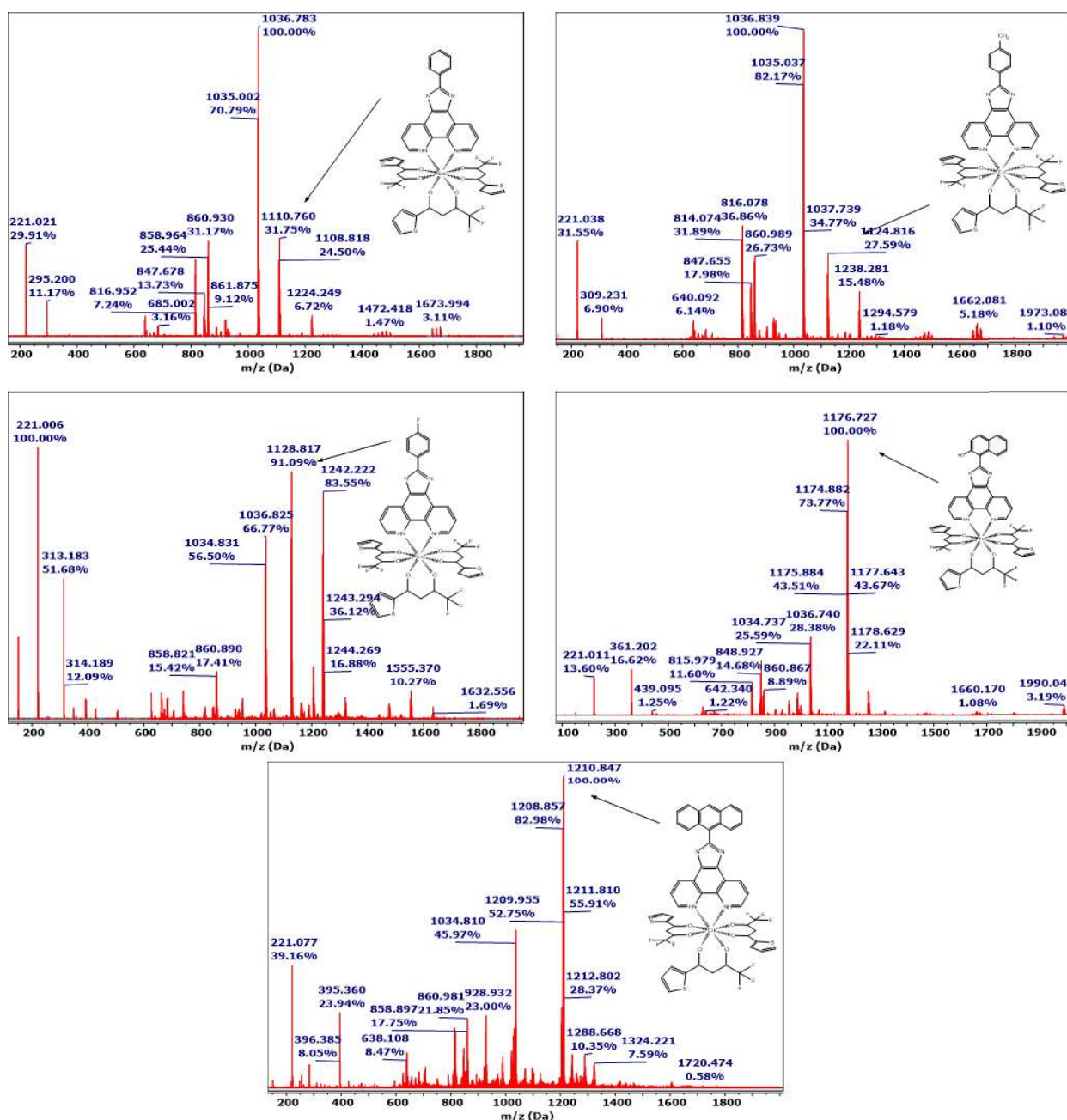
Fonte: autoria própria.

Os dados de análise elementar mostram que os complexos sintetizados apresentam proporções dos elementos carbono, hidrogênio e nitrogênio condizentes com as estruturas propostas inicialmente, ou seja, contendo três ligantes tta e um ligante derivado da 1,10-fenantrolina coordenados ao centro de Eu³⁺. É evidente que a técnica de análise elementar por si só não pode ser utilizada para determinar se os ligantes estão coordenados ou não ao centro metálico, pois uma simples mistura dos reagentes utilizados na síntese poderia resultar em valores de percentuais atômicos condizentes com os valores das estruturas almejadas. Porém, com base nas técnicas já discutidas e nas próximas a serem apresentadas, é seguro dizer que os ligantes estão coordenados e na proporção estequiométrica inicialmente proposta. Outro fato importante a partir dos dados experimentais de C, H e N dos complexos, é que devido à grande correlação entre os valores calculados e experimentais pode-se aferir que os produtos sintetizados apresentam elevada pureza, comprovando que o processo de purificação utilizado se fez muito eficiente [97]. O próximo tópico abordará a caracterização dos complexos via espectrometria de massas.

6.1.2.4 – Espectrometria de Massa por Ionização por Electrospray (ESI-MS)

Na **Figura 16** tem-se os espectros de massa dos complexos sintetizados utilizando a técnica de ESI-MS, no módulo negativo de análise e em solução metanólica.

Figura 16: Espectros de massas dos complexos finais sintetizados, em solução metanólica. Modo de aquisição dos dados: ESI-MS (-), infusão direta.

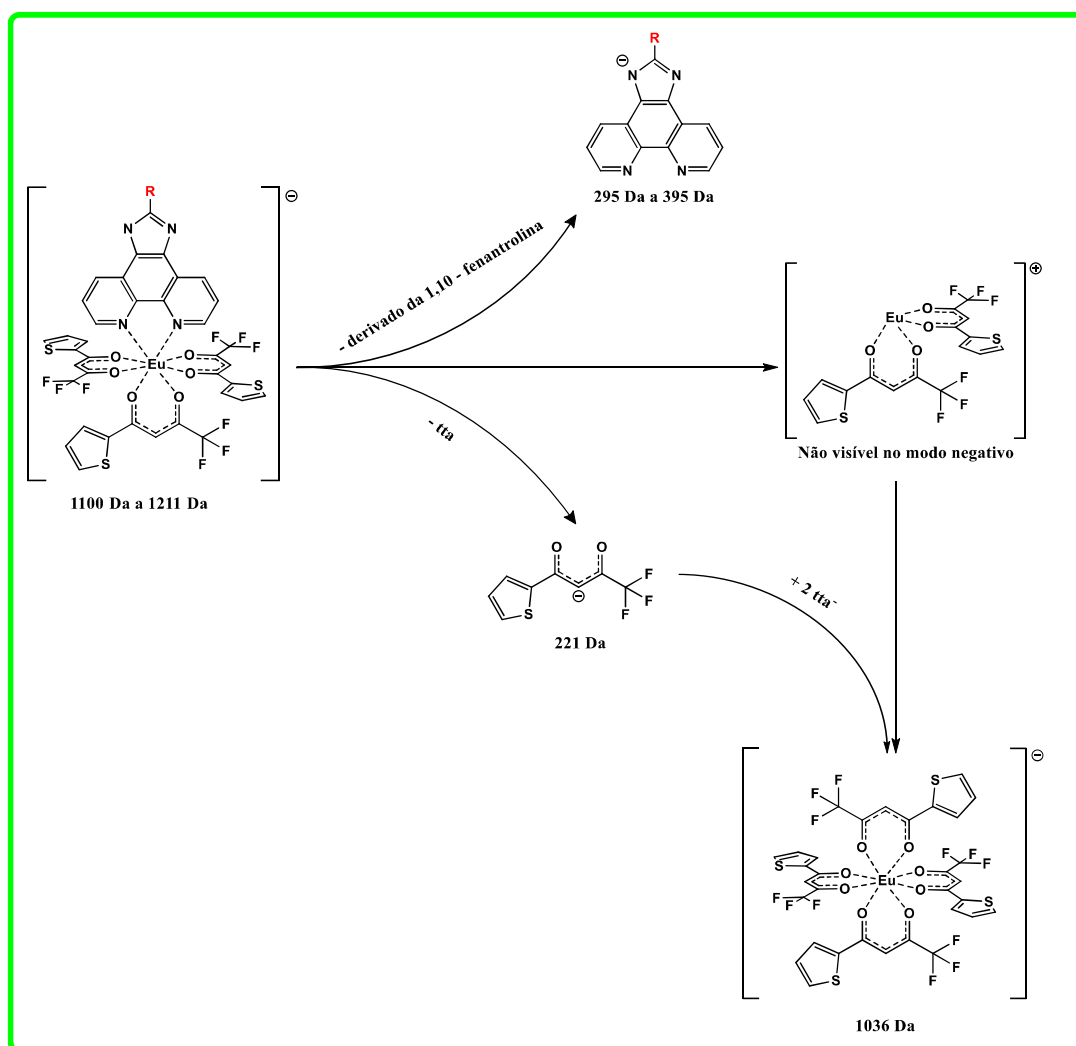


Fonte: autoria própria.

Os espectros de massa acima mostram a presença de sinais atribuídos aos íons moleculares dos complexos, contendo carga -1, na região entre 1100 Da e 1211 Da (a depender do complexo). O espectro do complexo [Eu(tta)₃(phen)] foi omitido pelo fato deste não possuir o grupo imidazol (provavelmente o grupo que esteja perdendo um H⁺ no grupo amina). Os espectros dos complexos ainda apresentam outros sinais, propositalmente não atribuídos, mas de fácil interpretação, como por exemplo o sinal em aproximadamente 221 Da, referente ao ligante tta em sua forma desprotonada e, portanto, apresentando carga -1. Outro sinal, presente na região entre 295 e 397 Da (a depender do complexo), é referente ao respectivo ligante derivado da 1,10-fenantrolina. Um terceiro sinal, comum aos 5 espectros, é o sinal em aproximadamente 1036 Da, referente a espécie tetraquis [Eu(tta)₄]⁻.

Tendo em vista, novamente, que o caráter da ligação Eu-ligantes apresenta-se de forma geral como majoritariamente iônico [95] e, conseqüentemente mais fraca do que ligações com maior caráter covalente, a energia utilizada durante a etapa de ionização da amostra pode resultar também na quebra das ligações químicas [95]. Essa informação pode suportar a presença dos sinais dos ligantes observados nos espectros [98]. Ainda, o sinal referente a espécie tetraquis pode ser também explicada pela quebra das ligações Eu-N no complexo inicial e, ao passo que outras espécies de Eu³⁺ também estão sendo fragmentadas, pode haver a combinação de fragmentos que resultem nessa espécie [99]. Os dados de análise elementar discutidos anteriormente suportam a proposição da formação dessas espécies durante a medida. Abaixo, na **Figura 17**, é apresentado uma proposta para a fragmentação e geração das principais espécies observadas nos espectros de massas obtidos.

Figura 17: Proposta de mecanismo de fragmentação e geração dos principais sinais de fragmentos observados nos espectros de massas dos complexos sintetizados.



Fonte: autoria própria.

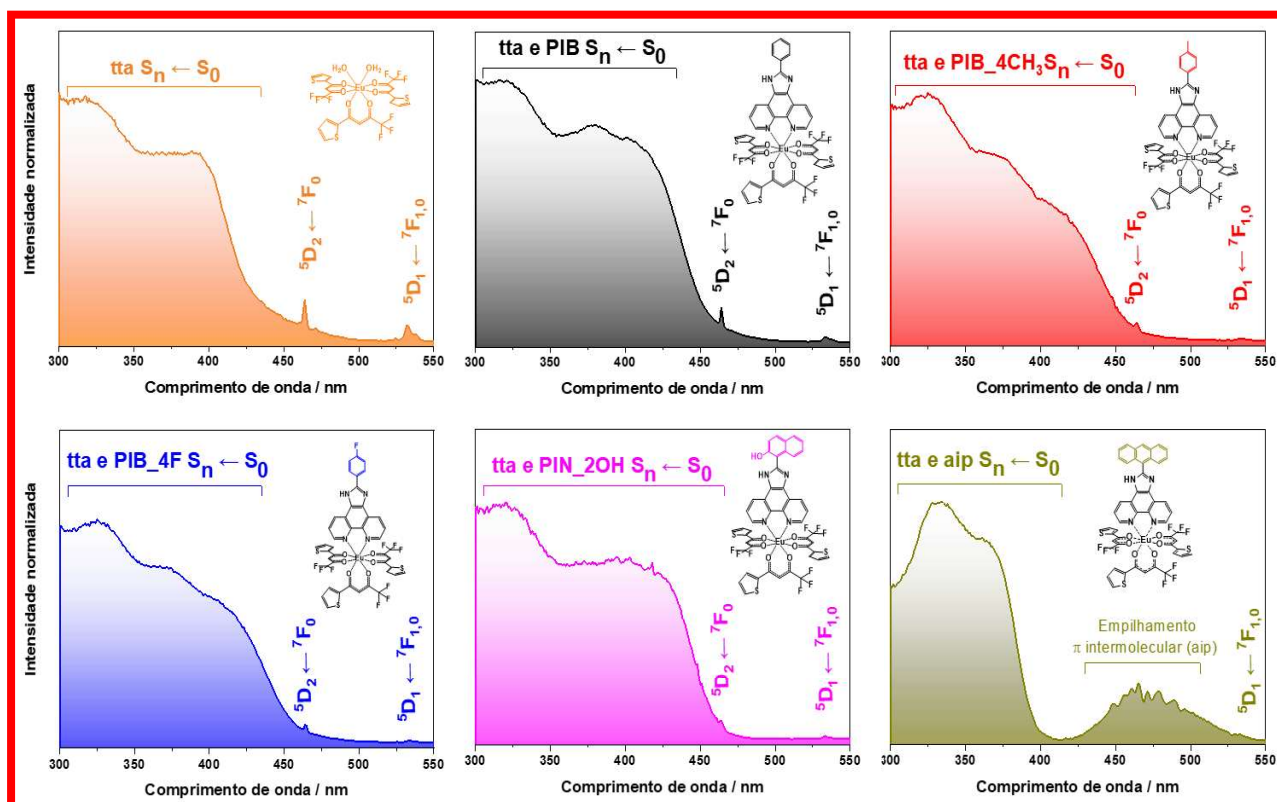
Após a caracterização estrutural dos complexos, eles foram submetidos a análises via espectroscopia de fotoluminescência, onde os resultados estão dispostos na próxima seção.

6.1.2.5 – Espectroscopia de fotoluminescência (PLS)

6.1.2.5.1 – Espectros de excitação

A Figura 18, abaixo, mostra os espectros de excitação dos complexos sintetizados, no estado sólido.

Figura 18: Espectros de excitação no estado sólido do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e dos complexos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{X})]$ ($\text{X} = \text{pib}$, pib_4CH_3 , pib_4F , pin_2OH e aip). Emissão fixada em $\sim 614 \text{ nm}$ ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do íon Eu^{3+}) e a temperatura ambiente. Fendas: $\text{Em} = 1,2 \text{ nm}$; $\text{Ex} = 1,0 \text{ nm}$ (Todos, exceto complexo com aip ($3,00 \text{ nm}$)). Tempos de integração: $0,1 \text{ ms}$.



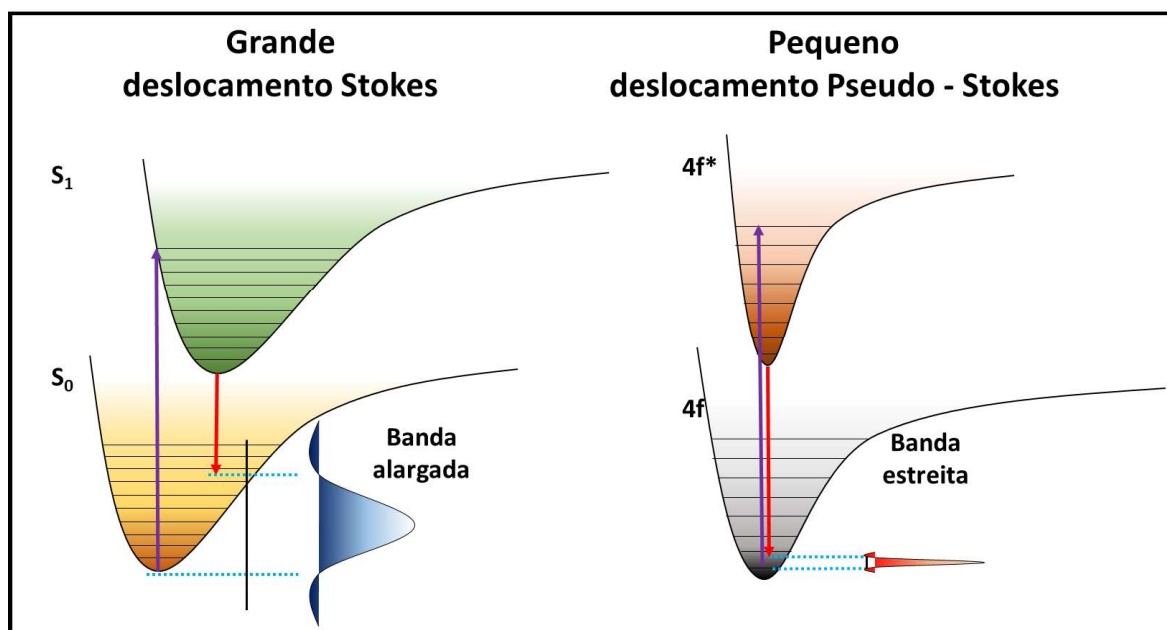
Fonte: autoria própria.

Os espectros de excitação acima mostram, em todos os casos, a predominância de bandas alargadas, provenientes de transições do tipo $\text{S}_n \leftarrow \text{S}_0$ dos ligantes coordenados ao centro de Eu^{3+} [8, 95]. A natureza dessas transições pode ser facilmente determinada uma vez que se sabe que transições permitidas por regra spin são observadas na forma de bandas intensas nos espectros de excitação, uma vez que apresentam altas absortividades molares [87], o que não ocorre quando a transição apresenta algum tipo de proibição [100, 101]. Portanto, é justificada a atribuição às bandas de alta intensidade como sendo do tipo $\text{S}_n \leftarrow \text{S}_0$.

No caso das transições atribuídas ao íon Eu^{3+} , a baixa intensidade relativa pode ser justificada pelas mesmas regras de seleção. As transições observadas nos espectros ocorrem entre orbitais do tipo f sendo, portanto, proibidas pela regra de Laporte [8]. Ainda, essas transições podem também ser proibidas pela regra de spin, o que resulta em ainda menores intensidades relativas observadas [8]. A natureza estreita das transições pode ser explicada em decorrência da baixa interação dos orbitais f com o meio externo, o que resulta em baixa modificação das posições relativas dos orbitais envolvidos na transição eletrônica e, conseqüentemente, em bandas mais estreitas [102].

A **Figura 19**, abaixo, exemplifica a relação entre variação das coordenadas de ligação e larguras das bandas, podendo ser aplicadas tanto para excitação quanto emissão.

Figura 19: Diagramas de coordenadas configuracionais representativos de transições eletrônicas em moléculas orgânicas e em íons lantanídeos.



Fonte: autoria própria, adaptada da referência 95.

Uma vez que o comprimento de onda de emissão fora fixado em uma transição intraconfiguracional do íon Eu^{3+} , pode-se aferir que as bandas observadas nos espectros de excitação são as responsáveis por todo o processo de absorção e transferência de energia para o íon central [8].

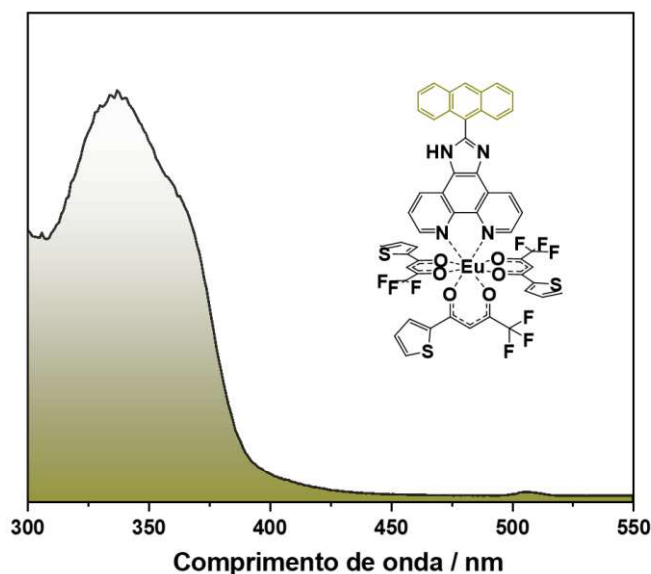
Quando comparados os espectros de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ com os complexos finais, nota-se que as bandas atribuídas ao íon Eu^{3+} presentes no complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ são muito mais evidentes. Essa

observação sugere que o processo de emissão de luz pelos complexos finais é mais dependente da absorção e transferência de energia feita pelos ligantes do que no complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Por fim, é observado no espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{aip})]$ a presença de uma banda alargada na região entre 420 e 550 nm. Essa banda pode ser atribuída a interações intermoleculares do tipo empilhamento π (do inglês π -stacking) intermoleculares [103], ocorrendo entre o substituinte antraceno de uma molécula com o esqueleto carbônico do precursor 1,10-fenantrolina de outra molécula. Na literatura, já é relatado um complexo contendo Dy^{3+} isoestrutural ao $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{aip})]$, aplicado para a área de magnetismo molecular, que relata através de estruturas cristalográficas a possibilidade desse tipo de interação intermolecular [104].

Para embasar essa suposição, foi registrado um espectro de excitação deste complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{aip})]$ em solução etanólica, Figura 20, onde verifica-se que a banda na região acima destacada não se faz mais presente. Essa ausência pode ser justificada pela solubilização e consequentemente maior espaçamento entre as moléculas (diluição do complexo no meio). Dessa forma, as interações intermoleculares se fazem muito pouco perceptíveis.

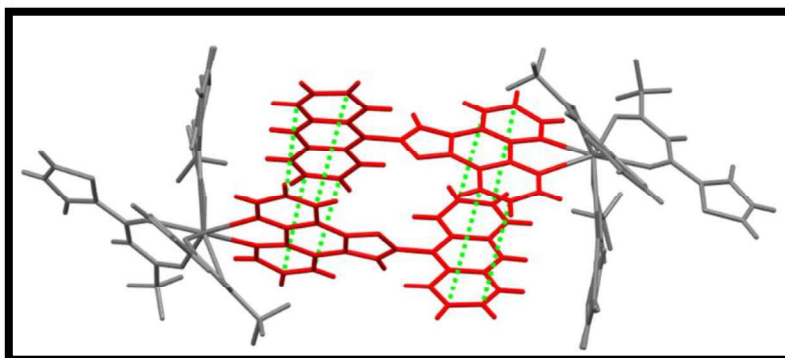
Figura 20: Espectro de excitação a temperatura ambiente do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{aip})]$ em solução etanólica ($1 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$), com excitação em 612 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do íon Eu^{3+}). Medida realizada a temperatura ambiente.



Fonte: autoria própria.

A representação que ilustra a interação intermolecular acima sugerida, desenvolvida a partir do arquivo .CIF do artigo sobre o complexo de Dy^{3+} está disposto abaixo, na **Figura 21**.

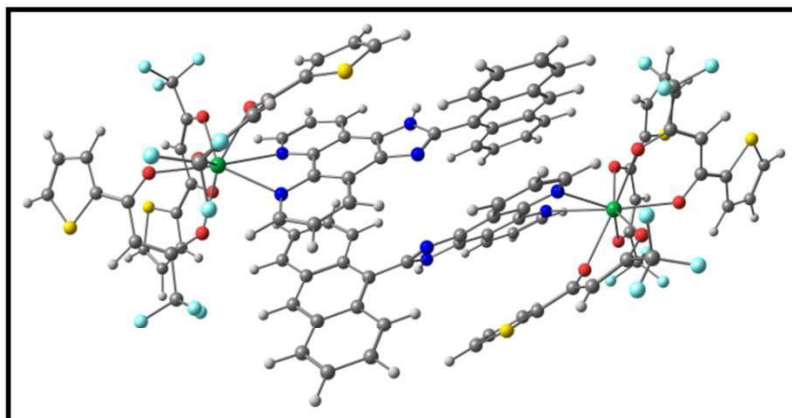
Figura 21: Representação esquemática de interações π em complexo de Dy^{3+} análogo ao complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{aip})]$.



Fonte: autoria própria, adaptado de referência [104].

Para fins de comparação, a estrutura simulada do complexo contendo o centro de Eu^{3+} foi feita via cálculo DFT, onde foi possível observar também a interação π , representado na **Figura 22**.

Figura 22: Estrutura simulada do dímero $([\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{aip})])_2$, com interação π . Cálculos utilizando wB97XD/MWB52/6311-G**.



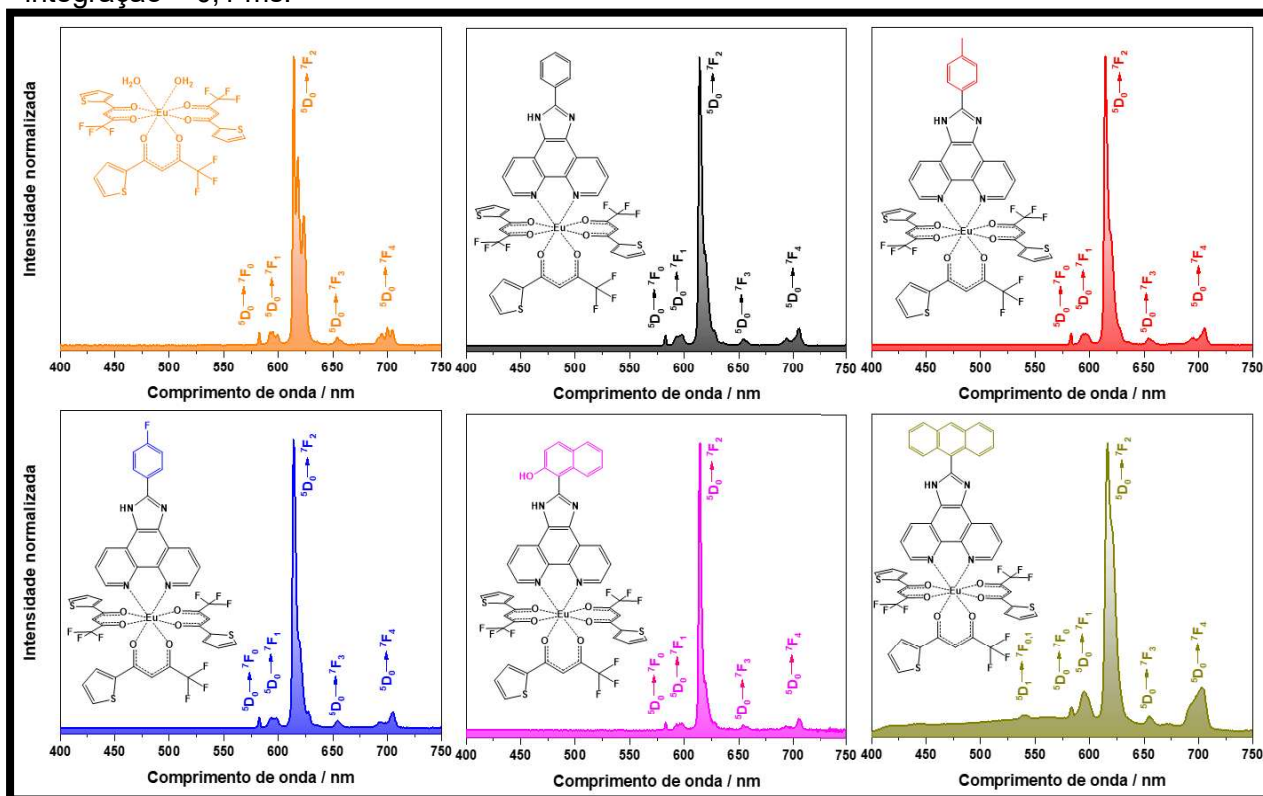
Fonte: autoria própria.

Por fim, a partir dos espectros de excitação, medidas de emissão foram obtidas, onde os espectros resultantes estão apresentados no próximo tópico.

6.1.2.5.2 – Espectros de emissão

Na **Figura 23** tem-se os espectros de emissão dos complexos sintetizados, em estado sólido.

Figura 23: Espectros de emissão no estado sólido do complexo “Eu(tta)₃(H₂O)₂] (laranja) e dos complexos [Eu(tta)₃(X)] (X = H₂O, pib, pib_4CH₃, pib_4F, pin_2OH e aip). Emissão fixada em ~325 nm (banda do ligante tta). Medidas realizadas a temperatura ambiente. Fendas: Ex = 1,0 nm; Em = 1,2 nm (todos, exceto o complexo com ligante aip (Ex = 2,0 nm; Em = 2,0 nm)) Tempos de integração = 0,1 ms.

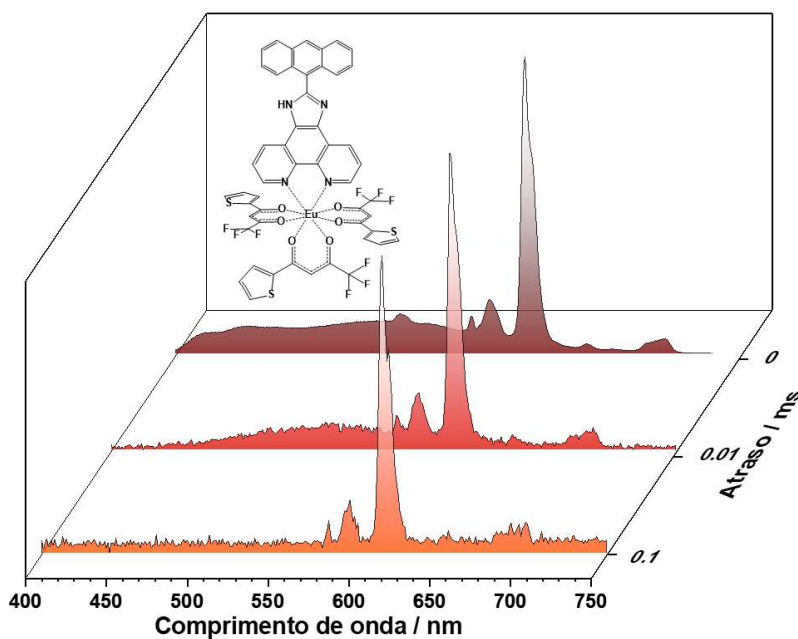


Fonte: autoria própria.

Os espectros de emissão apresentam bandas características do íon Eu³⁺ ($^5D_0 \rightarrow ^7F_{0,4}$) [8]. Uma vez que a excitação foi feita via absorção pelos ligantes, principalmente o ligante tta, podemos afirmar que o processo de sensibilização ocorreu de forma efetiva [105]. Ainda, de maneira geral, não se observam bandas alargadas nos espectros, características de emissão de ligantes. A única exceção é o complexo [Eu(tta)₃(aip)], que apresenta uma banda alargada sobrepondo as transições intraconfiguracionais do íon Eu³⁺. Nesse caso em específico, parte da radiação absorvida pelos ligantes não está sendo transferida de forma eficiente ao íon emissor, resultando na emissão alargada observada no espectro [106].

Para confirmar a hipótese de emissão dos ligantes, medidas de emissão com atraso na detecção (resolvidas no tempo) foram realizadas para o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{aip})]$, como pode ser observado na **Figura 24**, abaixo.

Figura 24: Espectros de emissão no estado estacionário e resolvidos no tempo do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{aip})]$, no estado sólido. Atrasos de 0 ms, 0,01 ms e 0,1 ms. Medidas realizadas a temperatura ambiente.



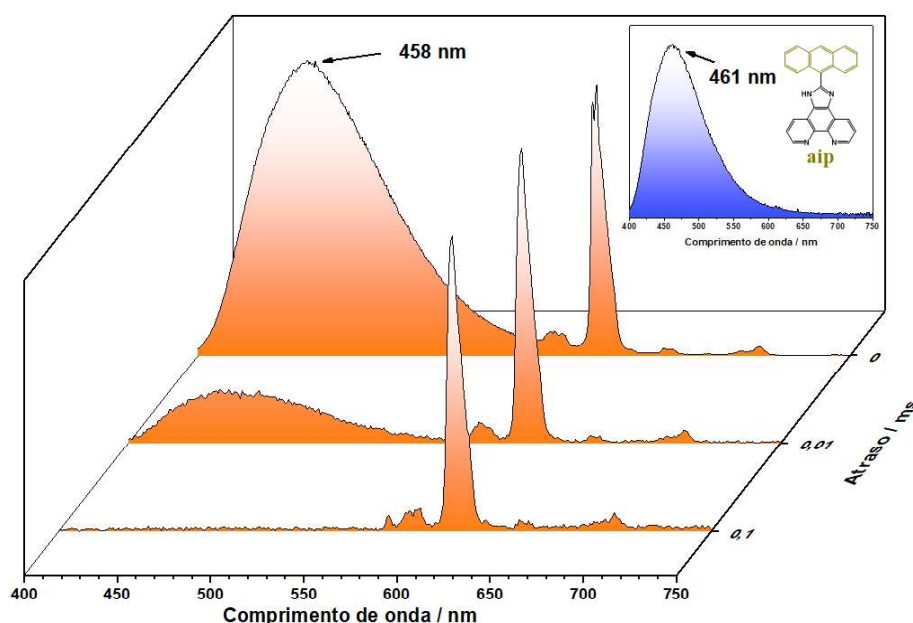
Fonte: autoria própria.

As medidas resolvidas no tempo comprovam o caráter de emissão centrada no ligante da banda alargada observada na medida no estado estacionário. Mesmo com o atraso mínimo possível para o equipamento (0,01 ms) observa-se uma diminuição considerável da banda alargada. Isso ocorre, pois, essas bandas são frutos de transições que geralmente possuem tempos de vida na ordem de nano a micro segundos, sendo transições permitidas por regra de seleção de spin [107].

Porém, com o incremento mínimo de atraso na coleta de dados, uma pequena banda alargada ainda se mostra presente, iniciando-se em 450 nm e se sobrepondo às bandas de emissão do Eu^{3+} na região de 615 nm. Com incremento de 0,1 ms, contudo, é observável a ausência completa dessa banda. Assim, usando o supracitado incremento, é possível supor que a banda alargada visível no espectro sem atraso contém uma mistura das transições $S_n \rightarrow S_0$ e $T_n \rightarrow T_0$ [107].

Uma vez que na medida de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{aip})]$ em solução etanólica a banda atribuída ao empilhamento π está ausente, medidas de emissão também foram realizadas deste complexo em solução. Desta forma, os espectros de emissão não corrigidos em solução etanólica do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{aip})]$, tanto no estado estacionário quanto resolvidos no tempo estão dispostos abaixo, na **Figura 25**.

Figura 25: Espectros de emissão não corrigidos no estado estacionário e resolvidos no tempo do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{aip})]$, em solução etanólica. Atrasos de 0 ms, 0,01 ms e 0,1 ms. Medidas realizadas a temperatura ambiente.



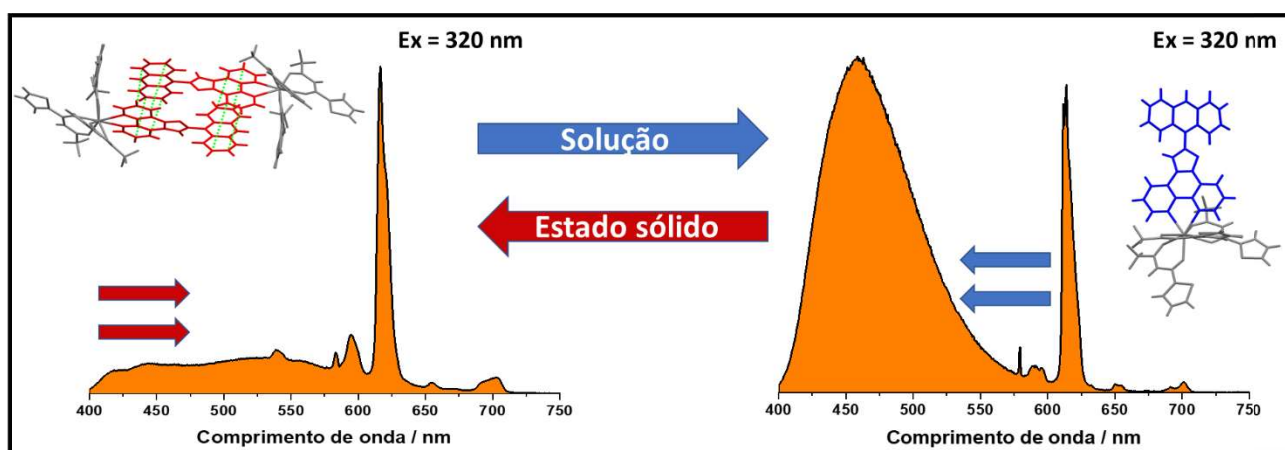
Fonte: autoria própria.

Como esperado, a solubilização do complexo em etanol resulta em uma variação significativa do perfil de emissão do complexo. A diferença mais notável no espectro é a presença de uma banda alargada e mais definida, quando comparado ao espectro de emissão no estado sólido. O formato e região espectral (emissão entre 400 nm e 550 nm) são característicos de emissões provenientes do substituinte antraceno presente no ligante aip [108]. A presença dessa banda no espectro de emissão em solução ajuda a suportar a suposição de que a banda alargada observada apenas no espectro de excitação no estado sólido seja uma banda resultante de empilhamentos π entre unidades do complexo.

Uma vez que os grupos antraceno, no estado sólido, estão realizando interações π , é de se esperar que essa interação gere estados excitados

singletos e tripletos de mais baixa energia, em razão do aumento da conjugação do sistema [109]. Isso explica as bandas alargadas na mesma região de emissão do íon Eu^{3+} [109]. Como em solução as interações π foram reduzidas drasticamente, é justificável o desvio para o azul da banda de emissão do ligante aip. Assim como no estado sólido, essa banda provavelmente apresenta-se como combinações de transições $S_n \rightarrow S_0$ e $T_n \rightarrow T_0$, haja visto o tempo relativamente longo para o desaparecimento completo da banda [107]. A **Figura 26** exemplifica a variação do espectro de emissão em função da diminuição das interações π .

Figura 26: Variação do espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{aip})]$ em função da quebra das interações do tipo empilhamento π .



Fonte: autoria própria.

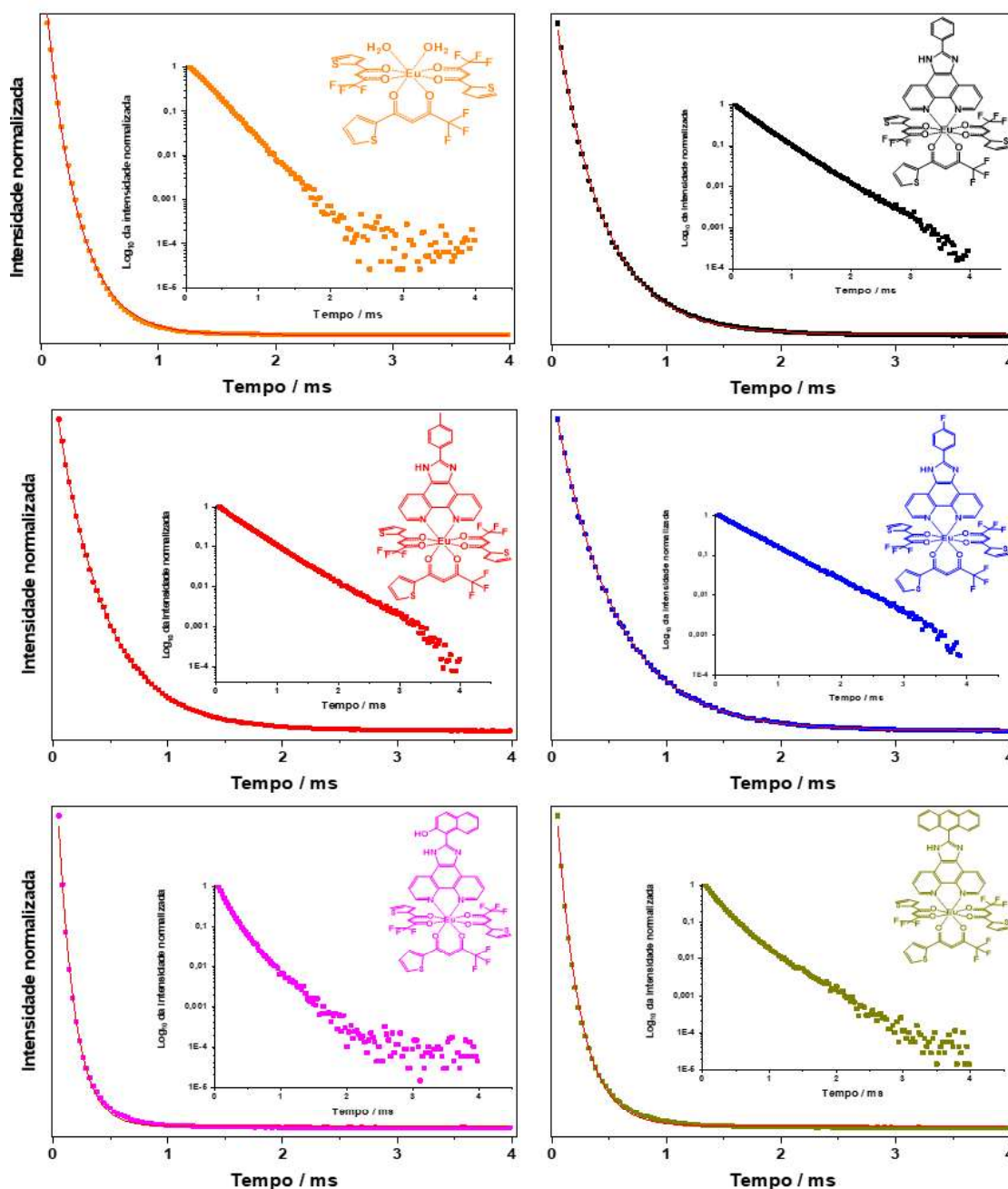
A maior intensidade de emissão do ligante em comparação com a emissão do íon Eu^{3+} no espectro em solução também é justificável em função da diminuição das interações π , pois agora o estado emissor presente no ligante aip pode emitir mais fótons radiativamente, ao contrário do que acontecia quando as interações π estavam presentes em maior quantidade.

Após as medidas de excitação e de emissão, os complexos tiveram os seus respectivos tempos de vida medidos e interpretados. Os dados obtidos estão disponíveis no próximo tópico.

6.1.2.5.3 – Tempos de vida de decaimento de estado excitado

As curvas de tempo de vida dos complexos sintetizados, no estado sólido, estão dispostas na **Figura 27**. Já os valores de tempos de vida, obtidos através do ajuste exponencial das curvas de decaimento estão listados na **Tabela 4**.

Figura 27: Curvas de decaimento de luminescência do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e dos complexos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{X})]$ ($\text{X} = \text{H}_2\text{O}$, pib, **pib_4CH₃**, **pib_4F**, **pin_2OH** e **aip**) Excitações fixadas no máximo do ligante tta (~325 nm) e emissões fixadas na transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do íon Eu^{3+} (~614 nm). Medidas realizadas a temperatura ambiente.



Fonte: autoria própria.

Tabela 5: Parâmetros fixados de excitação e de emissão para as medidas, tempos de vida de estado excitado obtidos, modelos de ajustes utilizados e grau de ajuste das curvas ajustadas para o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e complexos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{X})]$ ($\text{X} = \text{H}_2\text{O}$, pib, pib_4CH₃, pib_4F, pin_2OH e aip).

Complexo	Excitação / tta, nm	Emissão / $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, nm	Tempo de vida / τ , ms
$[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	325	613	0,27
$[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{pib})]$	321	614	0,41
$[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{pib_4CH}_3)]$	324	614	0,42
$[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{pib_4F})]$	326	614	0,52
$[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{pin_2OH})]$	329	614	0,15
$[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{aip})]$ pó	330	614	0,20
$[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{aip})]$ solução	330	613	0,11

Fonte: autoria própria.

Os valores de tempo de vida obtidos através das curvas de decaimento para os complexos sintetizados mostram claramente a influência do ligante derivado da 1,10–fenantrolina no processo de luminescência. O complexo que contém apenas o ligante tta e moléculas de água coordenadas apresenta um valor de tempo de vida de aproximadamente 0,27 ms, enquanto os complexos que contém os ligantes pib, pib_4CH₃ ou pib_4F exibem relativamente um aumento significativo em seus valores de tempo de vida (entre 0,41 ms e 0,52 ms). Esse aumento pode estar associado à retirada das moléculas de água (desativadoras do processo de luminescência do íon Eu^{3+}), uma vez que os ligantes derivados da 1,10–fenantrolina têm dois sítios coordenantes disponíveis, o que poderia deslocar essas moléculas da esfera de coordenação, em um efeito conhecido como efeito quelato [110].

Tanto os complexos contendo os ligantes pib quanto o ligante pib_4CH₃ apresentam valores de tempo de vida muito próximos, porém o complexo contendo o ligante pib_4F exibe um valor ligeiramente superior. Esse comportamento pode ser associado a substituição de osciladores C-H presentes tanto no ligante pib quanto no ligante pib_4CH₃, por um oscilador C-F, presente no ligante pib_4F. É sabido que a energia de estiramento das ligações C-H pode ser utilizada também como um canal de desativação da luminescência do íon Eu^{3+} , embora não superando o efeito do oscilador O-H. Porém, o estiramento C-F possui energia muito menor [85, 87], de forma a não suprimir significativamente o processo de luminescência.

Já os complexos contendo os ligantes pin_2OH ou aip apresentam uma grande redução nos valores de tempo de vida. Isso pode ser explicado em função da estrutura do derivado da 1,10-fenantrolina utilizado. No caso do ligante pin_2OH, observa-se o acréscimo de um outro grupo aromático na composição do ligante, o que pode resultar na diminuição das energias dos estados tripleto excitados e, conseqüentemente, desfavorecer as transferências de energia para o íon emissor [111]. Ainda, existe também a presença de um grupo hidroxila no ligante, que também pode desativar a luminescência do íon Eu^{3+} através do mesmo mecanismo de supressão que as moléculas de H_2O podem realizar (desativação por oscilação do grupo OH) [111]. Já no caso do ligante aip, a supressão se dá pela inserção dos substituintes aromáticos a mais, resultando na diminuição da energia dos estados excitados, da mesma forma que acontece com o ligante pin_2OH [111].

Ademais, todos os complexos apresentam curvas de decaimento que se ajustam de forma muito adequada a modelos de decaimento de primeira ordem. Essa informação auxilia na proposição de que cada estrutura apresenta o íon Eu^{3+} em apenas um tipo de ambiente químico, conferindo outra informação a respeito da pureza das amostras sintetizadas [112].

Por fim, tendo em mãos os espectros de emissão e valores de tempo de vida dos complexos, foram obtidos parâmetros fotofísicos para uma melhor compreensão dos complexos sintetizados. Os dados obtidos estão dispostos no próximo tópico.

6.1.2.6 – Parâmetros fotofísicos calculados

Com os espectros de emissão dos complexos e com os valores de tempo de vida obtidos, mais o auxílio do *software* LUMPAC, os valores dos parâmetros de Judd-Ofelt (Ω_2 e Ω_4), taxas de decaimentos radiativos e não radiativos (A_{rad} e A_{nrad}) e rendimentos quânticos intrínsecos (Q_{Eu}^{Eu}) foram calculados e estão dispostos abaixo, na **Tabela 6**. Os dados referentes aos rendimentos quânticos totais (Q_{Eu}^L), também na tabela abaixo, foram obtidos através de medidas experimentais utilizando o equipamento descrito na seção de materiais e métodos.

Tabela 6: Parâmetros fotofísicos calculados do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e complexos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{X})]$ (X = pib, pib_4CH₃, pib_4F, pin_2OH e aip).

Complexo	$\Omega_2 / 10^{-20} \text{ cm}^2$	$\Omega_4 / 10^{-20} \text{ cm}^2$	$A_{\text{rad}} / \text{s}^{-1}$	$A_{\text{nrad}} / \text{s}^{-1}$	τ / ms	$Q_{Eu}^{Eu} / \%$
$[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	29,09	6,13	1029	2630	0,27	28,1
$[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{pib})]$	26,07	5,96	944	1494	0,41	38,8
$[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{pib_4CH}_3)]$	27,05	5,89	970	1355	0,42	41,8
$[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{pib_4F})]$	20,87	1,55	715	1222	0,52	36,9
$[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{pin_2OH})]$	24,82	5,84	908	5941	0,15	13,3
$[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{aip})]_{\text{pó}}$	13,15	3,33	502	4497	0,20	10,0
$[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{aip})]_{\text{solução}}$	27,33	3,06	945	8145	0,11	10,4

Fonte: autoria própria.

Os parâmetros de Judd-Ofelt Ω_2 acima dispostos mostram que os complexos sintetizados se apresentam em sistemas sem centro de inversão, uma vez que o cálculo desse parâmetro utiliza a área da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ no termo numerador da equação, e esta transição apresenta intensidades mais elevadas à medida que o sistema se organiza em grupos pontuais de simetria mais baixa (através da variação dos ângulos de ligação). A única exceção, novamente, é o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{aip})]$ no estado sólido. Para os cálculos dos valores de $\Omega_{2,4}$, a emissão do ligante foi removida através do ajuste da linha base do espectro, antes da integração das áreas de emissão necessárias para os cálculos.

Esse comportamento pode ser explicado se considerarmos que o complexo se organizou espacialmente de forma a produzir um sistema com simetria mais elevada do que os demais complexos. Porém em solução, há um rearranjo nessa estrutura, para uma conformação menos simétrica e, conseqüentemente, com um maior valor de Ω_2 . Esse rearranjo ocorre em resposta à diminuição das interações π .

Avaliando as taxas de decaimento radiativas (A_{rad}) e não radiativas (A_{nrad}), é facilmente observado que a substituição das moléculas de água coordenadas ao centro de Eu^{3+} influencia mais os valores de A_{nrad} do que os valores de A_{rad} . Esse comportamento é explicado pelo fato de que as moléculas de água contribuem significativamente para a desativação não radiativa dos centros emissores, resultando em aumento dos valores de A_{nrad} . No caso dos ligantes pib, pib_4CH₃ e pib_4F, as suas coordenações ao íon Eu^{3+} resultam no abaixamento considerável dos valores de A_{nrad} , influenciando diretamente no incremento dos valores de rendimento quântico intrínseco, calculado através da equação 14. Dessa forma, torna-se óbvio o aumento significativo dos valores de rendimento quântico intrínseco, quando comparado o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ com os complexos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{Pib})]$, $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{pib_4CH}_3)]$ e $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{pib_4F})]$.

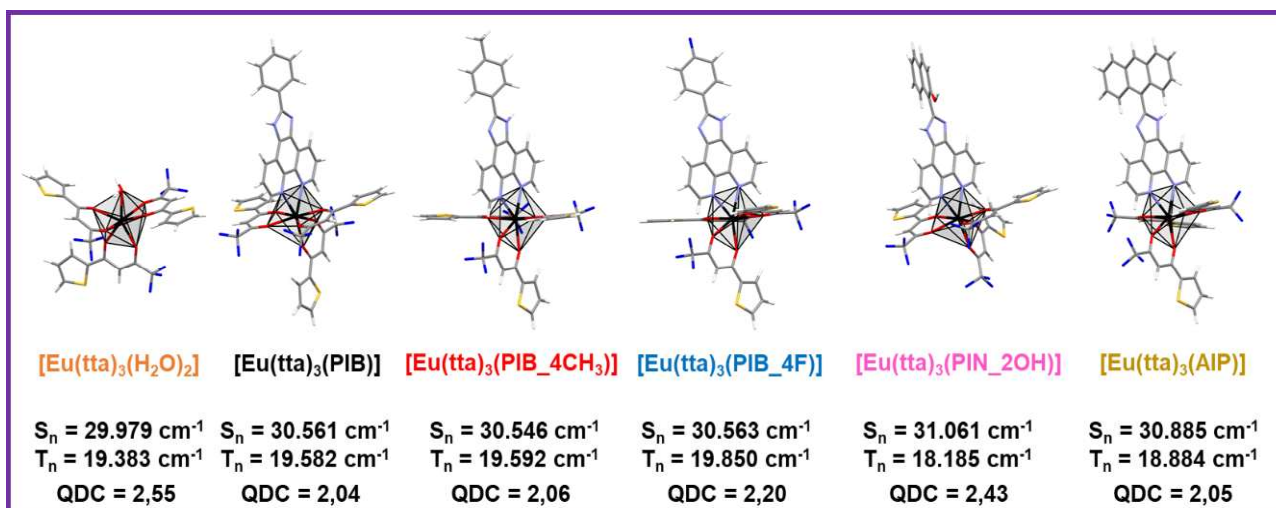
Já para os complexos que contém os ligantes pin_2OH e aip, os respectivos valores de A_{nrad} são superiores ao do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$. Este aumento significativo pode estar associado, mais uma vez, às interações intermoleculares do tipo empilhamento π , já que parte da energia absorvida pode ser perdida nessa interação.

Outro fator importante é que o acréscimo de mais um grupo aromático pode resultar na diminuição do estado tripleto, como já discutido anteriormente. Esse abaixamento pode levar a uma diminuição da intensidade relativa emitida pelo íon Eu^{3+} , uma vez que quanto mais próximos os estados doador e receptor estiverem em termos energéticos, maior será a probabilidade de ocorrerem retrotransferências entre esses os estados, acarretando um aumento dos valores de A_{nrad} .

Para justificar a hipótese do abaixamento das energias dos estados tripletos, cálculos semiempíricos de otimização estrutural e de estados excitados foram realizados utilizando os *softwares* HyperChem, Mopac e Orca, com auxílio

do *software* LUMPAC. As estruturas otimizadas, valores de estados excitados singlete e tripleto e QDC (razão entre dois parâmetros de ajuste D e C, oriundos das otimizações estruturais) estão dispostos abaixo, na **Figura 28**.

Figura 28: Estruturas otimizadas, estados excitados singlete e tripleto, e parâmetro de ajuste QDC do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e complexos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{X})]$ ($\text{X} = \text{H}_2\text{O}$, pib, pib_4CH₃, pib_4F, pin_2OH e aip). utilizando modelo semiempírico SPARKLE/AM1.



QDC = razão entre dois parâmetros de ajuste D e C, oriundos das otimizações estruturais.

Fonte: autoria própria.

As estruturas otimizadas mostram que a substituição das moléculas de água pelos ligantes pib, pib_4CHC₃ e pib_4F resultam em um pequeno aumento das energias de estado singlete e tripleto excitados. Esse aumento pode resultar em uma maior possibilidade de população dos estados excitados do íon Eu^{3+} , uma vez que agora os estados excitados estão em posições mais favoráveis para que a transferência de energia ocorra. As diferenças entre as energias dos estados singlete e tripleto estão ainda maiores do que 5.000 cm^{-1} , o que não favorece o CIS entre esses estados, segundo a regra de Reinholdt [26]. Porém, tomando o valor de 17.227 cm^{-1} como a energia do primeiro estado emissor do íon Eu^{3+} ($^5\text{D}_0$) [8], o aumento da energia de estados tripleto faz com que a diferença entre esses estados e o nível emissor do Eu^{3+} esteja mais próximo a 2.500 cm^{-1} , o que favorece o processo de transferência de energia segundo a regra de Latva [23].

O parâmetro QDC obtido através dos cálculos via *software* LUMPAC mostra, de forma indireta, o grau de correlação entre as estruturas otimizadas e suas respectivas estruturas experimentais. Alguns estudos mostram que quando uma determinada estrutura otimizada apresentava valor de QDC próximo a 2, essa estrutura apresenta alto grau de correlação com a estrutura obtida através de difração de raios X de monocristal [113, 114].

Assim, quando os dados de difração não existem ou não estão disponíveis, pode-se utilizar o valor de QDC como um indicativo de correlação entre a estrutura calculada e a experimental. Como observado na **Figura 28**, acima, os valores próximos a 2 indicam que as estruturas calculadas são próximas as estruturas sintetizadas dos complexos, dando maior credibilidade aos dados obtidos através dessas estruturas [113].

Abaixo, na **Tabela 7**, estão novamente representadas as energias de estados excitados singlete e tripleto dos complexos sintetizados, obtidos através das estruturas otimizadas, assim como as diferenças energéticas entre os estados e entre o nível emissor de mais baixa energia do íon Eu^{3+} .

Tabela 7: Energias de estado excitado S_n e T_n , diferença energética $S_n - T_n$ e diferença energética $T_n - {}^5D_0$ das estruturas otimizadas do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e complexos finais sintetizados.

Complexo	E S_n	E T_n	Diferença $S_n - T_n$	Diferença $T_n - {}^5D_0$
	/ cm^{-1}			
$[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	29.979	19.383	10.596	2.156
$[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{pib})]$	30.561	19.582	10.979	2.355
$[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{pib_4CH}_3)]$	30.546	19.592	10.954	2.365
$[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{pib_4F})]$	30.563	19.850	10.713	2.623
$[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{pin_2OH})]$	31.061	18.185	12.876	958
$[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{aip})]_{\text{pó}}$	30.885	18.884	12.001	1.657

Fonte: autoria própria.

A diferença entre os estados tripleto e o nível emissor 5D_0 auxilia o entendimento da supressão significativa da luminescência nos complexos que contém os ligantes pin_2OH ou aip. Como essa diferença está muito abaixo de 2.500 cm^{-1} , pode-se supor que retrotransferências podem ser favorecidas nesses

sistemas [115]. Assim, com o nível emissor do íon Eu^{3+} menos populado, é de se esperar uma menor intensidade relativa de emissão.

Assim, para justificar a probabilidade da ocorrência de retrotransferência nesses complexos, taxas de transferência foram calculadas utilizando as estruturas otimizadas, juntamente com outros dados de distância doador – acceptor (R_L) fornecidos pelo *software* LUMPAC, na *web* plataforma JoySpectra. Os dados relativos as taxas de transferência de energia estão dispostas nas **Tabela 8, Tabela 9 e Tabela 10**.

Tabela 8: Distancias doador – acceptor (R_L), entre os estados singlete ou tripleto selecionados e o íon Eu^{3+} para o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e complexos finais sintetizados.

Complexo	$R_L / S_n \rightarrow \text{Eu}^{3+}, \text{\AA}$	$R_L / T_n \rightarrow \text{Eu}^{3+}, \text{\AA}$
$[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	4,63	4,77
$[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{pib})]$	4,88	4,87
$[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{pib_4CH}_3)]$	4,72	4,81
$[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{pib_4F})]$	5,14	4,76
$[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{pin_2OH})]$	5,50	6,75
$[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{aip})]_{\text{pó}}$	5,32	5,06

Fonte: autoria própria.

Tabela 9: Valores de taxas de transferência (s^{-1}) e retrotransferência, a partir do estado singlete excitado, calculados para o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e complexos finais sintetizados.

Complexo	Wet1	Wbt1	$\frac{\text{Wet1}}{\text{Wbt1}}$	Wet2	Wbt2	$\frac{\text{Wet2}}{\text{Wbt2}}$	Wet3	Wbt3	$\frac{\text{Wet3}}{\text{Wbt3}}$
$[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	1,1e5	1,1e0	9,6e4	5,5e5	8,5e-18	6,5e22	7,2e4	2,7e-22	2,6e26
$[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{pib})]$	4,5e4	2,8e-2	1,6e6	1,3e5	1,2e-19	1,0e24	1,5e4	3,4e-24	4,3e27
$[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{pib_4CH}_3)]$	6,8e4	4,6e-2	1,5e6	1,9e5	1,9e-19	9,8e23	2,2e4	5,5e-24	4,0e27
$[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{pib_4F})]$	3,3e4	2,0e-2	1,6e6	7,3e4	6,8e-20	1,1e24	8,3e3	1,9e-24	4,4e27
$[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{pin_2OH})]$	9,0e3	5,2e-4	1,7e7	1,6e4	1,4e-21	1,1e25	1,6e3	3,5e-26	4,7e28
$[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{aip})]_{\text{pó}}$	1,4e4	1,9e-3	7,5e6	3,1e4	6,2e-21	5,0e24	3,3e3	1,6e-25	2,0e28

Wet e Wbt = taxas de transferência e retrotransferência, respectivamente. 1) $S_n \leftrightarrow {}^5D_4$; 2) $S_n \leftrightarrow {}^5D_1$; 3) $S_n \leftrightarrow {}^5D_0$.

Fonte: autoria própria.

Tabela 10: Valores de taxas de transferência e retrotransferência, a partir do estado tripleto excitado, calculados para o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e complexos finais sintetizados.

Complexo	Wet4	Wbt4	$W_{\text{et4}}/W_{\text{bt4}}$	Wet5	Wbt5	$W_{\text{et5}}/W_{\text{bt5}}$
$[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	1,0e9	1,8e8	5,5	1,5e9	6,5e4	2,3e4
$[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{pib})]$	8,1e8	5,7e7	14,4	1,1e9	2,0 e4	5,8e4
$[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{pib_4CH}_3)]$	9,3e8	6,2e7	15,1	1,3e9	2,1e4	6,2e4
$[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{pib_4F})]$	1,0e9	2,0e7	57,0	1,3e9	6,3e3	2,1e5
$[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{pin_2OH})]$	2,2e7	1,2e9	0,02	4,2e7	5,8e5	72,41
$[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{aip})]$ pó	5,4e8	1,0e9	0,5	8,8e8	4,1e5	2,2e3

Wet e Wbt = taxas de transferência e retrotransferência, respectivamente. 4) $T_n \leftrightarrow {}^5D_1$; 5) $T_n \leftrightarrow {}^5D_0$.

Fonte: autoria própria.

Os valores de R_L informam a respeito da distância em termos físicos entre os estados doadores, sejam eles singletos ou tripletos, e o íon Eu^{3+} [116]. Como discutido na introdução, as transferências de energia podem ocorrer através de diversos mecanismos, e de forma simultânea. O que determina o mecanismo majoritário para uma transferência de energia são as distâncias doador – receptor envolvidos nesse processo. De forma geral, para complexos de Eu^{3+} o mecanismo de transferência de energia predominante é o de troca, pois esse mecanismo é dominante em relação aos de interação multipolar para valores de R_L entre 4 Å e 5 Å, valores esses usualmente encontrados para as distâncias doador - receptor entre os ligantes e o íon Eu^{3+} [117].

Como observado na tabela com os valores de R_L calculados, apenas os complexos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{pin_2OH})]$ e $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{aip})]$ possuem valores de R_L acima dos valores ótimos para uma transferência e energia mediada pelo mecanismo de troca. Com somente esses dados, já seria possível supor que as transferências de energia não seriam tão efetivas, quando comparados com os demais complexos sintetizados, e também quando comparado com o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.

A confirmação dessa suposição é observada nas tabelas de taxas de transferência de energia (**Tabela 9 e Tabela 10**), onde apesar das transferências

$S_n \rightarrow {}^5D_{4,1,0}$ ocorrerem significativamente deslocadas no sentido ligante $\rightarrow Eu^{3+}$, as transferências que ocorrem através dos estados T_n não são favorecidas. A relação entre as taxas de transferência entre o estado T_n e o nível 5D_1 são inclusive menores do que 1, indicando claramente que a transferência de energia no sentido contrário (retrotransferência) é favorecida em relação a transferência no sentido direto. Dessa forma, estão completamente justificadas as baixas performances luminescentes dos complexos $[Eu(tta)_3(pin_2OH)]$ e $[Eu(tta)_3(aip)]$, assim como também pode-se justificar as altas performances dos complexos $[Eu(tta)_3(pib)]$, $[Eu(tta)_3(pib_4CH_3)]$ e $[Eu(tta)_3(pib_4F)]$, em comparação com o complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$.

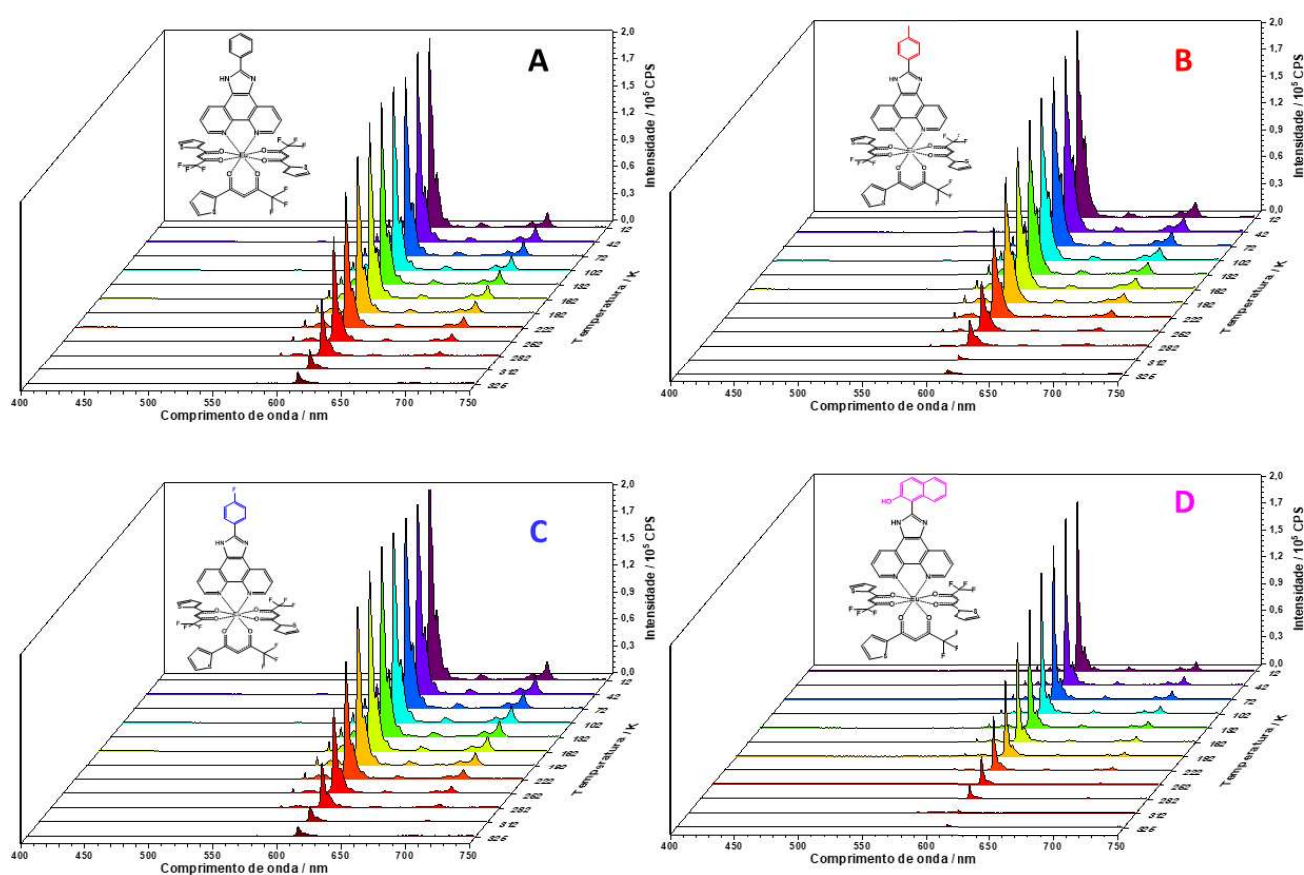
Uma vez que os complexos foram completamente elucidados em termos estruturais e de propriedades fotofísicas, eles foram testados em diferentes aplicações, que serão apresentados nos próximos capítulos.

6.2 – Termometria luminescente

6.2.1 – Complexos contendo os ligantes pib, pib_4CH₃, pib_4F e pin_2OH

A primeira aplicação dos complexos finais sintetizados a ser investigada foi na área de nanotermometria luminescente. De forma inicial, o perfil de emissão em função da temperatura foi avaliado para todos os complexos sintetizados. O intervalo de temperatura monitorado compreendeu desde 13 K a 325 K, com incrementos médios de 30 K por espectro. Os perfis de emissão em função da temperatura dos complexos contendo os ligantes pib, pib_4CH₃, pib_4F e pin_2OH estão dispostos abaixo, na **Figura 29**. Os dados referentes ao complexo contendo o ligante aip serão apresentados e discutidos separadamente.

Figura 29: Espectros de emissão dos complexos sintetizados em função da temperatura. A = [Eu(tta)₃(pib)]; B = [Eu(tta)₃(pib_4CH₃)]; C = [Eu(tta)₃(pib_4F)]; D = [Eu(tta)₃(pin_2OH)]. Excitação fixada no máximo de excitação do ligante tta (~325 nm).



Fonte: autoria própria.

Os espectros acima representados mostram que, de forma já esperada, as intensidades de luminescência são fortemente influenciadas pela temperatura. Em temperaturas mais baixas as vibrações moleculares não ocorrem significativamente, resultando no aumento de luminescência observada. Porém, a temperaturas mais altas, a supressão da luminescência se faz bem evidente. Nesse caso, as contribuições não radiativas se tornam maiores, o que explica a baixa luminescência observada.

Como observado para os quatro complexos, apenas emissões características a partir do estado 5D_0 são visíveis, de forma que a proposição de sensores ratiométricos baseados na razão entre áreas de emissão de diferentes níveis se torna inviável. Porém, quando as intensidades das transições são normalizadas, pode-se analisar o efeito da temperatura em termos de população dos estados excitados. Nesse caso, a normalização dos espectros, em função da área do espectro à menor temperatura, elimina grande parte das influências externas, que podem ocasionar em erros de interpretação. Para os quatro primeiros complexos, o parâmetro termométrico definido foi a normalização das áreas de emissão a diferentes temperaturas, em função da área obtida para a menor temperatura estudada. Dessa forma, pode-se definir um parâmetro termométrico pela **Equação 27**:

$$\Delta = \frac{I(T)}{I(T_0)} = \frac{A_{rad}(T) \cdot P(T)}{A_{rad}(T_0) \cdot P(T_0)} \approx \frac{P(T)}{P(T_0)} \quad (27)$$

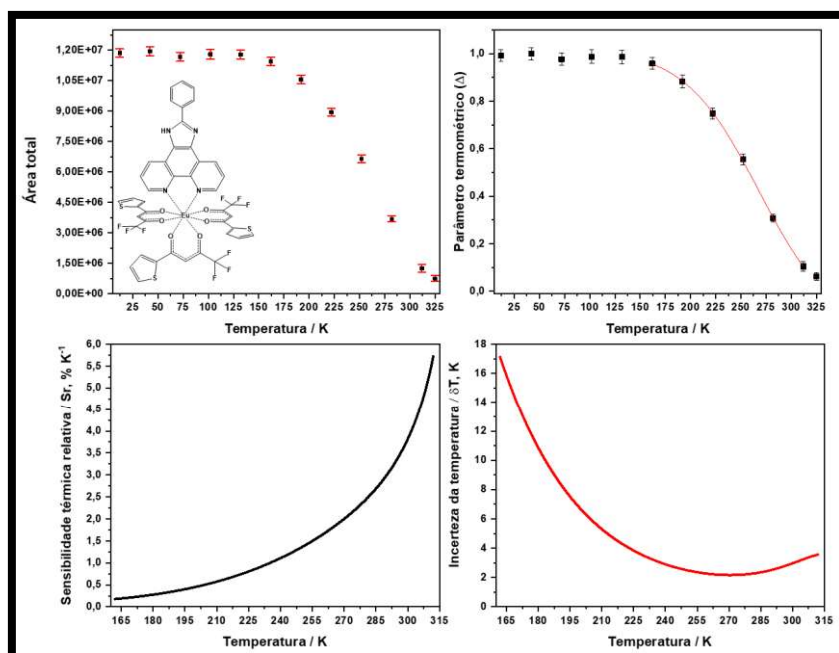
Equação 27: Determinação do parâmetro termométrico em termos de população do estado excitado 5D_0 em diferentes temperaturas. **Fonte:** autoria própria, adaptada da referência [118].

A equação acima considera que a população do estado 5D_0 que irá transferir energia para o estado 7F_J é máxima em baixas temperaturas (T_0) e será proporcionalmente menor em temperaturas mais altas (T). Como a parte radiativa depende da estrutura de coordenação, a razão $A_{rad}(T)/A_{rad}(T_0)$ será próximo de 1, a não ser em casos mais específicos onde há mudanças bruscas na esfera de coordenação, como mudanças de fase. Essa consideração faz sentido quando relembremos que o aumento de temperatura favorece o aumento das taxas não radiativas (**Equação 16**), resultando, portanto, na diminuição da

energia transferida entre os estados excitados e o estado fundamental do íon Eu^{3+} .

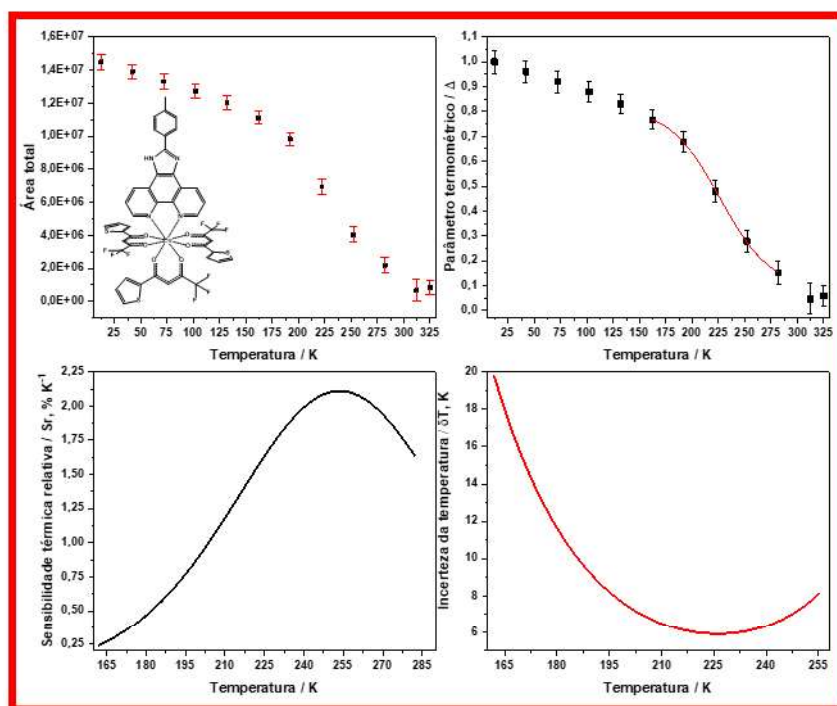
As **Figura 30**, **Figura 31**, **Figura 32** e **Figura 33**, abaixo, mostram a área total de emissão a partir do estado $^5\text{D}_0$, os parâmetros termométricos (Δ) obtidos, valores de sensibilidade térmica relativa (S_r , % K^{-1}) e incertezas de temperatura (δT) para as janelas de operação definidas pelas regiões de variação significativa do parâmetro termométrico escolhido.

Figura 30: Área total de emissão a partir do estado $^5\text{D}_0$, parâmetros termométricos (Δ), sensibilidade térmica relativa (S_r , % K^{-1}) e incertezas de temperatura (δT , K) para o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{pib})]$. Excitação fixada no máximo de excitação do ligante tta (~325 nm).



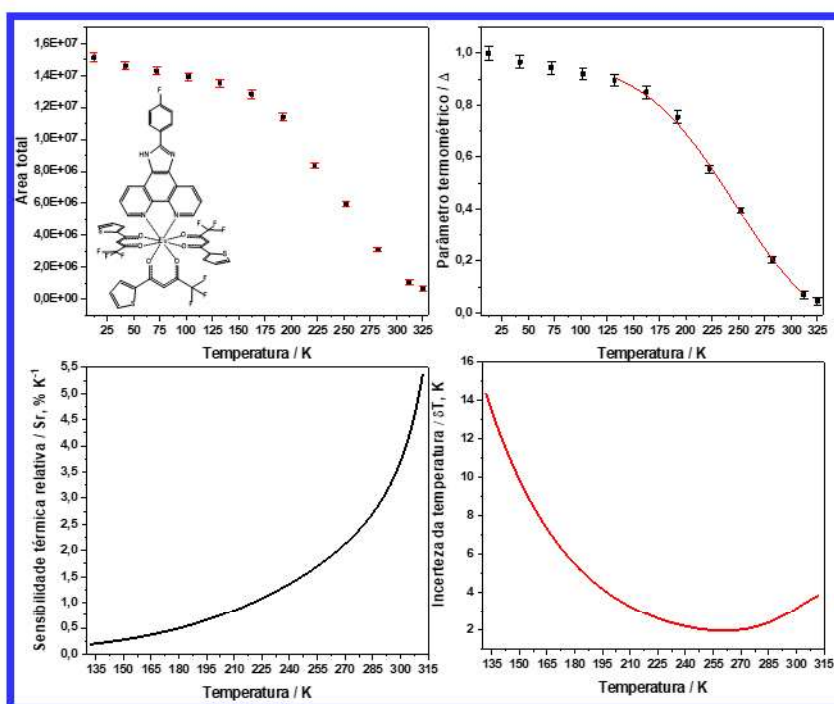
Fonte: autoria própria.

Figura 31: Área total de emissão a partir do estado 5D_0 , parâmetros termométricos (Δ), sensibilidade térmica relativa (S_r , % K^{-1}) e incertezas de temperatura (δT , K) para o complexo $[Eu(tta)_3(pib_4CH_3)]$. Excitação fixada no máximo de excitação do ligante tta (~ 325 nm).



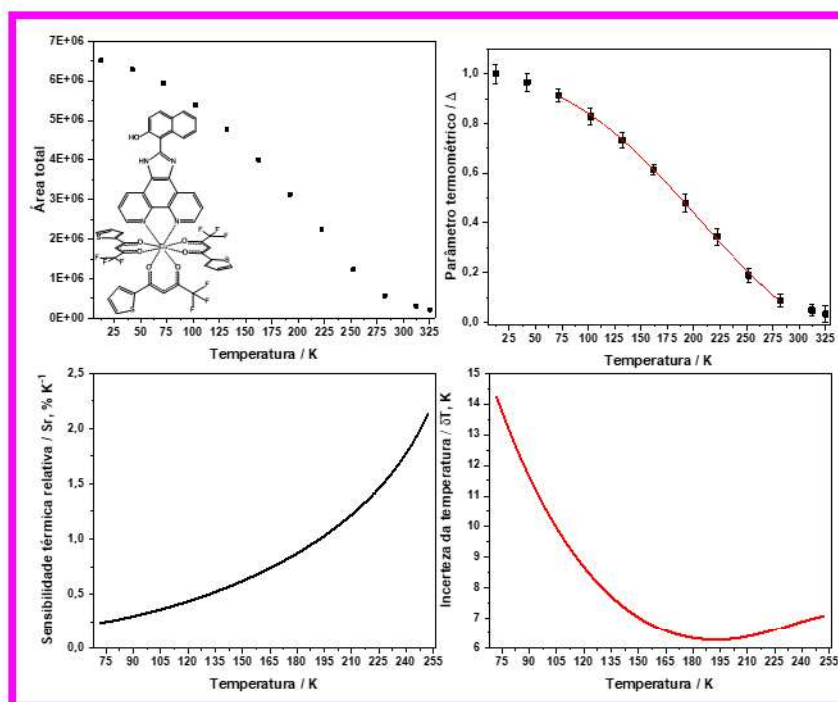
Fonte: autoria própria.

Figura 32: Área total de emissão a partir do estado 5D_0 , parâmetros termométricos (Δ), sensibilidade térmica relativa (S_r , % K^{-1}) e incertezas de temperatura (δT , K) para o complexo $[Eu(tta)_3(pib_4F)]$.



Fonte: autoria própria.

Figura 33: Área total de emissão a partir do estado 5D_0 , parâmetros termométricos (Δ), sensibilidade térmica relativa (S_r , % K^{-1}) e incertezas de temperatura (δT , K) para o complexo $[Eu(tta)_3(pin_2OH)]$.



Fonte: autoria própria.

As figuras de mérito em termometria acima mostrados, estão resumidos na **Tabela 11**, abaixo.

Tabela 11: Figuras de mérito em termometria obtidos para os complexos contendo os ligantes pib, pib_4CH₃, pib_4F e pin_2OH. Excitação fixada no máximo de excitação do ligante tta (~325 nm).

Complexo	S_m / % K^{-1} , (Temp / K)	δT / K (Temp / K)	Temp. mín. de operação / K	Temp. máx. de operação / K	ΔT / K
[Eu(tta) ₃ (pib)]	5,72 (312)	2,17 (270)	162	312	150
[Eu(tta) ₃ (pib_4CH ₃)]	2,11 (254)	5,91 (226)	162	255	93
[Eu(tta) ₃ (pib_4F)]	5,36 (312)	1,95 (260)	132	312	180
[Eu(tta) ₃ (pin_2OH)]	2,13 (252)	6,27 (192)	72	252	180

S_m = Máxima sensibilidade relativa; δT = Incerteza da temperatura.

Fonte: autoria própria.

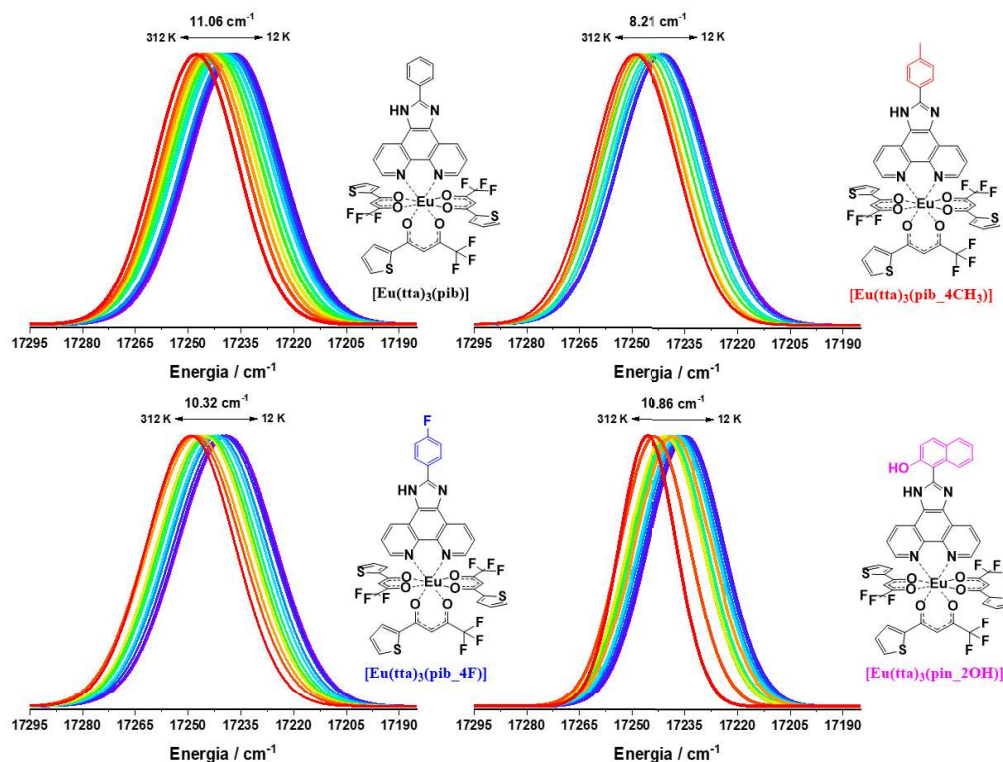
A tabela acima mostra que os complexos sintetizados apresentam valores de máxima sensibilidade relativa acima de 1 % K^{-1} , valor esse considerado “mínimo” para que os sistemas sejam considerados como potencias nanotermômetros luminescentes.

O maior valor encontrado foi para o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{pib})]$ ($5,72 \% \text{ K}^{-1}$). Ainda, ele também obteve o valor de incerteza de temperatura de $2,17 \text{ K}$. Esse valor é similar aos compostos baseados apenas em um centro emissor, como os estudados aqui [119]. Além disso, o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{pib_4F})]$ também teve um elevado valor de máxima sensibilidade relativa ($5,36 \% \text{ K}^{-1}$), e ainda mais baixo valor de incerteza da temperatura ($1,95 \text{ K}$).

Essa leve diminuição pode ser explicada com base na própria equação da incerteza da temperatura (equação 17), onde verifica-se que a incerteza da temperatura é dependente do valor de sensibilidade relativa e de um termo que correlaciona o erro obtido para o parâmetro termométrico em função do próprio parâmetro termométrico. As medidas realizadas com o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{pib_4F})]$ apresentam menores valores de erros de integração dos espectros de emissão, de forma que o termo $\delta\Delta/\Delta$ da equação assumia menores valores, explicando o valor mais baixo de incerteza da temperatura observada. O complexo contendo o ligante pib_4F foi inclusive o que demonstrou a maior faixa de trabalho, de 180 K , mesmo valor obtido pelo complexo que contém o ligante pin_2OH.

Para se avaliar o mecanismo de dependência da luminescência em função da temperatura, a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ foi estudada de forma mais aprofundada. A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ foi escolhida por só apresentar uma componente Stark possível para um mesmo centro de simetria, o que facilita a observação de deslocamentos em relação a variação da temperatura. Os gráficos relativos à variação da referida transição eletrônica em função da temperatura, representadas pelas respectivas curvas gaussianas, para os quatro complexos, estão disponíveis abaixo, na **Figura 34**:

Figura 34: Representação das gaussianas obtidas a partir da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ dos complexos contendo os ligantes pib, pib_4CH₃, pib_4F e pin_2OH, em função da temperatura de análise. Excitação fixada no máximo de excitação do ligante tta (~325 nm).



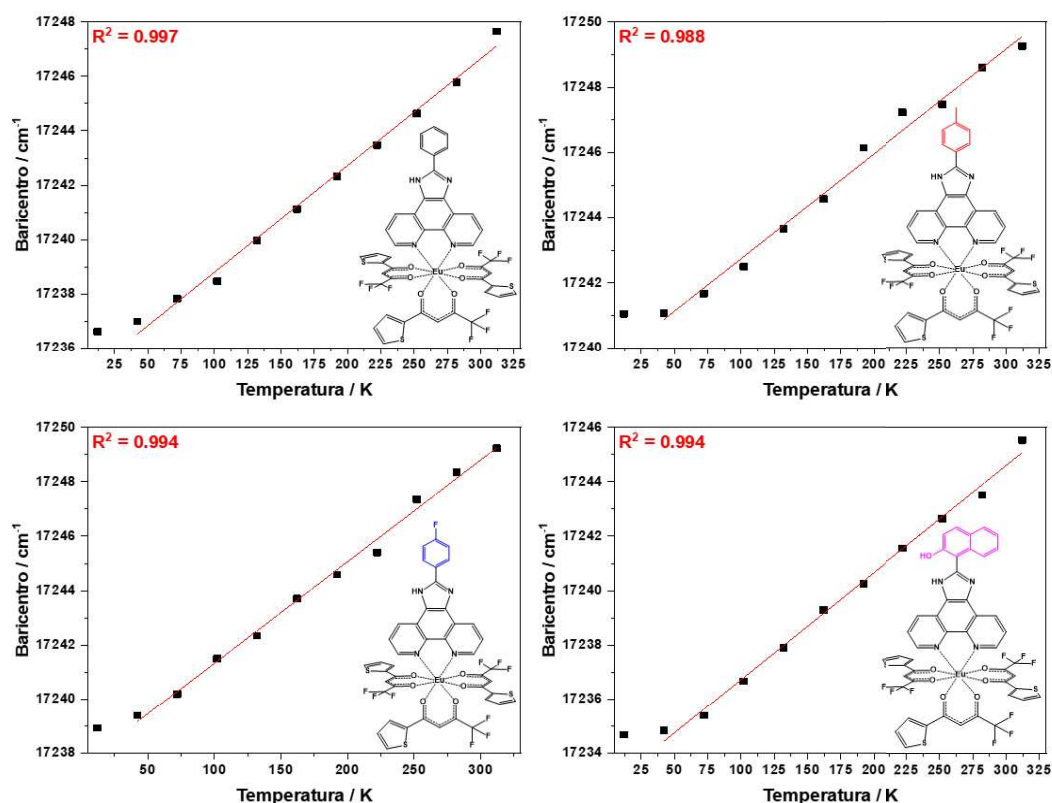
A = [Eu(tta)₃(pib)]; B = [Eu(tta)₃(pib_4CH₃)]; C = [Eu(tta)₃(pib_4F)]; D=[Eu(tta)₃(pin_2OH)].

Fonte: autoria própria.

As gaussianas representativas da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ dos quatro primeiros complexos mostram que o baricentro da banda referente a transição sofre um deslocamento para maiores energias, também conhecido como desvio para o azul (do inglês, *blueshift*). Quando a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ sofre um desvio para o azul em função da temperatura, pode-se sugerir que o mecanismo de dependência da temperatura predominante nesses sistemas é mediado por um acoplamento do tipo elétron-fônon [119].

Outra forma de se sugerir que o mecanismo dominante é o acoplamento elétron-fônon se dá pelo gráfico do baricentro da transição em função da temperatura, onde um perfil linear também sugere a predominância do supracitado mecanismo, em detrimento da explicação em termos de mudança do campo cristalino [119]. Abaixo, na **Figura 35**, é mostrada a variação da energia do baricentro em função da temperatura.

Figura 35: Dependência do baricentro da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ em função da temperatura para os complexos contendo os ligantes pib, pib_4CH₃, pib_4F e pin_2OH. Excitação fixada no máximo de excitação do ligante tta (~325 nm).



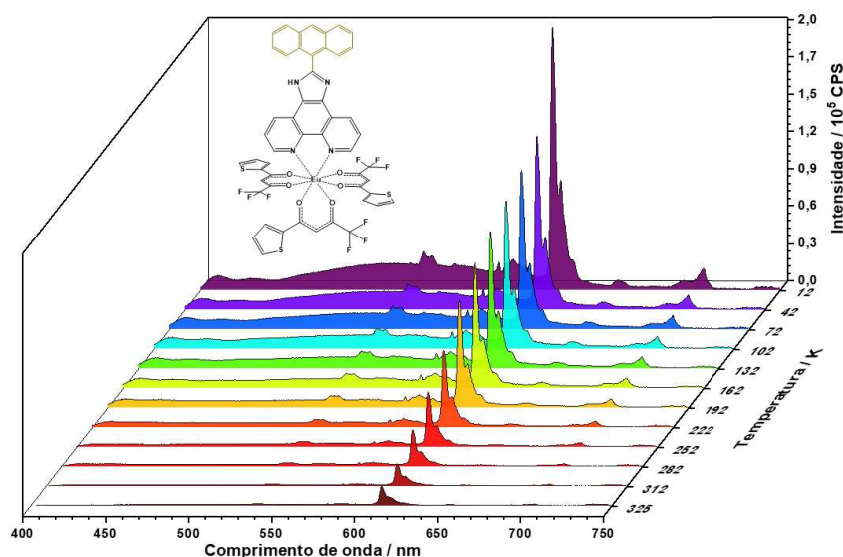
Fonte: autoria própria.

Os perfis dos quatro complexos acima indicam que a variação do baricentro de transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ segue um perfil linear, a partir de 42 K. Portanto, a partir dessa temperatura, podemos sugerir que o mecanismo de acoplamento elétron-fônon é o mecanismo predominante para explicar o comportamento luminescente dos complexos sintetizados em função da temperatura [119, 120].

6.2.2 – Complexo contendo o ligante aip

Para o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{aip})]$, os espectros de emissão em função da temperatura estão dispostos abaixo, na **Figura 36**:

Figura 36: Espectros de emissão em função da temperatura para o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{aip})]$. Excitação fixada no máximo de excitação do ligante tta (~325 nm).



Fonte: autoria própria.

O perfil de emissão do complexo contendo o ligante aip apresenta-se ligeiramente diferente dos demais complexos. Nesse caso, além das bandas características das emissões provenientes do íon Eu^{3+} ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0-4}$), observa-se também uma banda alargada, na região entre 450 e 620 nm, sobrepondo inclusive algumas transições do íon lantanídeo. Essa banda alargada pode ser atribuída a emissão proveniente do ligante aip [108], coordenado ao centro de Eu^{3+} . Dessa forma, no caso do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{aip})]$, foi possível realizar estudos de termometria luminescente utilizando o modo ratiométrico de análise. Assim, o parâmetro termométrico (Δ) escolhido, para se estudar a performance termométrica do complexo contendo o ligante aip, foi definido como sendo:

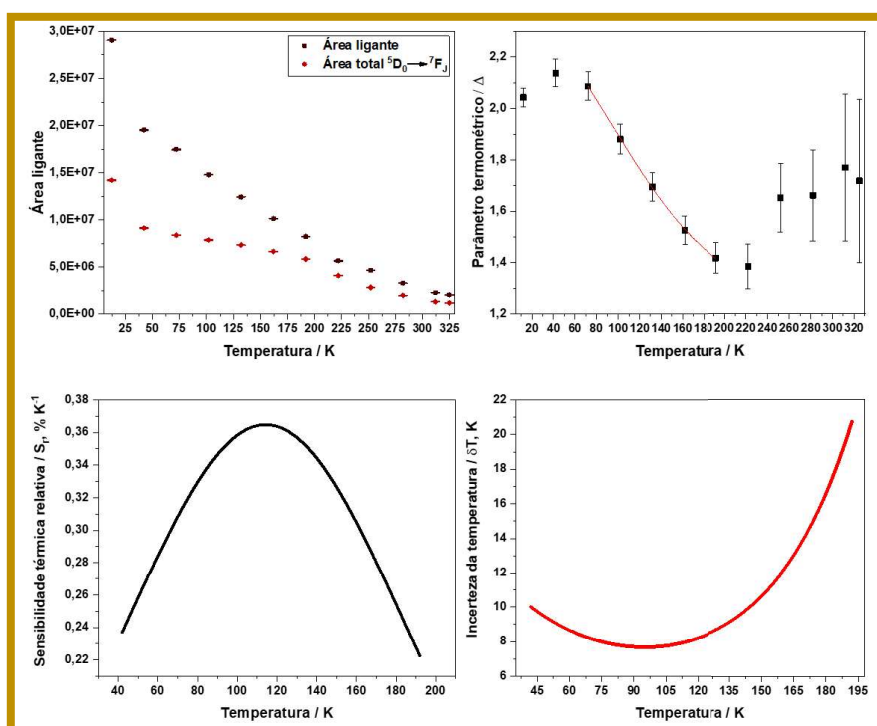
$$\Delta = \frac{I_{\text{Ligante}}}{I_{\text{Europio}}} \quad (28)$$

Equação 28: Parâmetro termométrico escolhido para o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{aip})]$. **Fonte:** autoria própria.

A área correspondente ao ligante foi obtida através da subtração das áreas atribuídas ao íon Eu^{3+} , determinadas a partir da integração do espectro após um ajuste de linha base para a remoção da área referente ao ligante. A partir desses valores, fez-se uma subtração da área inicial (considerando a área total), para que fosse obtida a área referente ao ligante.

A partir do parâmetro acima, foram calculadas as figuras de mérito “sensibilidade térmica relativa (S_r)” e “incerteza da temperatura (δT)”. Os gráficos, relativos às áreas utilizadas, bem como do parâmetro termométrico utilizado, e das figuras de mérito, estão dispostos abaixo, na **Figura 37**:

Figura 37: Áreas totais de emissão do ligante (preto) e do estado $^5\text{D}_0$ (vermelho), parâmetros termométricos (Δ), sensibilidade térmica relativa (S_r , % K^{-1}) e incertezas de temperatura (δT , K) para o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{aip})]$. Excitação fixada no máximo de excitação do ligante tta (~ 325 nm).



Fonte: autoria própria.

A escolha da relação entre as áreas do ligante e das áreas provenientes do nível $^5\text{D}_0$ como parâmetro termométrico resultou em máxima sensibilidade térmica relativa (S_m) de 0,36 % K^{-1} , a 112 K, e menor incerteza da temperatura de 7,7 K, a 95 K. Os valores calculados são similares a alguns sistemas que

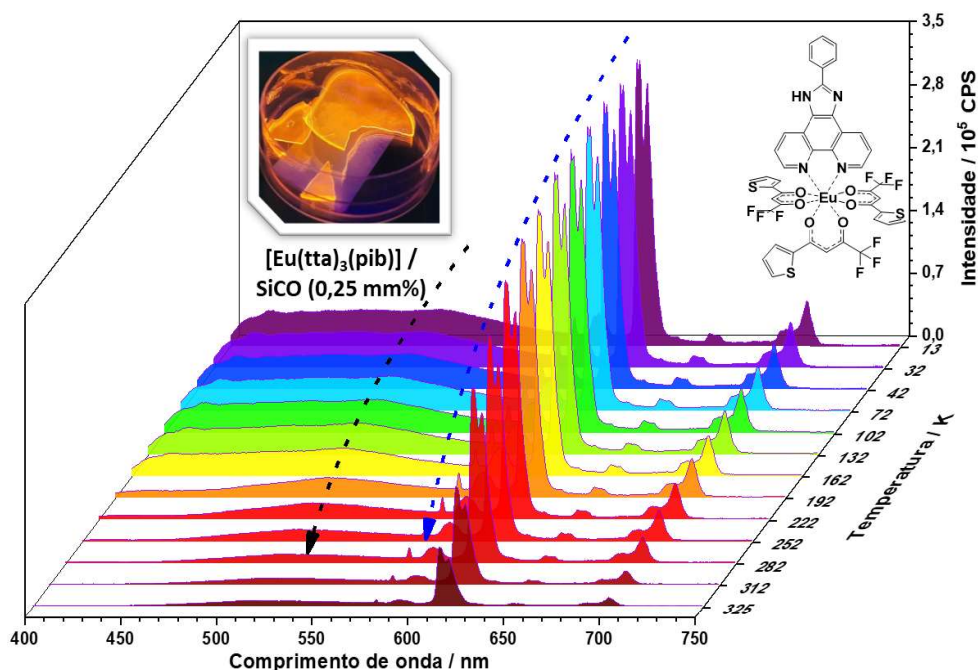
relacionam emissões provenientes de ligantes e íons lantanídeos [121], porém abaixo de outros que também utilizam a mesma relação entre bandas do ligante e lantanídeo, ou mesmo bandas de dois diferentes íons lantanídeos [122, 123, 124]. O sistema avaliado também apresenta uma janela de operação entre 72 K e 192 K. Essa janela permite que o complexo seja utilizado como termômetro em temperaturas extremamente baixas, em aplicações que não demandem alta precisão de temperatura, devido à incerteza relativamente alta da temperatura associada.

Por fim, um sistema onde o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{pib})]$, foi incorporado em um filme polimérico, a base de um derivado de óleo de mamona, foi produzido, e a sua performance termométrica foi avaliada. O derivado de óleo de mamona foi especialmente escolhido por ser uma alternativa ecologicamente mais amigável, frente a alguns já utilizados comercialmente. Os resultados estão dispostos no próximo tópico, sendo que a caracterização complementar do filme será discutida na sequência, em seção referente a concentradores solares luminescentes. Com relação ao desempenho termométrico, foi possível monitorar do ponto de vista ratiométrico devido à observação de uma banda larga no espectro de emissão do filme a 0,25%, além das emissões características do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{pib})]$ presente no filme.

6.2.3 – Sistema polimérico SiCO contendo o complexo [Eu(tta)₃(pib)] ([Eu(tta)₃(pib)] / SiCO (0,25 mm%))

Os espectros de emissão em função da temperatura, para o filme [Eu(tta)₃(pib)] / SiCO (0,25 mm%), estão dispostos abaixo, na **Figura 38**:

Figura 38: Espectros de emissão em função da temperatura para o sistema Eu(tta)₃(pib)] / SiCO (0,25 mm%). Excitação fixada em uma banda do ligante tta (254 nm). Insert: emissão do filme sob radiação de lâmpada UV 257 nm.



Fonte: autoria própria.

A figura acima mostra que a luminescência do sistema se mantém aproximadamente constante até 132 K, e então decai significativamente com o incremento de temperatura. Esse comportamento já era esperado, em razão da diminuição das vibrações moleculares do complexo em temperaturas mais baixas, onde a partir de uma certa temperatura pode-se considerar quase nulo esse tipo de movimento [125]. Assim, a luminescência atingirá um máximo e se manterá aproximadamente constante abaixo dessa temperatura.

Como é possível observar, os espectros de emissão apresentam tanto as bandas de emissão características do íon Eu³⁺, quanto uma região de emissão alargada, que pode ser atribuída a emissão do polímero (na região entre 400 nm e 450 nm) [126] e do ligante pib (entre 450 nm e 570 nm). O aparecimento da banda de emissão do pib pode ser explicado em termos de rearranjos estruturais do complexo, quando inserido na matriz polimérica. Com a modificação

estrutural do complexo após a sua inserção na matriz, as distâncias e ângulos entre os ligantes podem sofrer modificações, favorecendo a transferência de energia entre ligantes, resultando na emissão do ligante pib.

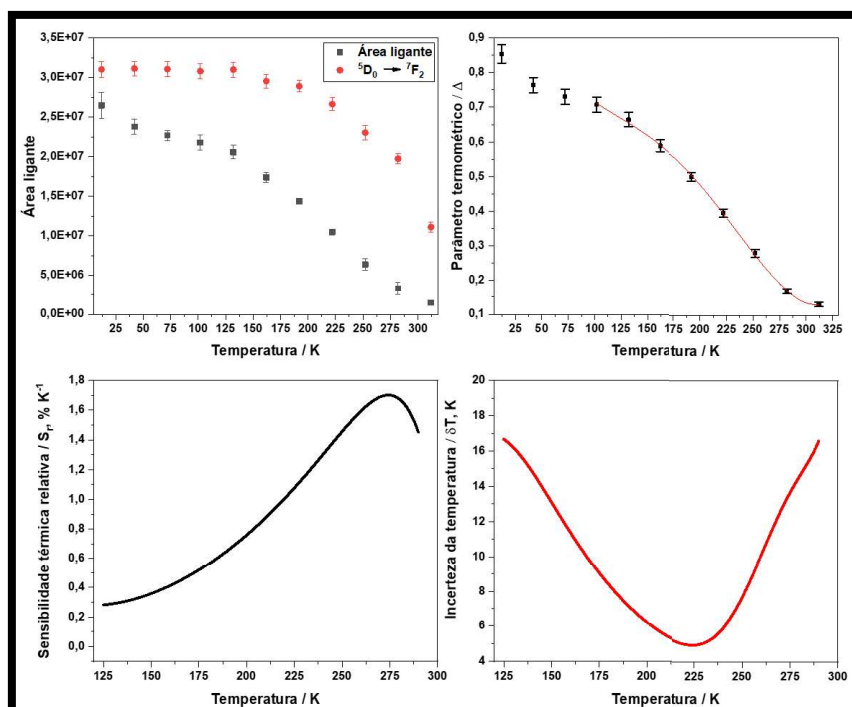
Para a determinação do parâmetro termométrico, inicialmente uma deconvolução foi feita para se isolar a área de emissão referente ao ligante, e depois foi então feita a razão entre essa área deconvolvida e a área da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do íon Eu^{3+} . Dessa forma, o parâmetro termométrico pode ser representado pela equação abaixo.

$$\Delta = \frac{I_{\text{Ligante}}}{I_{^5D_0 \rightarrow ^7F_2}} \quad (29)$$

Equação 29: Parâmetro termométrico escolhido para o sistema $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{pib})] / \text{SiCO}$ (0,25 mm%). **Fonte:** autoria própria.

Com o parâmetro termométrico definido, as figuras de mérito em termometria foram obtidas, e se encontram abaixo, na **Figura 39**:

Figura 39: Áreas totais de emissão do ligante (preto) e da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do íon Eu^{3+} (vermelho), parâmetros termométricos (Δ), sensibilidade térmica relativa (S_r , % K^{-1}) e incertezas de temperatura (δT , K) para o sistema $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{pib})] / \text{SiCO}$ (0,25 mm%). Excitação fixada no máximo de excitação do ligante tta (~325 nm).



Fonte: autoria própria.

O sistema $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{pib})] / \text{SiCO}$ (0,25 mm%) mostra um máximo de sensibilidade térmica relativa de 1,8 % K^{-1} (270 K), e menor incerteza da temperatura de aproximadamente 5 K, a 225 K. Ambos os valores são

considerados similares aos encontrados em literatura para esses tipos de sistema, de forma a credenciá-lo a ser investigado mais a fundo quanto a aplicação na área de termometria luminescente.

Após os estudos relativos à termometria luminescente, os complexos foram também testados quanto a possibilidade de aplicação na área de concentradores solares luminescentes, onde os estudos, desde a confecção e caracterização dos filmes, até as medidas elétricas, encontram-se no próximo tópico.

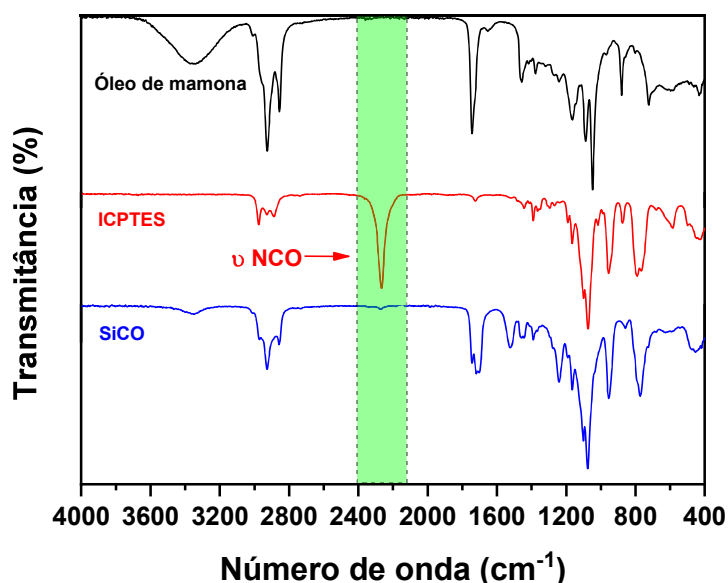
6.3 – Concentradores solares luminescentes

6.3.1 – Fabricação dos filmes poliméricos incorporados com complexos sintetizados

Para a confecção dos dispositivos que foram testados como concentradores solares luminescentes, inicialmente prepararam-se filmes poliméricos incorporados com os complexos sintetizados durante a tese. Inicialmente, foram escolhidos três diferentes polímeros, sendo um deles um polímero derivado de óleo de mamona, produzido a partir de uma síntese via sol-gel, tendo recebido o nome de SiCO (do inglês, *Silicon Castor-Oil*) [126]. Esse polímero foi escolhido por ser produzido a partir de uma fonte natural não tóxica, sendo, portanto, considerado mais amigável ao meio ambiente. Os demais polímeros utilizados foram o PMMA (polimetilmetacrilato) [127], e o PVP (Polivinilpirrolidona) [128], escolhidos por serem muito aplicados e servirem como parâmetros de comparação em sistemas já disponíveis em literatura.

Em específico, para a produção dos filmes utilizando o polímero SiCO, é necessária uma reação para a obtenção do precursor do polímero, que ocorre entre o óleo de mamona e um agente sililante, no caso o ICPTES (isocianato de 3-(triethoxysilil)propila) [126]. A formação do monômero SiCO pode ser confirmada através da análise via FTIR, como mostrado abaixo, na **Figura 40**:

Figura 40: Espectros de absorção na região do infravermelho dos reagentes óleo de mamona e ICPTES, e do produto formado SiCO.



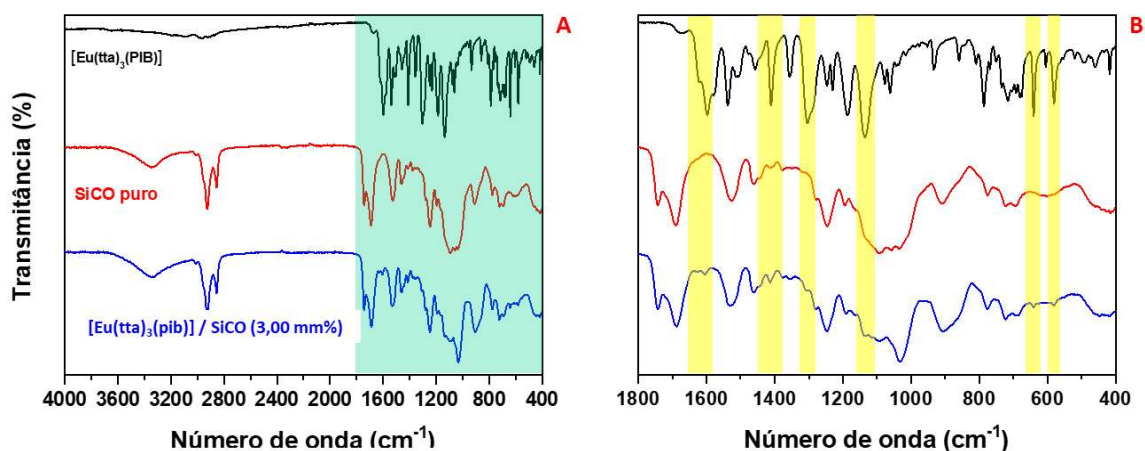
Fonte: autoria própria.

A formação do monômero SiCO foi acompanhada por 26 horas, onde observa-se o desaparecimento da banda característica da ligação NCO, presente no agente sililante [85]. Esse desaparecimento é um forte indicativo da formação do monômero almejado, pois o sítio reacional do agente sililante nessa reação é justamente a região com o grupo NCO, que será desfeito à medida que a reação ocorre. Após 26 horas, observa-se uma banda de intensidade muito reduzida na região, em comparação com a banda presente no reagente, de forma que a reação foi dada como encerrada nesse ponto.

Assim, com a formação do monômero de interesse, a segunda etapa (formação dos filmes), foi realizada com a solubilização do SiCO em meio etanólico, com a adição de ácido clorídrico em quantidade catalítica. Os filmes incorporados foram inicialmente produzidos contendo o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{pib})]$, complexo esse já reportado na literatura e em maiores quantidades disponíveis para a confecção dos materiais [129]. Foram produzidos filmes com diferentes porcentagens de complexo, sendo elas as porcentagens massa/massa (em gramas) 0,25%; 0,33%; 0,50%; 1,00%; 1,50%; 2,00%; 2,50% e 3,00%.

Os filmes foram caracterizados via FTIR, onde os espectros do complexo antes da inserção no meio polimérico, do filme não incorporado, e do filme incorporado com 3,00% de complexo, encontram-se abaixo, na **Figura 41**.

Figura 41: **A** = Espectros de absorção na região do infravermelho do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{pib})]$ puro, do filme de SiCO não incorporado e incorporado com 3,00%. **B** = Magnificação da região entre 400 cm^{-1} e 1800 cm^{-1} .



Fonte: autoria própria.

De forma geral, a inserção do complexo no meio polimérico não altera significativamente o espectro de absorção na região do infravermelho do SiCO, como observado na **Figura 41** (A), acima. Isso se deve a concentração muito baixa do complexo no meio, de forma que em concentrações abaixo de 2,00%, não se observa quaisquer mudanças aparentes. Porém, a magnificação da região entre 400 e 1800 cm^{-1} mostra que algumas novas bandas, coincidentes com bandas presentes no complexo puro, se fazem presentes no filme incorporado (**Figura 41** (B), destaques em amarelo). A presença dessas bandas, sem deslocamentos aparentes, sugere que o complexo foi introduzido no sistema polimérico, porém mantendo a mesma estrutura inicial.

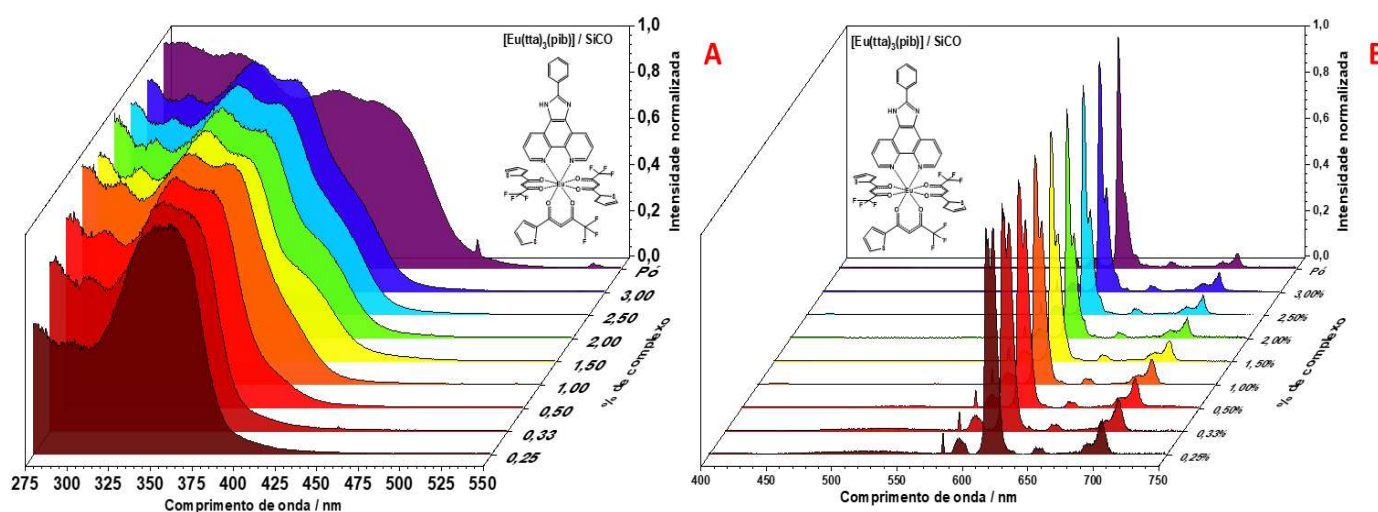
Os demais filmes, contendo PMMA e PVP como matrizes poliméricas, não apresentaram bandas do complexo nas medidas de FTIR, mesmo em concentrações de 2,00% (definidas com base no próximo estudo). Dessa forma, os espectros FTIR dos sistemas em concentração abaixo de 3,00% foram suprimidos da tese.

Após a caracterização dos filmes, foram realizadas medidas de espectroscopia de fotoluminescência deles, com o intuito de se avaliar a performance luminescente em função da concentração e, a partir da melhor concentração, produzir filmes com os demais complexos.

6.3.2 – Espectroscopia de fotoluminescência dos filmes de SiCO contendo o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{pib})]$ à diferentes concentrações

Os espectros de excitação e emissão dos filmes incorporados com diferentes porcentagens do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{pib})]$ estão dispostos abaixo, na **Figura 42**:

Figura 42: **A** = Espectros de excitação e **B** = emissão normalizados dos filmes de SiCO contendo diferentes porcentagens de $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{pib})]$. A = Emissão fixada em ≈ 614 nm. Excitação fixada no máximo de excitação do ligante tta (~ 325 nm).



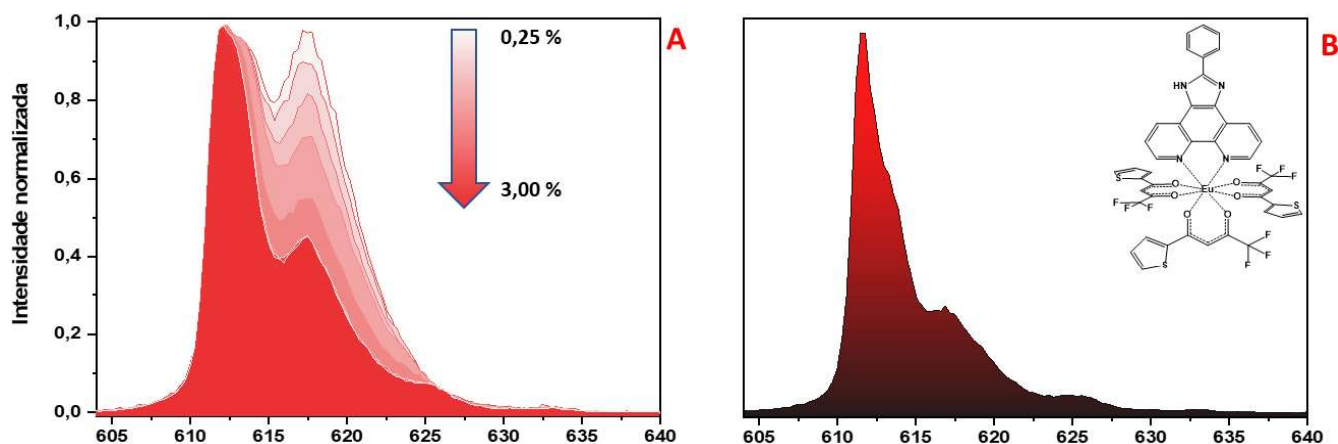
Fonte: autoria própria.

É observado, através dos espectros acima, que o aumento da porcentagem de complexo no filme causa uma mudança gradativa tanto dos perfis de excitação quanto de emissão do complexo. Essa mudança pode estar relacionada com a conformação geométrica do complexo no filme, inicialmente com maior espaçamento entre as unidades de complexo, até a porcentagem de 1,50%, onde os complexos assumem uma conformação espacial que se mantém relativamente constante até 3,00% [130].

Ainda, essa provável mudança conformacional na estrutura do complexo pode ser visualizada também quando se analisa a transição hipersensível do íon Eu^{3+} ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$). Com o aumento da concentração de complexo no meio polimérico, observa-se uma mudança significativa nas componentes Stark da transição (principalmente o abaixamento de intensidade relativa da componente em aproximadamente 617 nm), o que auxilia na proposição de mudanças conformacionais nos complexos inseridos na matriz. Em concentrações a partir

de 1,50%, o perfil de emissão se assemelha ao do complexo em pó, devido a maior proximidade entre as unidades moleculares do complexo nos filmes produzidos. Abaixo, na **Figura 43**, está representada a magnificação da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ em função da concentração de complexo no meio polimérico, além da respectiva transição no complexo em pó.

Figura 43: **A** = Transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do íon Eu^{3+} em função da concentração de complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{pib})]$ nos filmes de SiCO. **B** = Transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do íon Eu^{3+} do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{pib})]$ antes da inserção nos filmes de SiCO. Excitação fixada no máximo do ligante tta ($\sim 325 \text{ nm}$).



Fonte: autoria própria.

Com as áreas integradas das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ a diferentes concentrações de complexo no filme, foram calculados os valores de Ω_2 , através do *software* LUMPAC, que faz uso da **Equação 30**, abaixo, e dispostos na **Tabela 12**, também abaixo. Os valores obtidos novamente indicam que o aumento da concentração de complexo no filme de SiCO resultam em uma maior aproximação com os valores calculados para o complexo em pó, corroborando com uma proposição de distribuição espacial que se assemelha ao do complexo quando não inserido no meio polimérico.

$$\Omega_\lambda = \frac{3\hbar C^3 A_{0\lambda}}{8\pi e^2 \omega_{0\lambda}^3 \chi |\langle ^7F_\lambda || U^{(\lambda)} || ^5D_0 \rangle|^2} \quad (30)$$

Equação 30: Cálculo dos valores dos parâmetros de Judd - Ofelt. **Fonte:** adaptado da referência [130].

Na equação acima, $\hbar$ é a constante de Planck reduzida, C é a velocidade da luz no vácuo, $A_{0\lambda}$ são os coeficientes de emissão espontânea, $\omega_{0\lambda}^3$ é a frequência do baricentro da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_{2,4}$, χ é a correção do campo local

de Lorentz $\left(\frac{n*(n^2+2)^2}{9}\right)$, e o termo $|\langle {}^7F_\lambda \| U^{(\lambda)} \| {}^5D_0 \rangle|^2$ são os quadrados dos elementos de matriz reduzidos para as transições eletrônicas, que assumem valores de 0,0032 e 0,0023, para $\lambda = 2$ e 4, respectivamente [130].

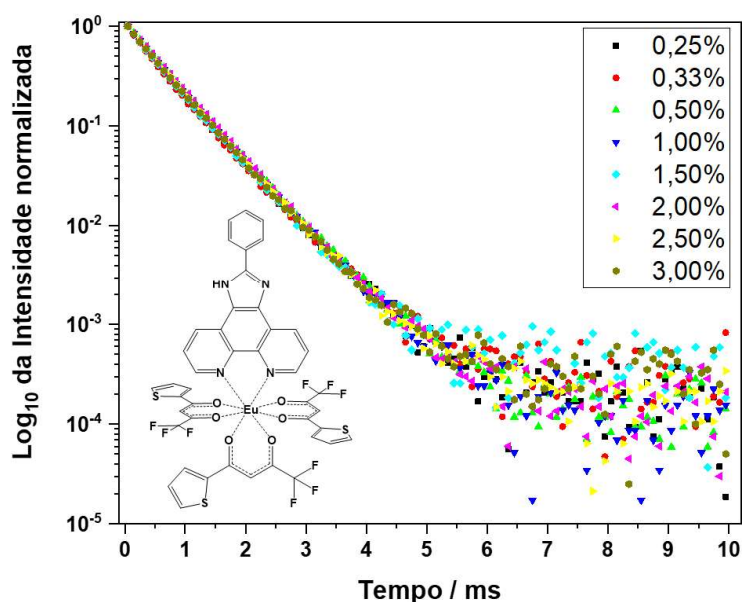
Tabela 12: Valores do parâmetro de Judd – Ofelt Ω_2 para os filmes de SiCO incorporados com $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{pib})]$, em diferentes concentrações.

$[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{pib})] / \text{SiCO (X mm\%)}$	$\Omega_2 / 10^{-20} \text{ cm}^2$
0,25	20,39
0,33	21,31
0,50	23,60
1,00	25,76
1,50	26,14
2,00	25,49
2,50	26,17
3,00	26,02
Pó	26,11

Fonte: autoria própria.

Após a análise dos perfis de excitação e emissão dos filmes, medidas de tempo de vida foram obtidos, onde os resultados estão dispostos na **Figura 44** e **Tabela 13**, ambos abaixo.

Figura 44: Curva linearizada de tempo de vida de decaimento de emissão para os filmes incorporados com o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{pib})]$. Ex ~ 325 nm; Em = 614 nm; Medidas realizadas a temperatura ambiente; atraso inicial de 0,05 ms, faixa de 0,05 ms a 10 ms.



Fonte: autoria própria.

Tabela 13: Valores de tempo de vida de luminescência e rendimento quântico intrínseco para os filmes incorporados com o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{pib})]$.

$[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{pib})] / \text{SiCO (X mm\%)}$	Tempo de vida de luminescência (τ / ms)	Rendimento quântico intrínseco ($Q_{\text{Ln}}^{\text{Ln}} / \%$)
0,25%	$0,58 \pm 0,05$	56
0,33%	$0,57 \pm 0,05$	57
0,50%	$0,64 \pm 0,05$	62
1,00%	$0,61 \pm 0,05$	62
1,50%	$0,59 \pm 0,05$	61
2,00%	$0,64 \pm 0,05$	64
2,50%	$0,61 \pm 0,05$	61
3,00%	$0,60 \pm 0,05$	60
Pó	$0,41 \pm 0,05$	39

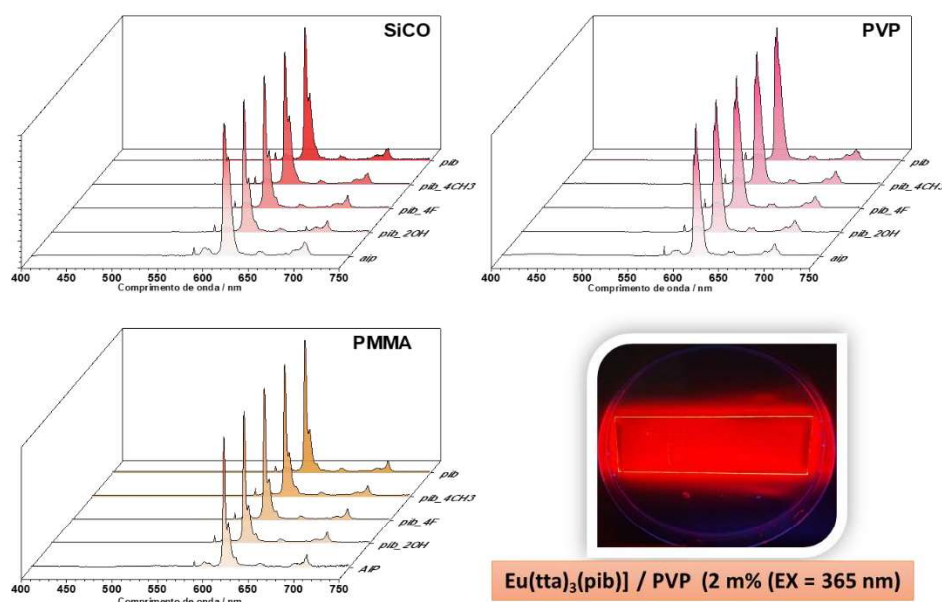
Fonte: autoria própria.

Quando analisados os valores de tempo de vida de luminescência, é observável que existe um aumento dos valores de rendimento quântico intrínseco até a porcentagem 2,00% de complexo no filme. Após esse valor, os valores começam a decair. Esse decréscimo pode estar relacionado com o fenômeno de supressão da luminescência por concentração, como já relatado em diversos outros sistemas em literatura [131]. Mesmo observando o valor do

erro relativo à medida do tempo de vida de luminescência, é relativamente seguro aferir o valor de 2,00% de dopante no filme polimérico como o valor mais adequado. Dessa forma, o valor de 2,00% de dopante foi fixado para os demais complexos, e estendido para os filmes contendo os polímeros PMMA e PVP como matrizes hospedeiras. O valor referente a 0,5%, similar ao observado a 2,00%, pode ter sido obtido em razão de erros associados ao processo de produção dos filmes, como pesagem do complexo, do polímero etc. Esse valor de 0,5% não foi selecionado uma vez que destoa em relação ao perfil de crescimento gradual dos valores de rendimento quântico intrínseco dos demais filmes, até 2,00%.

Com a porcentagem de 2,00% de complexo definida como a adequada para a produção dos demais filmes, filmes de SiCO contendo os demais complexos, bem como filmes utilizando PMMA e PVP foram produzidos e os seus espectros encontram-se abaixo, na **Figura 45**:

Figura 45: Espectros de emissão de filmes de SiCO, PMMA ou PVP, incorporados com complexos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{X})]$ ($\text{X} = \text{pib}, \text{pib_4CH}_3, \text{pib_4F}, \text{pin_2OH}, \text{aip}$) 2,00%. Excitação fixada no máximo do ligante tta ($\sim 325 \text{ nm}$). Medidas realizadas a temperatura ambiente. Insert: Polímero de PVP contendo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{pib})]$ em placa de silício.



Fonte: autoria própria.

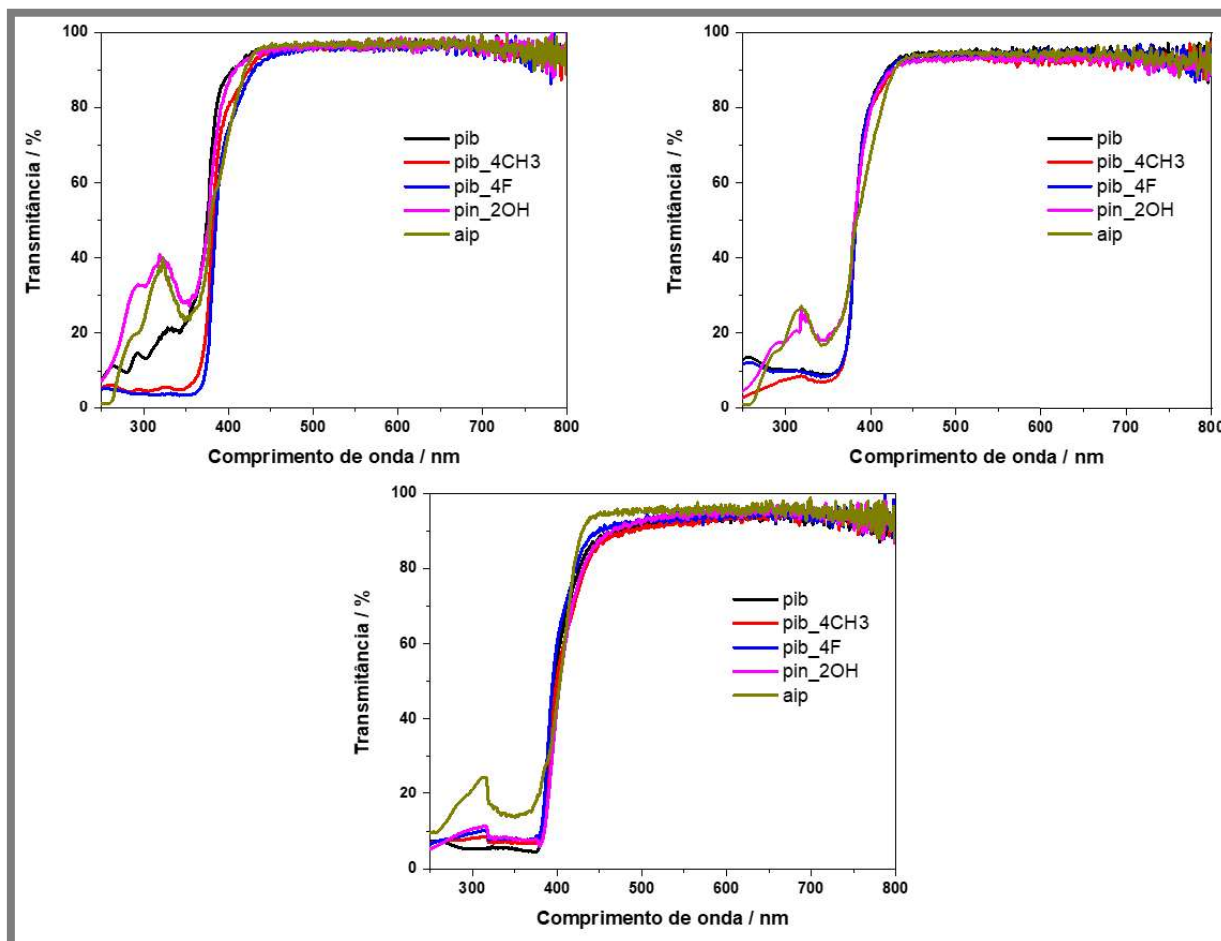
A inserção dos complexos nos meios poliméricos, Figura acima, mostra que de forma geral o perfil de emissão dos complexos se mantém relativamente similar, quando comparados os 5 complexos no mesmo meio polimérico. Essa observação é facilmente justificada pelo fato da similaridade entre as estruturas, com maior diferença apenas no composto que contém o ligante aip, uma vez que o grupo antraceno pode dificultar a aproximação entre unidades moleculares do complexo, via impedimento estérico.

Após a caracterização e definição da concentração ótima de complexo para os filmes, eles foram avaliados a respeito da capacidade em absorver a radiação incidida, sendo utilizada a técnica de espectroscopia de transmissão.

6.3.3 – Espectros de transmissão na região do UV-Vis dos filmes sintetizados

Os espectros de transmissão dos filmes contendo 2,00% de complexo, nos diferentes filmes, encontram-se abaixo, na **Figura 46**:

Figura 46: Espectros de transmissão dos filmes de SiCO, PMMA e PVP, incorporados com os complexos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{X})]$ ($\text{X} = \text{pib}, \text{pib_4CH}_3, \text{pib_4F}, \text{pin_2OH}, \text{aip}$), em concentração de 2,00%.



Fonte: autoria própria.

Os espectros de transmissão obtidos dos filmes incorporados com os complexos sintetizados, **Figura 46**, acima, mostram que os filmes produzidos não apresentam bandas de absorção na região do visível, entre 800 nm e 450 nm. A partir de 450 nm, os filmes começam a absorver radiação, apresentando quase 100% de absorção na região do violeta / ultravioleta. Essa combinação é interessante para o desenvolvimento dos concentradores, pois os filmes não absorvem significativamente na região de máxima eficiência de absorção das

células solares (entre 500 nm e 900 nm) [132] e absorvem na região de baixa eficiência delas (região entre violeta e ultravioleta) [132].

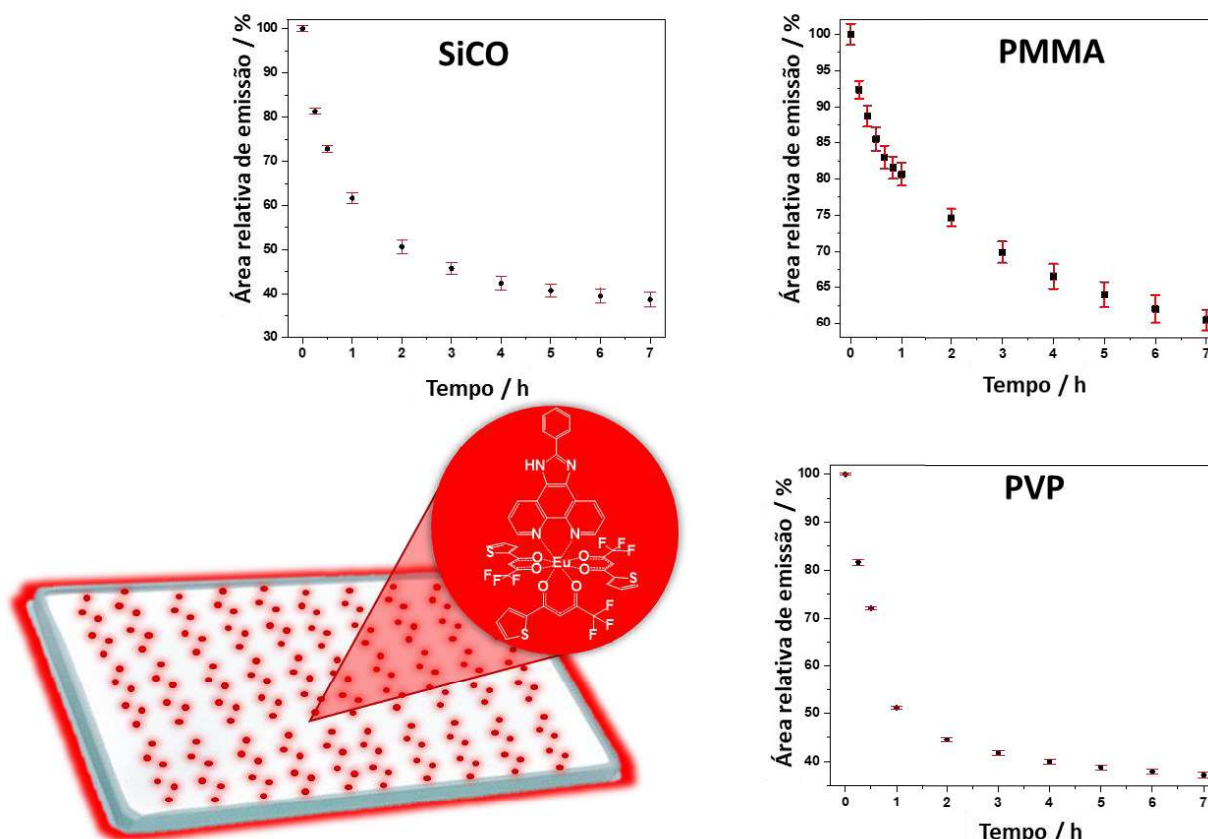
Como os filmes absorvem significativamente a partir de 450 nm, observa-se que eles possuem coloração levemente amarelada, o que não é um problema para a aplicação final, pois os mesmos absorvem radiação UV (região de menor aproveitamento das células convencionais) de forma muito eficiente.

Após os estudos de transmissão, os filmes de SiCO, PMMA e PVP contendo o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{pib})]$ foram testados quanto a estabilidade frente a exposição prolongada a radiação de um simulador solar, com o intuito de se mimetizar algumas condições experimentais que os filmes podem ser expostos durante uma potencial utilização final, isto é, em sistemas comerciais de placas solares. Os dados estão dispostos no próximo tópico.

6.3.4 – Fotoestabilidade dos filmes de SiCO, PMMA e PVP contendo o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{pib})]$ em simulador solar

As curvas de fotoestabilidade dos filmes contendo o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{pib})]$ estão dispostos abaixo, na **Figura 47**:

Figura 47: Curvas de fotoestabilidade dos filmes SiCO, PMMA e PVP contendo o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{pib})]$ 2,00%, sob exposição à radiação de simulador solar.

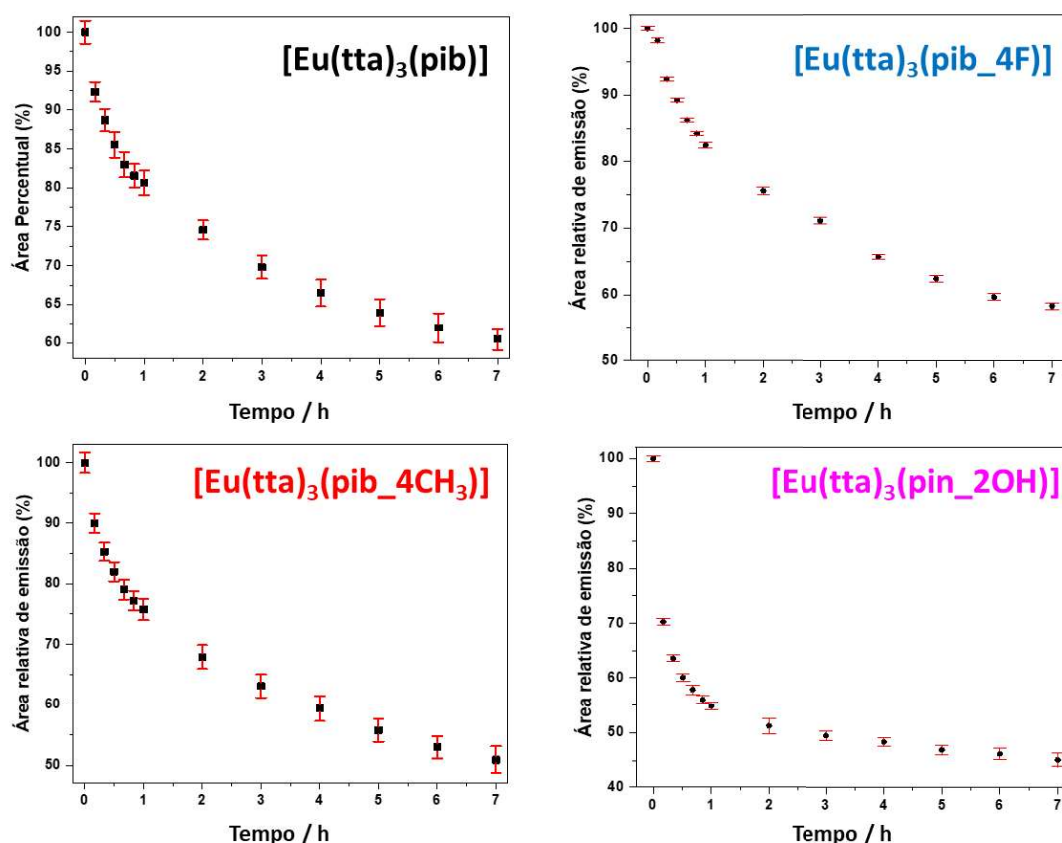


Fonte: autoria própria.

Dentre os três polímeros utilizados, o filme feito com o polímero PMMA se mostra o mais robusto em termos de estabilidade, frente a exposição prolongada a radiação que simulava a emissão do sol. Inclusive, obtendo valores de estabilidade aproximadamente 20% acima que os filmes feitos com os polímeros SiCO e PVP, após 7 horas de exposição. Esse fato pode estar associado a uma maior estabilidade da matriz hospedeira, ou à absorção de certos comprimentos de onda que poderiam potencializar a degradação dos complexos.

Com os valores de fotoestabilidade mostrando uma maior vantagem para a utilização de PMMA como matriz hospedeira, os demais filmes contendo PMMA também foram estudados quanto as suas respectivas fotoestabilidades. Os dados estão dispostos na **Figura 48**, abaixo.

Figura 48: Curvas de estabilidade dos filmes de PMMA contendo os complexos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{X})]$ ($\text{X} = \text{pib}$, pib_4CH_3 , pib_4F e pin_2OH), sob exposição à radiação de simulador solar.



Fonte: autoria própria.

As medidas de fotoestabilidade acima dispostas mostram que os complexos contendo os ligantes pib , pib_4CH_3 e pib_4F apresentam valores de estabilidade acima de 50%, após 7 horas de exposição. Esse valor, similar aos encontrados em literatura [133, 134], também sugerem que a fotoestabilidade pode ser aumentada ainda mais com a utilização de outros polímeros na confecção dos filmes [134]. Já o complexo contendo o ligante pin_2OH exibe a menor fotoestabilidade, atingindo valores abaixo de 50% após as mesmas 7 horas de exposição. Essa menor fotoestabilidade pode estar relacionada com a presença do grupo hidroxila na estrutura, que pode ser alterada via exposição com a parcela UV da radiação utilizada, iniciando uma degradação mais rápida do sistema, o que explica o rápido decréscimo da luminescência observada.

Já o filme contendo o complexo com o ligante aip, a sua fotoestabilidade não foi estudada, pois a intensidade da emissão do Eu^{3+} , utilizada para a observação da área integrada da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, não se mostrou intensa o suficiente para ser avaliada de forma precisa.

Por fim, após a avaliação da fotoestabilidade dos filmes produzidos, os mesmos foram testados quanto a aplicação final como concentradores solares luminescentes, onde foi observada a quantidade de energia elétrica produzida em função da exposição à radiação do simulador solar, e os fótons produzidos pelos centros luminescentes foram capturados por uma célula solar.

6.3.5 – Avaliação da performance dos filmes de SiCO, PMMA e PVP em simulador solar

Os valores de eficiência óptica (η_{opt}), considerando (1) ou não (2) a eficiência de absorção da célula solar no máximo comprimento de onda de emissão dos filmes, e a eficiência de conversão de energia (PCE), gerados pelos filmes suportados em placa de vidro, estão dispostos nas **Tabela 14**, **Tabela 15**, e **Tabela 16**.

Tabela 14: Valores de eficiência óptica (η_{opt}) e eficiência de conversão de energia (PCE) dos filmes produzidos em SiCO com os complexos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{X})]$ ($\text{X} = \text{pib}$, pib_4CH_3 , pib_4F , pin_2OH e aip).

Referência	η_{opt} (1) / %	η_{opt} (2) / %	PCE / %
SiCO 2% pib	0,15	0,37	1,9E-04
SiCO 2% pib ₄ CH ₃	0,18	0,40	2,3E-04
SiCO 2% pib ₄ F ₃	0,18	0,40	2,3E-04
SiCO 2% pin ₂ OH	0,13	0,34	1,6E-04
SiCO 2% aip	0,10	0,31	1,3E-04

Fonte: autoria própria.

Tabela 15: Valores de eficiência óptica (η_{opt}) e eficiência de conversão de energia (PCE) dos filmes produzidos em PMMA com os complexos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{X})]$ ($\text{X} = \text{pib}$, pib_4CH_3 , pib_4F , pin_2OH e aip).

Referência	η_{opt} (1) / %	η_{opt} (2) / %	PCE / %
PMMA 2% pib	0,29	0,52	3,6E-04
PMMA 2% pib ₄ CH ₃	0,22	0,45	2,8E-04
PMMA 2% pib ₄ F	0,24	0,47	3,0E-04
PMMA 2% pin ₂ OH	0,25	0,49	3,1E-04
PMMA 2% aip	0,13	0,35	1,6E-04

Fonte: autoria própria.

Tabela 16: Valores de eficiência óptica (η_{opt}) e eficiência de conversão de energia (PCE) dos filmes produzidos em PVP com os complexos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{X})]$ ($\text{X} = \text{pib}$, pib_4CH_3 , pib_4F , pin_2OH e aip).

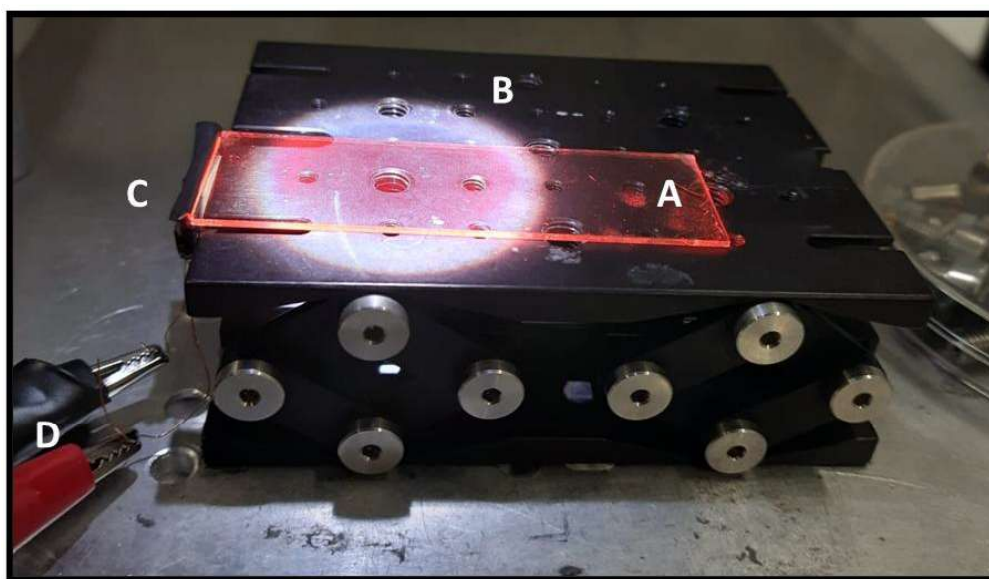
Referência	η_{opt} (1) / %	η_{opt} (2) / %	PCE / %
PVP 2% pib	0,29	0,51	3,6E-04
PVP 2% pib ₄ CH ₃	0,29	0,51	3,6E-04
PVP 2% pib ₄ F	0,29	0,51	3,6E-04
PVP 2% pin ₂ OH	0,24	0,45	2,9E-04
PVP 2% aip	0,22	0,45	2,7E-04

Fonte: autoria própria.

Os dados obtidos através das medidas elétricas mostram que as melhores performances em termos de eficiência óptica e eficiência de conversão de energia ocorrem quando são utilizados os complexos com os ligantes pib, pib₄CH₃ e pib₄F. Esses resultados podem ser explicados em termos de absorção de radiação, principalmente na região do UV, onde observa-se através das medidas de espectroscopia de transmissão que os complexos que contém esses três ligantes são os que mais absorvem radiação na parcela entre 250 nm e 450 nm. Com uma maior absorção da radiação proveniente do simulador solar, é de se esperar uma maior quantidade de fótons emitidos, que serão convertidos em energia elétrica pela célula solar.

A comparação direta dos valores obtidos de eficiência óptica e eficiência de conversão de energia é uma tarefa que muitas vezes consome tempo excessivo até convergir em uma avaliação mais profunda e adequada, pois a forma de captura influencia diretamente no resultado obtido. Porém, levando em consideração a captura de fótons por apenas uma junção do tipo concentrador / célula solar, observa-se que os valores obtidos são até superiores a alguns resultados já reportados em literatura [135, 61]. Assim, evidencia-se o potencial dos complexos para a aplicação em dispositivos do tipo concentradores solares luminescentes. Abaixo, na **Figura 49**, é mostrado o setup utilizado nas medições da eficiência óptica e eficiência de conversão de energia dos filmes poliméricos produzidos.

Figura 49: Setup utilizado para as medições da eficiência óptica e eficiência de conversão de energia dos filmes poliméricos produzidos. A = placa de silício contendo o polímero com complexo. B = Fonte de radiação proveniente do simulador solar. C = célula fotovoltaica. D = Pinos conectores entre a célula solar e um multímetro.



Fonte: autoria própria.

O próximo tópico dessa tese discutirá a respeito da potencialidade de aplicação de dois complexos, $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{pin}_2\text{OH})]$ e $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{aip})]$, na área de sensoriamento de oxigênio singleto em meio biológico, de um ponto de vista computacional, e também alguns ensaios experimentais referentes as toxicidades dos mesmos em duas linhagens diferentes de células pulmonares.

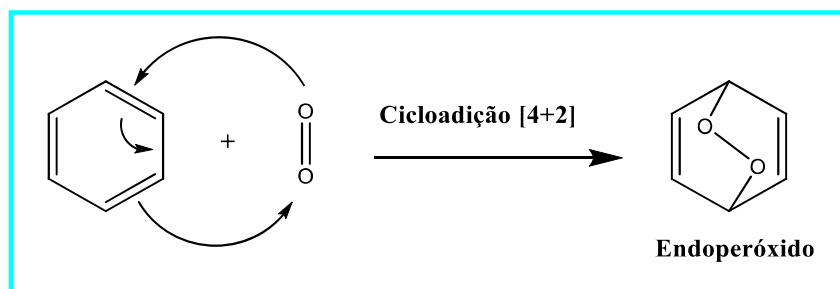
6.4 – Sensoriamento de espécies em solução e viabilidade celular

6.4.1 – Cálculos computacionais para proposição de formas de sensoriamento de $^1\text{O}_2$

Para que a aplicação em sensoriamento de $^1\text{O}_2$ seja viável, é importante que os complexos selecionados contenham anéis aromáticos disponíveis para que a espécie reativa de oxigênio supracitada reaja com essa região da molécula e forme um grupo denominado endoperóxido. A reação de endoperoxidação é regida pelo mecanismo de cicloadição [4+2], também conhecida como reação de Diels – Alder [136].

Na reação de Diels – Alder, o anel aromático do ligante se comportará como o dieno conjugado da reação, que como tal contribui com 4 átomos para a formação do produto final, um anel de 6 membros, e o $^1\text{O}_2$ se comportará como dienófilo da reação, contribuindo com 2 átomos para a formação do produto final [136]. A **Figura 50**, abaixo, mostra o mecanismo da reação pericíclica (formação de estado de transição cíclico e “concertado”) de Diels – Alder:

Figura 50: Mecanismo geral da formação de endoperoxidação.



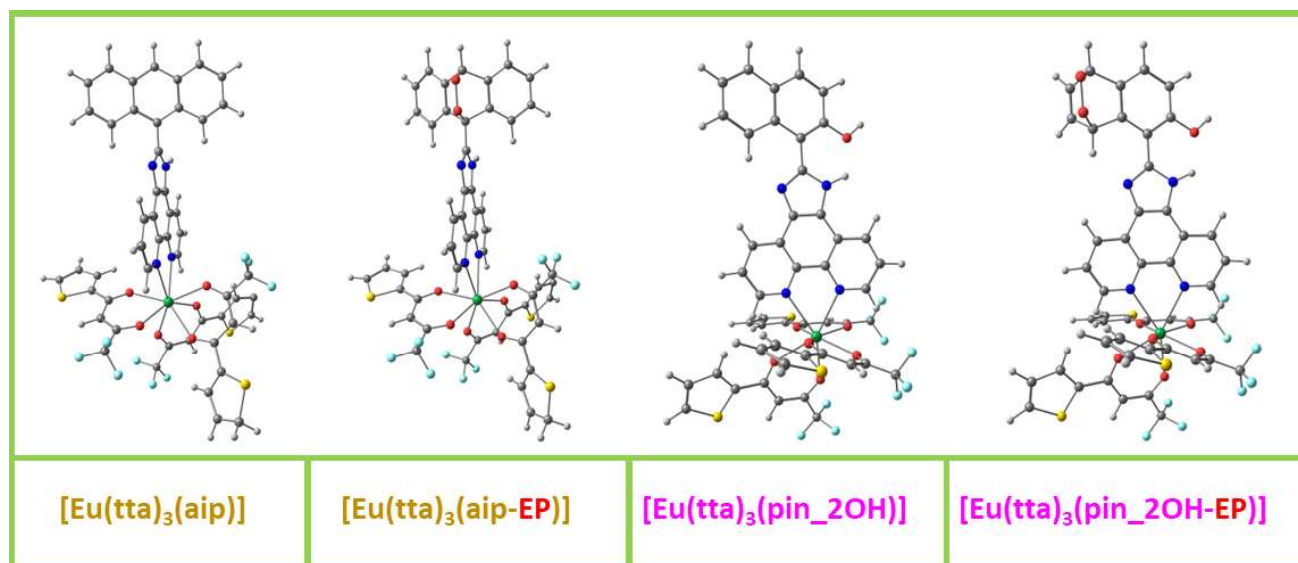
Fonte: autoria própria. Baseado na referência [137].

Com base no mecanismo da reação, os complexos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{pin_2OH})]$ e $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{aip})]$, por possuírem mais anéis aromáticos em seus respectivos derivados da 1,10–fenantrolina, foram escolhidos para serem testados quanto a aplicação em sensoriamento de $^1\text{O}_2$.

Analisando-se do ponto de vista estrutural, variações nos ângulos e distâncias de ligação entre os ligantes e o íon Eu^{3+} podem resultar em uma melhora ou piora da sensibilização via efeito antena, devido a uma maior ou

menor conjugação do sistema [138, 139]. Dessa forma, as estruturas dos complexos antes e após a formação dos endoperóxidos foram otimizadas via cálculos semiempíricos, onde os resultados estão dispostos na **Figura 51**, abaixo.

Figura 51: Estruturas otimizadas dos complexos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{aip})]$ e $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{pin_2OH})]$ antes e após a reação de endoperoxidação utilizando modelo semiempírico SPARKLE/AM1 e solvatação implícita via COSMO (etanol).



Fonte: autoria própria.

É observado, através da imagem acima, que após a reação de formação dos endoperóxidos as estruturas dos complexos contendo os ligantes aip e pin_2OH se mantêm praticamente inalteradas, em termos de arranjos espaciais. A principal modificação se dá na angulação do substituinte antraceno (aip) ou naftaleno (pin_2OH) em relação ao esqueleto carbônico da 1,10-fenantrolina, ângulo esse que recebe o nome de ângulo diedral [139, 140]. Essa variação pode resultar em uma maior ou menor sobreposição dos orbitais moleculares, de forma a facilitar ou dificultar a sensibilização do ligante derivado da 1,10-fenantrolina ao íon Eu^{3+} . Os dados referentes a variação dos ângulos dos substituintes antraceno ou naftaleno, em relação ao ponto médio entre os nitrogênios do esqueleto da 1,10 – fenantrolina, encontram-se abaixo, na **Tabela 17**.

Tabela 17: Ângulos de rotação dos substituintes antraceno e naftaleno antes e após a formação dos grupos endoperóxidos. Cálculos realizados a partir das estruturas otimizadas utilizando solvatação implícita via COSMO (etanol).

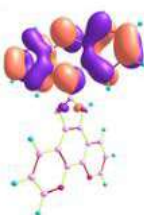
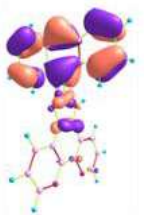
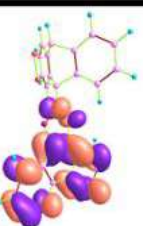
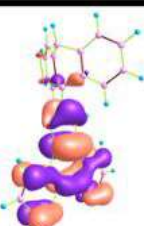
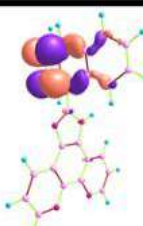
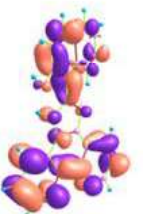
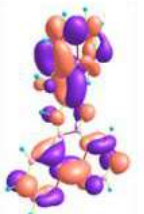
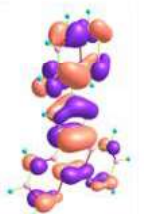
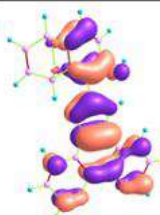
Complexo	Ângulo Subst. / N-N _{1,10} - fenantrolina / °	Diferença / °
[Eu(tta) ₃ (aip)]	70,83	16,98
[Eu(tta) ₃ (aip-EP)]	87,81	
[Eu(tta) ₃ (pin_2OH)]	22,70	4,79
[Eu(tta) ₃ (pin_2OH-EP)]	17,91	

Fonte: Autoria própria.

Os ângulos de rotação do substituinte antraceno diferem significativamente antes e após a formação do endoperóxido. Uma vez que o substituinte antraceno não possui qualquer grupo que possa interagir fortemente com os nitrogênios presentes no grupo imidazol, a rotação desse grupo se mantém completamente livre. Ainda, após a formação do endoperóxido, o ângulo entre o substituinte antraceno e os nitrogênios presentes no esqueleto carbônico da 1,10-fenantrolina se aproxima de 90°, de forma a ser considerado como predominantemente ortogonal [141]. Esse ângulo resulta em uma baixíssima interação entre os orbitais provenientes das duas regiões do ligante, de forma a se supor que a formação do endoperóxido levará a uma diminuição da contribuição do ligante aip no processo de sensibilização do íon Eu³⁺, o que possivelmente acarretará supressão da luminescência. Nesse caso, o modelo de Stern-Volmer poderá ser aplicado para a detecção do limite inferior de detecção.

Já para o complexo contendo o grupo naftaleno, o ângulo após a formação do grupo endoperóxido se mantém abaixo de 25°, inclusive se aproximando mais de um sistema planar [141]. Nesse caso, espera-se que haja um aumento da sobreposição entre os orbitais moleculares presentes nas duas regiões da molécula, de forma que, caso a sensibilização seja analisada a partir do ligante pin_2OH, observe-se variações significativas na luminescência, com a inserção do grupo endoperóxido na estrutura do ligante. De forma ilustrativa, a **Figura 52**, abaixo, mostra os orbitais moleculares HOMO – 1, HOMO, LUMO e LUMO + 1, para os ligantes isolados aip e pin_2OH, antes e após a formação dos endoperóxidos.

Figura 52: Orbitais moleculares de fronteira, anteriores e posteriores, dos ligantes aip e pin_2OH, antes e após a formação dos endoperóxidos. Cálculos realizados a partir das estruturas otimizadas via cálculos semiempíricos, utilizando solvatação implícita via COSMO (etanol).

Orbitais moleculares			
AIP			
HOMO - 1	HOMO	LUMO	LUMO + 1
			
AIP-EP			
HOMO - 1	HOMO	LUMO	LUMO + 1
			
PIN_2OH			
HOMO - 1	HOMO	LUMO	LUMO + 1
			
PIN_2OH-EP			
HOMO - 1	HOMO	LUMO	LUMO + 1
			

Fonte: autoria própria.

Quando observado os orbitais acima, principalmente os orbitais HOMO e LUMO, é nítido que de fato existe uma maior sobreposição entre os orbitais moleculares de toda a região do ligante para a construção dos orbitais de fronteira no caso do ligante pin_2OH, quando comparado ao ligante aip. Novamente, espera-se que o complexo [Eu(tta)₃(pin)₂OH)] sofra maior influência na resposta luminescente em razão da formação dos endoperóxidos do que o complexo [Eu(tta)₃(aip)].

Ainda, do ponto de vista de estados energéticos, é sabido que qualquer mudança estrutural resultará em mudanças das energias de estado excitado, sendo eles singletos ou tripletos. Dessa forma, a formação do endoperóxido pode resultar em uma elevação ou abaixamento dessas energias.

Assim, para avaliar a variação dos estados excitados, antes e após a reação de endoperoxidação, estruturas otimizadas tiveram os seus estados excitados calculados, também via cálculos semiempíricos. Os dados relativos às energias de estado excitado estão listados na **Tabela 18**.

Tabela 18: Cinco primeiras energias de estado excitado singlete e tripleto, para os complexos [Eu(tta)₃(aip)] e [Eu(tta)₃(pin_2OH)], em comparação com a energia nível ⁵D₀ do íon Eu³⁺ (⁵D₀). Cálculos realizados a partir das estruturas otimizadas utilizando solvatação implícita via COSMO (etanol).

n	[Eu(tta) ₃ (aip)]		[Eu(tta) ₃ (aip-EP)]		[Eu(tta) ₃ (pin_2OH)]		[Eu(tta) ₃ (pin_2OH-EP)]		⁵ D ₀ Eu ³⁺
	Singlete	Tripleto	Singlete	Tripleto	Singlete	Tripleto	Singlete	Tripleto	17.227
/ cm ⁻¹									
1	18.708	5.704	26.001	11.295	24.902	10.451	26.360	12.055	
2	22.627	12.370	26.520	11.636	26.073	11.491	26.869	12.362	
3	25.498	12.645	27.176	11.771	26.432	11.801	27.711	13.025	
4	26.849	13.534	28.590	17.169	27.307	16.444	28.470	16.359	
5	27.935	16.068	29.210	17.330	28.414	18.056	28.972	16.833	

Fonte: autoria própria.

A tabela acima mostra que os 5 primeiros estados excitados tripleto obtidos para o complexo [Eu(tta)₃(aip)] estão abaixo do primeiro estado excitado do íon Eu³⁺. É de se esperar, portanto que o sistema apresente baixa luminescência proveniente do íon emissor (como já mostrado a partir dos valores de rendimento quântico intrínsecos, na seção referente a caracterização dos complexos sintetizados). As energias abaixo do nível emissor do íon Eu³⁺

possibilitam que haja transferências a partir do íon lantanídeo, para os estados excitados do ligante. Essa sugestão vai ao encontro as observações feitas nos espectros de emissão experimentais. Os valores observados de energia de estado excitado singlete também suportam as afirmações anteriores.

Com a formação do endoperóxido, nota-se a modificação das energias de estado excitado, [142] porém essa modificação não é o suficiente para alterar o comportamento luminescente geral do complexo. Dessa forma, é de se esperar que o complexo contendo o ligante aip, embora passível de ser testado no sensoriamento de oxigênio singlete, não apresente limites de detecção muito baixos, uma vez que nesse sistema o ruído de fundo, inerente à medida de luminescência, terá contribuição significativa no sensoriamento.

Já para o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{pin}_2\text{OH})]$, o quinto estado tripleto excitado está em uma posição aproximadamente 800 cm^{-1} acima do nível $^5\text{D}_0$ do íon Eu^{3+} . Apesar dessa pequena diferença de energia, é de se esperar uma maior luminescência desse complexo, em relação ao complexo contendo o ligante aip. Essa previsão se confirma pelos dados já discutidos anteriormente na seção de caracterização dos complexos, para os complexos em pó, e provavelmente se manterá para os sistemas em solução etanólica.

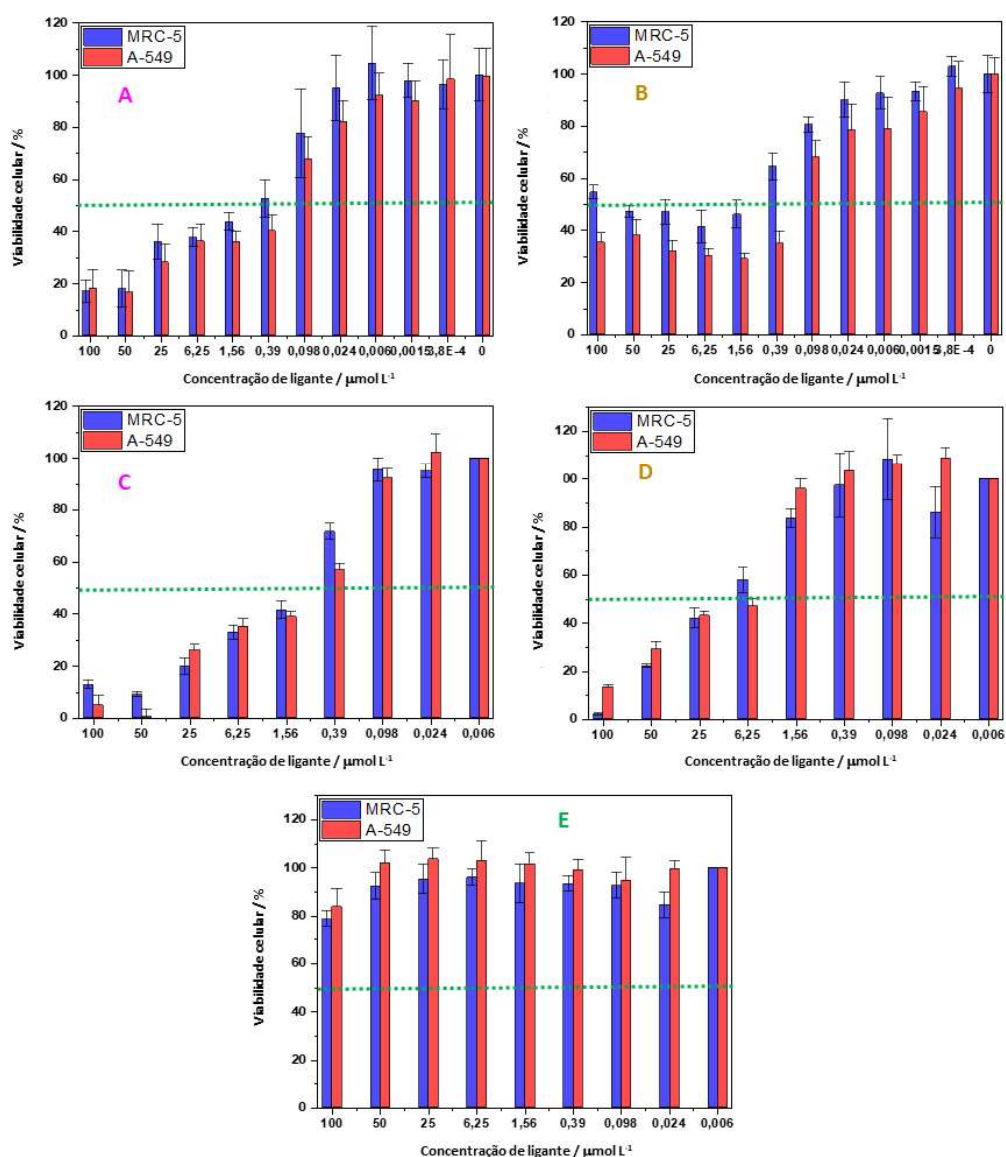
Ainda, a formação do endoperóxido leva ao aumento da energia dos três primeiros estados tripletos, bem como o abaixamento do quarto e quinto estados para uma região onde a transferência de energia a partir do estado $^5\text{D}_0$ para os estados excitados dos ligantes, ocorra significativamente. Dessa forma, a supressão da luminescência provavelmente será mais acentuada. Como espera-se que a luminescência inicial do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{pin})_2\text{OH}]$ seja maior do que a do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{aip})]$, também espera-se uma melhor relação sinal/ruído no complexo contendo o ligante pin_2OH e, conseqüentemente, um limite de detecção mais confiável.

Após os estudos computacionais referentes a possibilidade de aplicação dos complexos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{pin})_2\text{OH}]$ e $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{aip})]$ no sensoriamento de oxigênio singlete, os mesmos foram estudados a respeito de suas respectivas toxicidades celulares em células saudáveis (MRC-5) e tumorais (A549), ambas de pulmão.

6.4.2 –Testes de viabilidade celular

Para uma avaliação mais específica a respeito da potencialidade de aplicação dos complexos no sensoriamento de oxigênio singlete em meio celular, estudos referentes a sua toxicidade são de extrema importância. Outro parâmetro relevante é a avaliação da capacidade de induzir morte celular que os complexos podem causar em células saudáveis e tumorais, a fim de se observar potenciais efeitos nocivos dos complexos em um hospedeiro [143]. Assim, testes de viabilidade celular em linhagens saudáveis e tumorais de pulmão foram realizados, cujos dados relativos das concentrações limites de utilização estão disponíveis na **Figura 53**, abaixo.

Figura 53: Ensaios de viabilidade celular dos complexos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{pin_2OH})]$ (A), $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{aip})]$ (B), e ligantes pin_2OH (C), aip (D), e tta (E). Ensaios realizados via método do MTT.



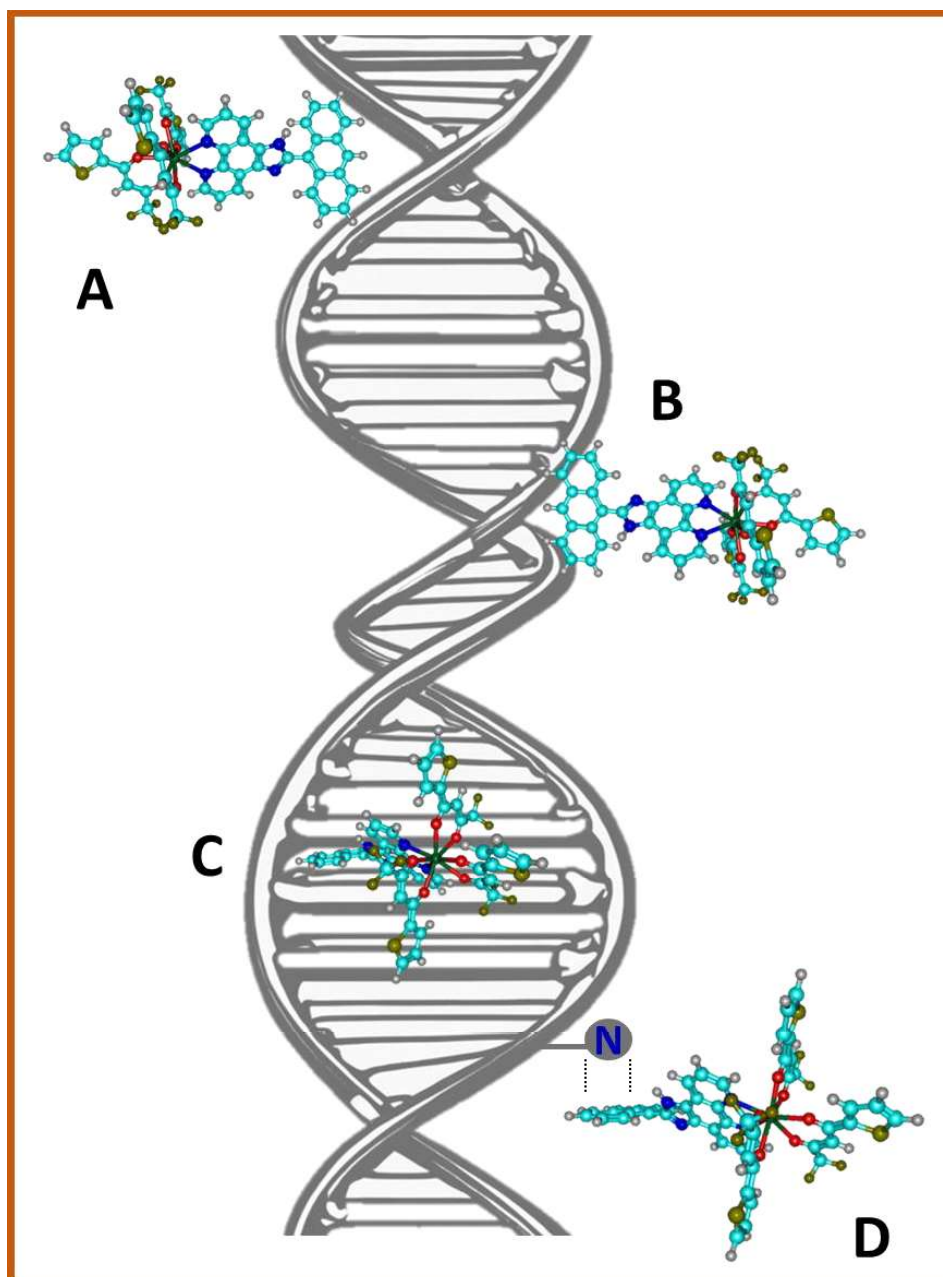
Fonte: autoria própria.

Os ensaios de toxicidade celular mostram que os complexos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{pin}_2\text{OH})]$ e $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{aip})]$ exibem toxicidade celular elevada, isto é, inibem as funções metabólicas de aproximadamente 50% das células, em concentrações próximas a $0,39 \text{ mmol}^{-1}$. Esse valor é considerado elevado, e, portanto, sugere que a melhor aplicação para os complexos estudados nesse capítulo será em ensaios *in vitro*. Outra observação válida, e que também direciona para essa aplicação, é a baixa seletividade frente a células saudáveis ou tumorais. Dessa forma, os complexos se enquadram melhor para aplicações que não envolvam a exposição direta do hospedeiro aos sistemas sintetizados. Porém, apesar da alta toxicidade observada em células de pulmão, outras linhagens celulares podem ser testadas, onde comportamento distintos aos aqui expostos sejam então observados.

Já os ligantes pin_2OH e aip , também apresentam toxicidade celular elevada em concentrações a partir de $1,00 \text{ mmol}^{-1}$. Dessa forma, observa-se que a inserção do íon lantanídeo aumenta a toxicidade celular do sistema, em pelo menos 3 vezes. Uma maior reatividade do sistema e maiores possibilidades de interação entre o íon central e diferentes organelas, além da possível produção de espécies reativas de oxigênio, podem explicar este comportamento [143,144]. Já o ligante tta exibe baixa toxicidade frente às linhagens estudadas, o que sugere também uma baixa reatividade durante os estudos realizados.

Dentre as principais formas possíveis de ação desses complexos em meio celular, que explicam a toxicidade elevada dos mesmos e dos ligantes, destaca-se as possibilidades de interação dos anéis aromáticos com as bases nitrogenadas do DNA e RNA, através dos orbitais p puros perpendiculares ao plano molecular [144]. Outra possibilidade de interação pode ser também via intercalação entre as bases na estrutura da dupla hélice, e através dos sulcos (maior e menor) também presentes na estrutura nuclear [144]. Todas essas formas de interação são extremamente favoráveis para sistemas com anéis planares aromáticos e levam, de forma praticamente certa, à morte celular. A representação dos tipos de interação citados acima está disposta abaixo, na **Figura 54**:

Figura 54: Representações das principais interações intermoleculares entre os complexos metálicos e DNA / RNA. Interação por sulco maior (A) e menor (B), intercalação (C), e interação com bases nitrogenadas (D).



Fonte: autoria própria.

Terminada, portanto, a seção envolvendo as aplicações dos complexos sintetizados, fica evidente a potencialidade em três diferentes aplicações, obtendo-se resultados satisfatórios. Assim, considera-se que a sua versatilidade em aplicações que envolvam conceitos totalmente diferentes tenha sido alcançada com sucesso.

7 – Conclusões

Esta tese teve como base a síntese e caracterização de ligantes derivados da 1,10–fenantrolina, contendo extensões dos esqueletos carbônicos, especialmente sintetizadas para produzir complexos luminescentes tendo o íon Eu^{3+} como centro metálico, e que apresentassem propriedades luminescentes específicas e versáteis visando atender a diversos tipos de aplicações. A partir das diferentes técnicas de caracterização empregadas, i.e., FTIR, UV-vis, espectrometria de massas e análise elementar, foi possível concluir que tanto os ligantes quanto os complexos almejados foram sintetizados com sucesso. Ou seja, o método de síntese utilizado e aprimorado durante os 4 anos de estudos pode ser considerado muito robusto e eficiente para a produção dos complexos idealizados, contendo fórmula geral $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{X})]$, onde $\text{X} = \text{pib}$, pib_4CH_3 , pib_4F , pin_2OH , ou aip .

Todos os complexos foram testados quanto a diferentes potenciais aplicações, sendo elas a nanotermometria luminescente, concentradores solares, e tendo sido estudados quanto às suas respectivas viabilidades celulares, além de dados computacionais referentes a aplicação como sensores de oxigênio singleto.

Especificamente, os complexos contendo os ligantes pib , pib_4CH_3 , pib_4F e pin_2OH apresentaram exclusivamente emissões provenientes do íon lantanídeo, de forma que a melhor opção de sensoriamento de temperatura para esses casos foi através da normalização da área referente à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, de forma a associar a despopulação do estado excitado $^5\text{D}_0$ em função do aumento de temperatura do sistema. Nesses complexos, foram observados valores de máxima sensibilidade relativa (S_m) entre $2,11 \text{ \% K}^{-1}$ e $5,72 \text{ \% K}^{-1}$, com incerteza da temperatura (δT) variando de $1,95 \text{ K}$ a $6,27 \text{ K}$.

Já o complexo contendo o ligante aip pôde ser estudado do ponto de vista raciométrico, através da razão entre as áreas de emissão das transições referentes ao ligante aip e todas as transições proveniente do nível $^5\text{D}_0$ ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0-4}$). Para esse sistema, foi observado um valor de máxima sensibilidade relativa de $0,36 \text{ \% K}^{-1}$, a 112 K , e menor incerteza da temperatura de $7,7 \text{ K}$, a 95 K .

Por fim, um sistema polimérico baseado em um polímero derivado do óleo de mamona (SiCO), contendo o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{pib})]$ também foi avaliado,

tendo os seus valores calculados de máxima sensibilidade térmica relativa de $1,8 \% K^{-1}$ (270 K), e menor incerteza da temperatura de aproximadamente 5 K, a 225 K. A melhor escolha dependerá da aplicação onde esses compostos podem ser inseridos.

Para a aplicação na área de concentradores solares luminescentes, filmes baseados em PMMA, PVP ou SiCO foram produzidos e caracterizados, onde os resultados mais promissores foram obtidos utilizando-se PMMA. Os valores obtidos mais satisfatórios de eficiência óptica de aproximadamente 0,5% e eficiência de conversão de energia na ordem de $3,6 \cdot 10^{-4} \%$ foram alcançados com os complexos contendo os ligantes pib, pib_4CH₃ e pib_4F. Os valores obtidos estão dentro dos encontrados em literatura para compostos do tipo, inclusive sendo superior a alguns desses valores.

Por fim, para a aplicação na área de sensoriamento de oxigênio singlete em meio celular, devido a necessidade de os ligantes apresentarem ao menos 2 anéis aromáticos fundidos na estrutura, visando melhores resultados, os complexos contendo os ligantes pin_2OH e aip foram os selecionados para serem estudados de forma preliminar. Do ponto de vista computacional está bem embasada a sugestão de que os sistemas podem ser utilizados no sensoriamento dessa espécie reativa de oxigênio, onde o provável comportamento experimental a ser observado, quando no momento da formação do endoperóxido na estrutura, será a supressão da luminescência. Nesse caso, o modelo de Stern-Volmer, discutido na introdução, será o adequado para a determinação dos valores de limites de detecção de 1O_2 . Ainda, os resultados experimentais de toxicidade celular revelaram que concentrações relativamente baixas já são suficientes para apresentar potenciais riscos aos hospedeiros, de forma que a melhor condição de utilização desses complexos será em testes *in vitro*, ou seja, sem a necessidade de inserção dos compostos no organismo do paciente, mas sim em células retiradas dele.

Dessa forma, fica provada a versatilidade de aplicações que os complexos nessa tese sintetizado apresentam, em termos de potenciais aplicações. Alguns estudos ainda podem ser realizados, para enriquecer ainda mais a qualidade do trabalho, os quais estão citados na próxima seção, a respeito das perspectivas de novos trabalhos, com base nos resultados aqui obtidos e discutidos.

8 – Perspectivas

Como perspectivas de novos estudos a partir dos resultados obtidos nessa tese, podemos citar, de forma sequencial de aplicações, os seguintes aspectos:

Nanotermometria luminescente:

Avaliação dos demais complexos sintetizados, na mesma proporção do filme já estudado de SiCO contendo o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{pib})]$, do ponto de vista termométrico;

Produção de filmes na mesma proporção sintetizada anteriormente nos polímeros PMMA e PVP, e análise das possíveis aplicações em nanotermometria;

Estudos computacionais para a melhor compreensão dos mecanismos envolvidos na dependência da luminescência dos sistemas em função da temperatura;

Ciclos de aquecimento e resfriamento para se avaliar a robustez dos materiais produzidos frente a vários ciclos de utilização.

Concentradores solares luminescentes:

Produção de filmes em polímeros, como por exemplo o poliestireno, PEMA, PBMA etc., visando o aumento da estabilidade dos filmes luminescentes em função do tempo de exposição à radiação do simulador solar;

Testes dos compostos quanto a utilização como dosímetros de radiação.

Sensoriamento de oxigênio singleto e testes de citotoxicidade:

Novas análises de toxicidade celular dos compostos sintetizados e determinação dos valores de IC_{50} e índice de seletividade dos complexos, frente diferentes linhagens celulares saudáveis e tumorais;

Testes de sensoriamento de oxigênio singleto em meio laboratorial, utilizando métodos como a produção de $^1\text{O}_2$ via métodos clássicos, ou com a utilização de corantes fotossensíveis, como o vermelho bengala, por exemplo;

Avaliação da seletividade a $^1\text{O}_2$ frente a presença de outras espécies reativas de oxigênio ou nitrogênio, utilizados como compostos” interferentes”.

Com esses estudos, o conteúdo do trabalho poder ser mais aprofundado e enriquecido, visando publicações futuras.

9 – Referências

- [1] Silva, R. A. N., Borim, P., Fonseca, L. R., et al. (2017). Non-carbene Complex [RuCl₂(PPh₃)₂(azocane)] as Active Catalyst [Eu(tta)₃(H₂O)₂] for ROMP and ATRP. *Cat. Lett.*, 147, 1144–1152. DOI: 10.1007/s10562-017-2003-y
- [2] Cruz, T. R., Silva, R. A. N., Machado, A. E. H., Lima-Neto, B. S., Goia, B. E., & Carvalho Jr, V. P. (2019). New dmso–ruthenium catalysts bearing N-heterocyclic carbene ligands for the ring-opening metathesis of norbornene. *N. J. Chem.**, 43, 6220–6227. <https://doi.org/10.1039/C9NJ00810A>.
- [3] Silva, R. A. N., Lima, S. A. M., Maia, P. I. d. S., Davolos, M. R., & Pires, A. M. (2021). New crown-ether Dibenzo-18-crown-4 ligand via sequential one-pot reaction. *Res. in Chem.*, 3, 100221. DOI: 10.1016/j.rechem.2021.100221.
- [4] Silva, R. A. N., Menezes, J. D. C., Marineli, G. C., Cebim, M. A., Davolos, M. R., Lima, S. A. M., & Pires, A. M. (2024). [Eu(tta)₃(phen-derived)] complexes: Theoretical and empirical approaches enlightening their photophysical behavior. *J. Lumin.*, 270, 120563. DOI: 10.1016/j.jlumin.2024.120563.
- [5] Van Grieken, R., & de Bruin, M. Nomenclature for radioanalytical chemistry (IUPAC Recommendations 1994). *Pure Appl. Chem.*, 66, 2513 – 2526, 1994.
- [6] Binnemans, K. Interpretation of europium(III) spectra. *Coord. Chem. Rev.*, 295 (2015), 1–45. DOI: 10.1016/j.ccr.2015.02.015.
- [7] Waychunas, G. A. (2014). Luminescence spectroscopy. *Rev. Mineral. Geochem.*, 78(1), 175–217. DOI: 10.2138/rmg.2014.78.5.
- [8] Syed, A. J., & Anderson, J. C. (2021). Applications of bioluminescence in biotechnology and beyond. *Chem. Soc. Rev.*, 50(15), 5668. DOI: 10.1039/d0cs01492c.
- [9] Bünzli, J.-C. G. (2016). Lanthanide Luminescence: From a Mystery to Rationalization, Understanding, and Applications. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. DOI: 10.1016/bs.hpcr.2016.08.003
- [10] Atanassova, M., Kurteva, V., & Billard, I. (2015). Coordination Chemistry of Europium(III) Ion Towards Acylpyrazolone Ligands. *Anal. Sci.*, 31(9), 917–922. DOI: 10.2116/analsci.31.917
- [11] Kee, C. C., Ang, B. C., & Metselaar, H. S. C. (2020). Synthesis of europium-doped calcium silicate hydrate via hydrothermal and coprecipitation method. *Ceram. Int.* DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.10.050
- [12] Kalita, M., & Kalita, J. M. (2023). Anomalous bluish-green light emitting features of europium doped barium aluminate (BaAl₂O₄:Eu²⁺) phosphor. *Mater. Today Commun.* DOI: 10.1016/j.mtcomm.2023.106782
- [13] Bünzli, J.-C. G. (2014). On the design of highly luminescent lanthanide complexes. *Coord. Chem. Rev.*. DOI: 10.1016/j.ccr.2014.10.013
- [14] Dalal, A., Nehra, K., Hooda, A., Singh, D., Kumar, S., & Malik, R. S. (2022). Red emissive ternary europium complexes: synthesis, optical, and luminescence characteristics. *Lumin.*, 37(5), 1309–1320. DOI: 10.1002/bio.4297
- [15] Ronda, C. (Ed.). (2008). *Luminescence: From Theory to Applications*. Weinheim, Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [16] Gupta, I., Singh, S., Bhagwan, S., & Singh, D. (2021). Rare earth (RE) doped phosphors and their emerging applications: A review. *Ceram. Int.*, 47(15), 19282–19303. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.03.308
- [17] Chen, B.-B., Lv, J., Chang, S., Wang, X.-Y., Qian, R.-C., & Li, D.-W. (2020). "Hot-node" controlled facile synthesis of 3D rare earth micro-networks with symmetry deviation induced high luminescence. *J. Mater. Chem. C*, 8(43), 11962. DOI: 10.1039/d0tc02919j

- [18] Aquino, L. E. N., Barbosa, G. A., Ramos, J. L., Giese, S. O. K., Santana, F. S., Hughes, D. L., Nunes, G. G., Fu, L., Fang, M., Poneti, G., Carneiro Neto, A. N., Moura Jr., R. T., Ferreira, R. A. S., Carlos, L. D., Macedo, A. G., & Soares, J. F. (2021). Seven-Coordinate Tb³⁺ Complexes with 90% Quantum Yields: High-Performance Examples of Combined Singlet- and Triplet-to-Tb³⁺ Energy-Transfer Pathways. *Inorg. Chem.*, 60(2), 892–907. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.0c03020
- [19] Kovacs, D., Phipps, D., Orthaber, A., & Borbas, K. E. (2018). Highly luminescent lanthanide complexes sensitised by tertiary amide-linked carbostyryl antennae. *Dalton Trans.*, 47, 10702. DOI: 10.1039/c8dt01270a
- [20] Monteiro, J. H. S. K., de Bettencourt-Dias, A., & Sigoli, F. A. (2017). Estimating the Donor-Acceptor Distance in Lanthanide Complexes Using Luminescent Lanthanide Complexes. *Inorg. Chem.*, 56(3), 1517–1526. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b02669
- [21] Kasprzycka, E., Trush, V. A., Jerzykiewicz, L., Amirkhanov, V. M., Watras, A., Sokolnicki, J., Malta, O. L., & Gawryszewska, P. (2019). Lanthanide complexes with phosphorylated 2-naphthylsulfonamides ligands as electromagnetic radiation converters. *Dyes Pigments*, 160, 439–449. DOI: 10.1016/j.dyepig.2018.08.015
- [22] Steemers, F. J., Verboom, W., Reinhoudt, D. N., van der Tol, E. B., & Verhoeven, J. W. (1995). New Sensitizer-Modified Calix[4]arenes Enabling Near-UV Excitation of Complexed Luminescent Lanthanide Ions. *Am. Chem. Soc.*, 117, 9408–9414. DOI: 10.1021/ja00142a004
- [23] Khanagwal, J., Kumar, R., Hooda, P., Poonam, Khatkar, S. P., & Taxak, V. B. (2021). Designing of luminescent complexes of europium(III) ion with hydroxyl ketone and nitrogen donor secondary ligands for improving the luminescence performance and biological actions. *Inorg. Chim. Acta*, 525, 120463. DOI: 10.1016/j.ica.2021.120463
- [24] Carneiro Neto, A. N., Teotonio, E. E. S., de Sá, G. F., Brito, H. F., Legendziewicz, J., Carlos, L. D., Felinto, M. C. F. C., Gawryszewska, P., Moura Jr., R. T., Longo, R. L., Faustino, W. M., & Malta, O. L. (2020). Modeling intramolecular energy transfer in lanthanide chelates: A critical review and recent advances. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, 56. DOI: 10.1016/bs.hpcr.2019.08.001
- [25] Kariaka, N. S., Lipa, A., Carneiro Neto, A. N., Malta, O. L., Gawryszewska, P., & Amirkhanov, V. M. (2023). Eu³⁺ and Tb³⁺ coordination compounds with phenyl-containing carbacylamidophosphates: comparison with selected Ln³⁺ β-diketonates. *Front. Chem.*, 11, 1188314. DOI: 10.3389/fchem.2023.1188314
- [26] Mara, M. W., Tatum, D. S., March, A. M., Doumy, G., Moore, E. G., Raymond, K. N. (2019). Energy Transfer from Antenna Ligand to Europium(III) Followed Using Ultrafast Optical and X-ray Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.*, 141, 11071–11081. DOI: 10.1021/jacs.9b02792
- [27] Smentek, L. (2015). Judd-Ofelt Theory — The Golden (and the Only One) Theoretical Tool of f-Electron Spectroscopy. *Computational Methods in Lanthanide and Actinide Chemistry* (pp. 287–308). John Wiley & Sons. DOI: 10.1002/9781118688304.ch10
- [28] Pereira, D. K. S. (2020). Polarizabilidades e parâmetros de intensidade teóricos em complexos β-dicetonatos de íons Eu³⁺ com ligantes fosfinóxidos e 1,10-fenantrolina. (Tese de doutorado). Universidade de João Pessoa, Brasil.
- [29] Camargo, A. S. S. (2003). Caracterização espectroscópica de possíveis meios ativos para lasers de Nd³⁺ e Tm³⁺. (Tese de doutorado não publicada). Universidade de São Paulo, Brasil.
- [30] Smentek, L., Wybourne, B. G., Hess Jr, B. A. (2001). Judd-Ofelt theory in a new light on its (almost) 40th anniversary. *J. Alloy. Compd.*, 323–324, 645–648. DOI: 10.1016/S0925-8388(01)01185-9
- [31] Moura Jr., R. T., Carneiro Neto, A. N., Longo, R. L., & Malta, O. L. (2016). On the calculation and interpretation of covalency in the intensity parameters of 4f–4f transitions

in Eu³⁺ complexes based on the chemical bond overlap polarizability. *J. Lumin.*, 170(2), 420-430. DOI: 10.1016/j.jlumin.2015.08.016

[32] Filho, P. C. S., Junior, A. G. B., & Sigoli, F. A. (Eds.). (2022). *Lantanídeos: Química, Luminescência e Aplicações*. Campinas: Átomo. ISBN: 978-65-87322-13-1

[33] de Sa', G.F., Malta, O.L., de Mello Donega', C., Simas, A.M., Longo, R.L., Santa-Cruz, P.A., & da Silva Jr., E.F. (2000). Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. *Coord. Chem. Rev.*, 196, 165–190. DOI: 10.1016/S0010-8545(99)00054-5

[34] Werts, M. H. V., Jukes, R. T. F., & Verhoeven, J. W. (2002). The emission spectrum and the radiative lifetime of Eu³⁺ in luminescent lanthanide complexes. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4(10), 1542–1548. DOI: 10.1039/b107770h

[35] Dutra, J. D. L., Bispo, T. D., & Freire, R. O. (2014). LUMPAC lanthanide luminescence software: Efficient and user friendly. *J. Comp. Chem.*, 35, 772–775. DOI: 10.1002/jcc.23542

[36] Gneuß, T., Leitl, M. J., Finger, L. H., Rau, N., Yersin, H., & Sundermeyer, J. (2015). A new class of luminescent Cu(I) complexes with tripodal ligands – TADF emitters for the yellow to red color range. *Dalton Trans.*, 44, 8506. DOI: 10.1039/c4dt02631d

[37] Uriza Prias, D. M., Méndez-Blas, A., & Rivas-Silva, J. F. (2022). A theoretical and experimental analysis of the luminescent properties of Europium(III) complex sensitized by tryptophan. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 428, 113875. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2022.113875

[38] Georgieva, I., Trendafilova, N., Zahariev, T., Danchova, N., & Gutzovb, S. (2018). Theoretical insight in highly luminescent properties of Eu(III) complex with phenanthroline. *J. Luminescence*, 202, 192–205. DOI: 10.1016/j.jlumin.2018.05.045

[39] Shyichuk, A., Runowski, M., Lis, S., Kaczkowski, J., & Jezierski, A. (2015). Semiempirical and DFT computations of the influence of Tb(III) dopant on unit cell dimensions of cerium(III) fluoride. *J. Comput. Chem.*, 36, 193–199. DOI: 10.1002/jcc.23789

[40] Silva, G. S., Dutra, J. D. L., da Costa Jr., N. B., Alves Jr., S., & Freire, R. O. (2020). Lanthanide contraction in lanthanide organic frameworks: A theoretical and experimental study. *J. Phys. Chem. A*, 124(38), 7678–7684. DOI: 10.1021/acs.jpca.0c05065

[41] Andrade, A. V. M. de, Costa Jr., N. B. da, Simas, A. M., & de Sá, G. F. (1994). Sparkle model for the quantum chemical AM1 calculation of europium complexes. *Chem. Phys. Lett.*, 227(3), 349-353. DOI: 10.1016/0009-2614(94)00829-9

[42] Malta, O. L., Brito, H. F., Menezes, J. F. S., Gonçalves e Silva, F. R., Alves Jr., S., Farias Jr., F. S., & de Andrade, A. V. M. (1997). Spectroscopic properties of a new light-converting device Eu(thenoyltrifluoroacetate)₃ 2(dibenzyl sulfoxide). A theoretical analysis based on structural data obtained from a sparkle model. *J. Lumin.*, 75(3), 255-268. DOI: 10.1016/S0022-2313(97)00107-5

[43] Rocha, G. B., Freire, R. O., da Costa-Jr., N. B., de Sá, G. F., & Simas, A. M. (2004). Sparkle model for AM1 calculation of lanthanide complexes: Improved parameters for europium. *Inorg. Chem.*, 43(8), 2346–2354. DOI: 10.1021/ic034882p

[44] Dewar, M. J. S., Zoebisch, E. G., Healy, E. F., & Stewart, J. J. P. (1985). Development and use of quantum mechanical molecular models. 76. AM1: a new general-purpose quantum mechanical molecular model. *J. Am. Chem. Soc.*, 107(13), 3902–3909. DOI: 10.1021/ja00299a024

[45] Stewart, J. J. P. (1989). Optimization of parameters for semiempirical methods I. Method. *J. Comput. Chem.*, 10(2), 209-220. DOI: 10.1002/jcc.540100208

[46] Stewart, J. J. P. (2007). Optimization of parameters for semiempirical methods V: Modification of NDDO approximations and application to 70 elements. *J. Mol. Model*, 13, 1173–1213. DOI: 10.1007/s00894-007-0233-4

-
- [47] Stewart, J. J. P. (2013). Optimization of parameters for semiempirical methods VI: more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters. *J. Mol. Model.*, 19, 1–32. DOI: 10.1007/s00894-012-1667-x.
- [48] Rocha, G. B., Freire, R. O., Simas, A. M., & Stewart, J. J. P. (2006). RM1: A reparameterization of AM1 for H, C, N, O, P, S, F, Cl, Br, and I. *J. Comput. Chem.*, 27(10), 1101–1111. DOI: 10.1002/jcc.20425
- [49] Wang, X.-D., Wolfbeis, O. S., & Meier, R. J. (2013). Luminescent probes and sensors for temperature. *Chem. Soc. Rev.*, 42, 7834. DOI: 10.1039/c3cs60102a
- [50] Cirić, A., & Dramićanin, M. D. (2022). LumTHools - Software for fitting the temperature dependence of luminescence emission intensity, lifetime, bandshift, and bandwidth and luminescence thermometry and review of the theoretical models. *J. Luminescence*, 252, 119413. DOI: 10.1016/j.jlumin.2022.119413
- [51] ROYCE (Research Organisation for Carbon Solutions Engineered), & Facilities. Spectroscopic technique - Liquid samples. Obtido de: <https://www.royce.ac.uk/equipment-and-facilities/spectroscopic-technique-liquid-samples/>. (Acesso em 12 de fevereiro de 2024)
- [52] Valenta, J., Greben, M., Dyakov, S. A., Gippius, N. A., Hiller, D., Gutsch, S., Zacharias, M. (2019). Nearly perfect near-infrared luminescence efficiency of Si nanocrystals: A comprehensive quantum yield study employing the Purcell effect. *Sci. Rep.*, 9, 11214. DOI: 10.1038/s41598-019-47825-x
- [53] Dramicanin, M. (2018). Luminescence Thermometry: Methods, Materials, and Applications. Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials. ISBN 978-0-08-102029-6.
- [54] Brites, C. D. S., Marin, R., Suta, M., Carneiro Neto, A. N., Ximendes, E., Jaque, D., & Carlos, L. D. (2023). Spotlight on Luminescence Thermometry: Basics, Challenges, and Cutting-Edge Applications. *Adv. Mater.*, 35, 2302749. DOI: 10.1002/adma.202302749
- [55] Nair, S., Patel, S. B., & Gohel, J. V. (2020). Recent trends in efficiency-stability improvement in perovskite solar cells. *Mater. Today Energy*, 17, 100449. DOI: 10.1016/j.mtener.2020.100449
- [56] Zandalinas, S. I., Fritsch, F. B., & Mittler, R. (2021). Global Warming, Climate Change, and Environmental Pollution: Recipe for a Multifactorial Stress Combination Disaster. *Trends Plant Sci.*, 26. DOI:10.1016/j.tplants.2021.02.011
- [57] Malgras, V., Nattestad, A., Kim, J. H., Dou, S. X., & Yamauchi, Y. (2017). Understanding chemically processed solar cells based on quantum dots. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 18, 334–350. DOI: 10.1080/14686996.2017.1317219
- [58] Essahili, O., Ouafi, M., & Moudam, (2022). O. Recent progress in organic luminescent solar concentrators for agrivoltaics: Opportunities for rare-earth complexes. *Solar Energy*, 245, 58–66. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2022.08.054>
- [59] Zhang, Y., Lei, H., Li, G., Zeng, L., & Tang, J. (2020). Yb³⁺/Er³⁺ co-doped transparent tellurite glass-ceramic for enhanced upconversion luminescence. *Opt. Mater.*, 99, 109552. DOI: 10.1016/j.optmat.2019.109552
- [60] Ostos, F. J., Iasilli, G., Carlotti, M., & Pucci, A. (2020). High-Performance Luminescent Solar Concentrators Based on Poly(Cyclohexylmethacrylate) (PCHMA) Films. *Polymers*, 12 (2020), 2898. DOI: 10.3390/polym12122898
- [61] Correia, S. F. H. (2017). Organic-inorganic hybrid materials for green photonics: luminescent solar concentrators. Tese de doutorado. Universidade de Aveiro, Portugal.
- [62] Zhang, S., Wright, G., & Yang, Y. (2000). Materials and techniques for electrochemical biosensor design and construction. *Biosensors & Bioelectronics*, 15 (2020), 273–282. DOI: 10.1016/S0956-5663(00)00076-2

- [63] International Agency for Research on Cancer. All Cancers Fact Sheet. Obtido de: <https://gco.iarc.who.int/media/globocan/factsheets/cancers/39-all-cancers-fact-sheet.pdf> (Acesso em 4 de março de 2024).
- [64] Chatterjee, N., & Walker, G. C. (2017). Mechanisms of DNA damage, repair, and mutagenesis. *Environmental and Molecular Mutagenesis*, 58, 235–263. DOI: 10.1002/em.22087
- [65] Song, B., Wang, G., Yuan, J. (2005). A new europium chelate-based phosphorescence probe specific for singlet oxygen. *Chemical Communications*, 28, 3553–3555. DOI: doi.org/10.1039/B503980K
- [66] Gehlen, M. H. (2020). The centenary of the Stern-Volmer equation of fluorescence quenching: From the single line plot to the SV quenching map. *J. Photochem. and Photobio. C: Photochem. Rev.*, 42, 100338. DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2019.100338.
- [67] Duan, L., Zhang, C., Cen, P., Jin, X., Liang, C., Yang, J., Liu, X. (2020). Stable Ln-MOFs as multi-responsive photoluminescence sensors for the sensitive sensing of Fe³⁺, CrO₄²⁻, and nitrofurantoin. *CrystEngComm*, 22, 1695–1704. DOI: 10.1039/C9CE01995B
- [68] Riss, T., Niles, A., Moravec, R., Karassina, N., & Vidugiriene, J. (2004). Cytotoxicity Assays: In Vitro Methods to Measure Dead Cells. In *Assay Guidance Manual*. Eli Lilly & Company and the National Center for Advancing Translational Sciences, Bethesda, MD. PMID: 31070879.
- [69] Caldwell, G. W., Yan, Z., Lang, W., & Masucci, J. A. (2012). The IC₅₀ Concept Revisited. *Curr Top Med Chem*, 12(11), 1282–1290. DOI: 10.2174/156802612800672844
- [70] Mora, M., Gimeno, M. C., & Visbal, R. (2019). Recent advances in gold–NHC complexes with biological properties. *Chem. Soc. Rev.*, 48, 447. DOI: 10.1039/c8cs00570b
- [71] Singh, K., Banerjee, S., & Patra, A. K. (2015). Photocytotoxic luminescent lanthanide complexes of DTPA–bisamide using quinoline as photosensitizer. *RSC Adv.*, 5, 107503. DOI: 10.1039/c5ra24329g
- [72] Scarpelli, F., Ricciardi, L., Deda, M. L., Brunelli, E., Crispini, A., Ghedini, M., Godbert, N., Aiello, I. (2021). A luminescent lyotropic liquid-crystalline gel of a water-soluble Ir(III) complex. *J. Mol. Liq.*, 334, 116187. DOI: 10.1016/j.molliq.2021.116187
- [73] Li, Q., Zhong, R., Li, L., Wang, M., & Zhao, F. (2014). Synthesis, Characterization and Photophysical Properties of a new CuI Complex contain Bis[2-(diphenylphosphino)phenyl]ether and 1,10-phenanthroline. *J. Lumin.*, 155, 121–126. DOI: 10.1016/j.jlumin.2014.05.042
- [74] Gomleksiz, M., Alkan, C., & Erdem, B. (2013). Synthesis, characterization, and antibacterial activity of 2-p-tolyl-1H-imidazo[4,5-f][1,10]phenanthroline and its Co(II), Ni(II), and Cu(II) complexes. *Bull. Chem. Soc. Ethiop.*, 27(2), 213–220. DOI: 10.4314/bcse.v27i2.6
- [75] Peng, M., Ni, W., & Tan, L. (2017). Effects of the fluorine substituent positions of the intercalating ligands on the binding behavior and third-strand stabilization of two Ru(II) complexes toward poly(U)•poly(A)*poly(U) triplex RNA. *J. Inorg. Biochem.*, 175, 276–283. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2017.08.004
- [76] Rubio, A. R., Fidalgo, J., Vargas, J. M., Arnaiz, C. P., Torre, S. R. A., Biver, T., Espino, G., Busto, N., & García, B. (2020). Biological activity and photocatalytic properties of a naphthyl-imidazo phenanthroline (HNaip) ligand and its [Ir(ppy)₂(HNaip)]Cl and [Rh(ppy)₂(HNaip)]Cl complexes. *J. Inorg. Biochem.*, 203, 110885. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2019.110885
- [77] Alreja, P., & Kaur, N. (2018). Replacing 1,10-phenanthroline fluorophore with benzil: A structural modification for selectivity. *J. Lumin.*, 194, 692–699. DOI: 10.1016/j.jlumin.2017.09.037

-
- [78] Yang, C., Luo, J., Liang, L., & Lu, M. (2012). Synthesis and Luminescence Properties of Three Europium Complexes with phenanthroline Derivatives and β -Diketones. *Adv. Mater. Res.*, 455-456, 671-676. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.455-456.671
- [79] Rocha, G. B., Freire, R. O., da Costa-Jr., N. B., de Sá, G. F., & Simas, A. M. (2004). Sparkle Model for AM1 Calculation of Lanthanide Complexes: Improved Parameters for Europium. *Inorg. Chem.*, 43, 2346-2354. DOI: 10.1021/ic034882p
- [80] Gieseeking, R. L. M. (2021). A new release of MOPAC incorporating the INDO/S semiempirical model with CI excited states. *J. Comput. Chem.*, 42(2), 365–378. DOI: 10.1002/jcc.26455
- [81] Neese, F., Wennmohs, F., Becker, U., & Riplinger, C. (2020). The ORCA quantum chemistry program package. *J. Chem. Phys.*, 152, 224108. DOI: 10.1063/5.0004608
- [82] Moura Jr, R. T., Carneiro Neto, A. N., Aguiar, E. C., Santos-Jr, C. V., de Lima, E. M., Faustino, W. M., Teotonio, E. E. S., Brito, H. F., Felinto, M. C. F. C., Ferreira, R. A. S., Carlos, L. D., Longo, R. L., & Malta, O. L. (2021). JOYSpectra: A web platform for luminescence of lanthanides. *Optic. Mat.: X*, 11, 100080. DOI: 10.1016/j.omx.2021.100080
- [83] Mosmann, T. (1983). Rapid colorimetric assay for cellular growth and survival: Application to proliferation and cytotoxicity assays. *Journal of Immunological Methods*, 65(1–2), 55-63. DOI: 10.1016/0022-1759(83)90303-4
- [84] Jiang, B.-W., Zhang, W.-J., Wang, Y., Tan, L.-P., Bao, Y.-L., Song, Z.-B., Yu, C.-L., Wang, S.-Y., Liu, L., & Li, Y.-X. (2020). Convallatoxin induces HaCaT cell necroptosis and ameliorates skin lesions in psoriasis-like mouse models. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 121, 109615. DOI: 10.1016/j.biopha.2019.109615
- [85] Silverstein, R. M., Webster, F. X., & Kiemle, D. J. (2005). *Spectrometric Identification of Organic Compounds* (7th ed.). John Wiley and Sons: New York.
- [86] Li, Q., Zhong, R., Li, L., Wang, M., & Zhao, F. (2014). Synthesis, Characterization and Photophysical Properties of a new CuI Complex contain Bis[2-(diphenylphosphino)phenyl]ether and 1,2-diphenyl-1H-imidazo[4,5-f][1,10]phenanthroline. *Adv Mat Research*, 988, 62-65. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.988.62
- [87] Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S., & Vyvyan, J. R. (2013). *Introduction to Spectroscopy* (5th ed.). Cengage Learning.
- [88] Krueve, A., Kaupmees, K., Liigand, J., Oss, M., & Leito, I. (2013). Sodium adduct formation efficiency in ESI source. *J. M. Spec.*, 48(6), 695–702. DOI: 10.1002/jms.3218
- [89] Randic, M., Trinajstić, N., Knop, J. V., & Jericevic, Z. (1985). Aromatic stability of heterocyclic conjugated systems. *J. Am. Chem. Soc.*, 107(4), 849–859. DOI: 10.1021/ja00290a020
- [90] Macrino, C. J., Borges, A. S., Neto, Á. C., Junior, V. L., & Romão, W. (2022). New Europium(III)-tta Complex Containing 2-Pyrrolidone as Coligand for Application as Luminescent Sensor: PbII and Ethanol in Gasoline. *J. Braz. Chem. Soc.*, 33, 173-182. DOI: 10.21577/0103-5053.20210134
- [91] Dandekar, M. P., Itankar, S. G., Kondawar, S. B., Nandanwar, D. V., & Koinkar, P. (2018). Photoluminescent electrospun europium complex Eu(tta)₃phen embedded polymer blends nanofibers. *Opt. Mat.*, 85, 483-490. DOI: 10.1016/j.optmat.2018.09.019
- [92] Hui, S. D., Lin, Z. J., Lin, L. Y., Yan, H. G., & Zuan, N. J. (2011). Synthesis and Characterization of [Eu(DBM)₃phen]Cl₃@SiO₂-NH₂ Composite Nanoparticles. *J. Nanosci. Nanotech.*, 11, 9656–9660. DOI: 10.1166/jnn.2011.5725
- [93] Li, L. S., Lin, W. C., Su, Q. S., & Xiang, L. E. (2008). Synthesis and photoluminescence properties of novel europium complexes of 2-hydroxyacetophenone and 4,6-diacetylresorcinol. *Spectrochim. Acta Part A*, 69, 664–669. DOI: 10.1016/j.saa.2007.05.019

- [94] Choppin, G. R., & Wang, Z. M. (1997). Correlation between Ligand Coordination Number and the Shift of the 7F₀-5D₀ Transition Frequency in Europium(III) Complexes. *Inorg. Chem.*, 36, 249-252. DOI: 10.1021/ic9500220
- [95] Hänninen, P., & Härma, H. (Eds.). (2010). *Lanthanide Luminescence: Photophysical, Analytical and Biological Aspects*. Springer Ser Fluoresc. DOI: 10.1007/4243_2010_3
- [96] Dhankhar, P., Bedi, M., Khanagwal, J., Taxak, V. B., Khatkar, S. P., & Boora Doon, P. (2020). Photoluminescent report on red light emitting europium(III) complexes with heterocyclic acid. *Spec. Lett.*, 53(4), 256-269. DOI: 10.1080/00387010.2020.1736099
- [97] Kandioller, W., Theiner, J., Keppler, B. K., & Kowol, C. R. (2022). Elemental analysis: an important purity control but prone to manipulations. *Inorg. Chem. Front.*, 9(4), 412-416. DOI: 10.1039/D1QI01379C
- [98] Marie, C., Hiscox, B., & Nash, K. L. (2012). Characterization of HDEHP-lanthanide complexes formed in a non-polar organic phase using ³¹P NMR and ESI-MS. *Dalton Trans.*, 41, 1054. DOI: 10.1039/c1dt11534k
- [99] Camargo, M. A., Neves, A., Bortoluzzi, A. J., Szpoganicz, B., Fischer, F. L., Terenzi, H., Serra, O. A., Santos, V. G., Vaz, B. G., & Eberlin, M. N. (2010). Efficient Phosphodiester Hydrolysis by Luminescent Terbium(III) and Europium(III) Complexes. *Inorg. Chem.*, 49, 6013–6025. DOI: 10.1021/ic100549u
- [100] Laporte, O., & Meggers, W. F. (1925). Some rules of spectral structure. *J. Opt. Soc. Amer.*, 11(5), 459-463. DOI: 10.1364/JOSA.11.000459
- [101] Atkins, P., de Paula, J., & Keeler, J. (2010). *Physical Chemistry* (9th ed.). Oxford University Press.
- [102] Tanner, P. A. (2013). Some misconceptions concerning the electronic spectra of tri-positive europium and cerium. *Chem. Soc. Rev.*, 42(12), 5090. <https://doi.org/10.1039/c3cs60033e>
- [103] Mutti, A.M.G., Canisares, F.S.M., Machini, W.B.S., Pires, A.M., Teixeira, M.F.S., Lima, S.A.M. (2021). A spectroscopic experimental and semi-empirical study of [Eu(salen)₂] as a red-emitter for phosphor-converted UV LED. *Optik – Inter. J. Light and Elec.n Opt.*, 243, 167454. DOI: 10.1016/j.ijleo.2021.167454.
- [104] Kong, M.; Feng, X.; Li, J.; Hu, Z.-B.; Wang, J.; Song, X.-J.; Jing, Z.-Y.; Zhang, Y.-Q.; Song, Y. (2020) Structurally modulated single-ion magnets of mononuclear β-diketone dysprosium(III) complexes. *Dalton Trans.*, 49, 14931. DOI: 10.1039/d0dt02864a.
- [105] D'Aléo, A., Picot, A., Beeby, A., Williams, J. A. G., Le Guennic, B., Andraud, C., & Maury, O. (2008). Efficient sensitization of europium, ytterbium, and neodymium-functionalized tris-dipicolinate lanthanide complexes through tunable charge-transfer excited states. *Inorg. Chem.*, 47(22). DOI: 10.1021/ic8012969
- [106] Boddula, R., Tagare, J., Singh, K., & Vaidyanathan, S. (2021). White light-emissive europium complexes and their versatile applications. *Mat. Chem. Front.*, 5(12), 3159. DOI: 10.1039/d1qm00083g
- [107] Ishikawa-Ankerhold, H. C., Ankerhold, R., & Drummen, G. P. C. (2012). Advanced fluorescence microscopy techniques—FRAP, FLIP, FLAP, FRET and FLIM. *Molec.*, 17, 4047-4132. DOI: 10.3390/molecules17044047
- [108] Alreja, P., Kaur, N. (2018). Replacing 1, 10-phenanthroline fluorophore with benzil: A structural modification for selectivity. *J. Lumin.* DOI: 10.1016/j.jlumin.2017.09.037
- [109] Krebs, F. C., & Spanggaard, H. (2002). An exceptional red shift of emission maxima upon fluorine substitution. *J. Org. Chem.*, 67(25), 7185-7192. DOI: 10.1021/jo025592d
- [110] Kharcheva, A. V., Charyshnikova, Z. A., Borisova, N. E., Sumyanova, T. B., Farat, O. K., Kharitonov, D. A., & Patsaeva, S. V. (2022). New luminescent pH-responsive

europium complex for multimodal sensing in extremely wide pH range. *J. Luminesc.*, 243, 118678. DOI: 10.1016/j.jlumin.2021.118678

[111] Dhankhar, P., Bedi, M., Khanagwal, J., Taxak, V. B., Khatkar, S. P., & Doon, P. B. (2020). Photoluminescent report on red light emitting europium(III) complexes with heterocyclic acid. *Spec. Lett.*, 53, 256–269. DOI: 10.1080/00387010.2020.1736099

[112] Devi, R., Boddula, R., Tagare, J., Kajjam, A. B., Singh, K., & Vaidyanathan, S. (2020). White emissive europium complex with CRI 95%: butterfly vs. triangle structure. *J. Mat. Chem. C*, 8(42), 11715. DOI: 10.1039/d0tc02724c

[113] Borges, A. S., Dutra, J. D. L., Santos, G. S., Diniz, R., Kai, J., & Araujo, M. H. (2021). Theoretical and experimental spectroscopic investigation of new Eu(III)-FOD complex containing 2-pyrrolidone ligand. *J. Mol. Mod.*, 27, 293. DOI: 10.1007/s00894-021-04883-1

[114] Dutra, J. D. L., Lima, N. B. D., Freire, R. O., & Simas, A. M. (2015). Europium Luminescence: Electronic Densities and Superdelocalizabilities for a Unique Adjustment of Theoretical Intensity Parameters. *Sci Rep*, 5, 13695. DOI: 10.1038/srep13695

[115] Devi, R., Singh, K., & Vaidyanathan, S. (2020). Synergy in the energy transfer between ligands and Eu(III) ions in molecular europium complexes: single-component white light-emitting luminogens. *J. Mater. Chem. C*. DOI: 10.1039/d0tc01360a.

[116] Georgieva, I., Zaharieva, T., Aquino, A. J. A., Trendafilova, N., & Lischka, H. (2020). Energy transfer mechanism in luminescence Eu(III) and Tb(III) complexes of coumarin-3-carboxylic acid: A theoretical study. *Spec. Acta Part A: Mol. and Biomol. Spec.*, 240, 118591. DOI: 10.1016/j.saa.2020.118591

[117] Malta, O. L. (2008). Mechanisms of non-radiative energy transfer involving lanthanide ions revisited. *J. Non-Cryst. Solids*, 354, 4770–4776. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2008.04.023

[118] Carneiro Neto, A. N., Mamontova, E., Botas, A. M. P., Brites, C. D. S., Ferreira, R. A. S., Rouquette, J., Guari, Y., Larionova, J., Long, J., & Carlos, L. D. (2022). Rationalizing the Thermal Response of Dual-Center Molecular Thermometers: The Example of an Eu/Tb Coordination Complex. *Adv Opt Mat*, 10, 2101870. DOI: 10.1002/adom.202101870

[119] Gállico, D. A., Mazali, I. O., & Sigoli, F. A. (2017). Nanothermometer based on intensity variation and emission lifetime of europium(III) benzoylacetate complex. *Journal of Luminescence*, 192, 224–230. DOI: 10.1016/j.jlumin.2017.06.062

[120] Lahoud, M. G., Frem, R. C. G., Gállico, D. A., Bannach, G., Nolasco, M. M., Ferreira, R. A. S., & Carlos, L. D. (2016). Intriguing light-emission features of ketoprofen-based Eu(III) adduct due to a strong electron–phonon coupling. *J. Lumin.*, 170, 357–363. DOI: 10.1016/j.jlumin.2015.08.050

[121] Liu, X., Siegler, M. A., & Bouwman, E. Ratiometric Thermometer Based on a Lanthanoid Coordination Polymer. *Eur. J. Inorg. Chem.* 18 (2016), 2984–2988. DOI: 10.1002/ejic.201600141

[122] Yin, Q., Sun, X., Dong, K., Lu, X., Yang, F., He, X., Zhong, S., Diao, Y., & Wang, Y. (2022). Dual-Emitting Ratiometric Luminescent Thermometers Based on Lanthanide Metal–Organic Complexes with Brønsted Acidic Ionic Liquids. *Inorg. Chem.*, 61, 18998–19009. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.2c03323

[123] Zhang, L., Xie, Y., Xia, T., Cui, Y., Yang, Y., & Qian, G. (2018). A highly sensitive luminescent metal–organic framework thermometer for physiological temperature sensing. *J. Rare Earths*, 36, 561–566. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2017.09.018>

[124] Rocha, J., Brites, C. D. S., & Carlos, L. D. (2016). Lanthanide Organic Framework Luminescent Thermometers. *Chem. - A Eur. J.*, 22, 14782–14795. <https://doi.org/10.1002/chem.201600860>

[125] Khalil, G. E., Lau, K., Phelan, G. D., Carlson, B., Gouterman, M., Callis, J. B., & Dalton, L. R. (2004). Europium beta-diketonate temperature sensors: Effects of ligands,

matrix, and concentration. *Rev. Sci. Instrum.*, **75**, 192–206. <https://doi.org/10.1063/1.1632997>

[126] Damasio de Freitas, B., Onishi, B. S. D., Caixeta, F. J., Bortoletto-Santos, R., Rivas Garcia, F. D., Messaddeq, Y., & Lima Ribeiro, S. J. (2023). Green host urethanesil based on castor oil doped with Eu³⁺ complex. *Opt. Mat.*, **138**, 113706. DOI: 10.1016/j.optmat.2023.113706

[127] Yang, C., Zhou, H., Xu, J., Li, Y., Lu, M., He, J., & Zhang, Q. (2016). A series of highly quantum efficiency PMMA luminescent films doped with Eu-complex as promising light-conversion molecular devices. *J. Mat. Sci.: Mat. Electro.*, **27**, 11284–11292. Doi: 10.1007/s10854-016-5251-5

[128] Yu, Z., Guo, J., Li, D., & Lin, H. (2019). Multiligand Europium Complexes Incorporated Polyvinylpyrrolidone for Enhanced Solar Cell. *Adv. Mat. Sci. and Eng.*, 6180656. DOI: 10.1155/2019/6180656

[129] Knall, A. C., Tscherner, M., Noormofidi, N., Pein, A., Saf, R., Mereiter, K., Ribitsch, V., Stelzer, F., & Slugovc, C. (2012). Nonradiative deactivation of europium(III) luminescence as a detection scheme for moisture. *Analyst*, **137**, 563–566. DOI: 10.1039/C1AN15987A

[130] Silva, C. M. B. L., Bispo-Jr, A. G., Citolino, L. V. L., Olivati, C. A., Lima, S. A. M., & Pires, A. M. (2021). Langmuir–Schaefer films based on highly hydrophobic Eu³⁺ tetrakis- β -diketonate complexes containing amphiphilic counterions. *J Lumin*, **231**, 117815. DOI: 10.1016/j.jlumin.2020.117815

[131] Zhang, D., Zhang, Y., Wang, Z., Zheng, Y., Zheng, X., Gao, L., Wang, C., Yang, C., Tang, H., & Li, Y. (2021). Biodegradable film enabling visible light excitation of Hexanuclear Europium(III) complex for various applications. *J. Lumin.*, **229**, 117706. DOI: 10.1016/j.jlumin.2020.117706

[132] Reynolds, S., & Smirnov, V. (2015). Modelling Performance of Two- And Four-terminal Thin-film Silicon Tandem Solar Cells under Varying Spectral Conditions. **Ener. Proc.*, **84**, 251–260. DOI: 10.1016/j.egypro.2015.12.321

[133] Emelina, T., Mirochnik, A., & Kalinovskaya, I. (2021). Photostability of luminescent europium(III) hexafluoroacetylacetonates: Combined theoretical and experimental study. *J. Lumin.*, **238**, 118274. DOI: 10.1016/j.jlumin.2021.118274

[134] Knyazev, A. A., Krupin, A. S., & Galyametdinov, Y. G. (2023). Photostable temperature sensitive luminescent materials based on polystyrene doped by an anisometric Europium(III) complex. *J. Lumin.*, **256**, 119654. DOI: 10.1016/j.jlumin.2022.119654

[135] Freitas, V. T., Fu, L., Cojocariu, A. M., Cattoën, X., Bartlett, J. R., Le Parc, R., Bantignies, J.-L., Wong Chi Man, M., André, P. S., Ferreira, R. A. S., & Carlos, L. D. (2015). Eu³⁺-Based Bridged Silsesquioxanes for Transparent Luminescent Solar Concentrators. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**(15), 8770–8778. DOI: 10.1021/acsami.5b01281

[136] Jefford, C. W. (1996). Six-membered Rings with 1,2,4-Oxygen or Sulfur Atoms. In *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II* (Vol. 6, pp. 861–899). Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering. DOI: 10.1016/B978-008096518-5.00136-2

[137] Bruice, P. Y. *Química Orgânica*. 4^a ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006. Vol. 1.

[138] Li, X.-Y., Shi, W.-J., Wang, X.-Q., Ma, L.-N., Hou, L., & Wang, Y.-Y. (2017). Luminescence Modulation, White Light Emission, and Energy Transfer in a Family of Lanthanide Metal–Organic Frameworks Based on a Planar π -Conjugated Ligand. *Cryst. Growth Des.*, **17**(8), 4217–4224. DOI: 10.1021/acs.cgd.7b00530

[139] Carneiro Neto, A. N., Moura Jr, R. T., Aguiar, E. C., Santos Jr, C. V., & de Medeiros, M. A. F. L. B. (2018). Theoretical study of geometric and spectroscopic properties of

Eu(III) complexes with Ruhemann's Purple ligands. *J. Lumin.* 201, 451 - 459. DOI: 10.1016/j.jlumin.2018.05.014

[140] Moura Jr., R. T., Oliveira, J. A., Santos, I. A., de Lima, E. M., Carlos, L. D., Aguiar, E. C., & Carneiro Neto, A. N. (2021). Theoretical Evidence of the Singlet Predominance in the Intramolecular Energy Transfer in Ruhemann's Purple Tb(III) Complexes. *Adv. Theory Simul.*, 4 (3), 2000304. DOI: 10.1002/adts.202000304

[141] D'Aléo, A., Picot, A., Beeby, A., Williams, J. A. G., Le Guennic, B., Andraud, C., & Maury, O. (2008). Efficient Sensitization of Europium, Ytterbium, and Neodymium Functionalized Tris-Dipicolinate Lanthanide Complexes through Tunable Charge-Transfer Excited States. *Inorg. Chem.*, 47(22), 10258 - 10268. DOI: 10.1021/ic8012969

[142] Ma, H., Wang, X., Song, B., Wang, L., Tang, Z., Luo, T., & Yuan, J. (2018). Extending the excitation wavelength from UV to visible light for a europium complex-based mitochondria targetable luminescent probe for singlet oxygen. *Dalton Trans.*, 47, 12852–12857. DOI: 10.1039/c8dt02829j

[143] Murray, B. S., New, E. J., Pal, R., & Parker, D. (2008). Critical evaluation of five emissive europium(III) complexes as optical probes: correlation of cytotoxicity, anion and protein affinity with complex structure, stability and intracellular localisation profile. *Org. Biomol. Chem.*, 6, 2085 - 2094. DOI: 10.1039/b803895c

[144] Abdolmaleki, S., Khaksar, S., Aliabadi, A., Panjehpour, A., Motieyan, E., Marabello, D., Faraji, M. H., Beihaghi, M. (2023). Cytotoxicity and mechanism of action of metal complexes: An overview. *Toxico.*, 492, 153516. DOI: 10.1016/j.tox.2023.153516

APÊNDICE

1 – Resumos submetidos a congressos e reuniões científicas:

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

Maceió-2020

Área: ORG

Nº de Inscrição: 00490

Influence of the solvent on the preparation of DB18C4 crown ether

Rodolpho A.N. Silva (PG),¹ Sergio A.M.Lima (PQ),² Marian R. Davolos (PQ),¹ Ana Maria Pires (PQ)^{1,2}

ronesta13.m@gmail.com

¹Department of General and Inorganic Chemistry, São Paulo State University (Unesp), Institute of Chemistry, Araraquara, SP, 14800-900, Brazil; ²Department of Chemistry and Biochemistry, São Paulo State University (Unesp), School of Technology and Sciences, Presidente Prudente, SP, 19060-900, Brazil

Keywords: Macrocyclic, Organic synthesis, SN2, ligand.

Highlights

The synthesis through two distinct routes of the crown ether Dibenzo-18-crown-4 was investigated and the best one leaded with success into a compound with higher yield and purity degree.

Abstract

In the development of coordination compounds with luminescent properties involving f-block metals, usually chosen ligands have a high degree of electronic synergism with the metal ion in question, searching for the so-called antenna effect.¹ Another property desired in these ligands is the ability to displace water molecules (luminescent quenchers) from the coordination sites of the lanthanide ion, avoiding non-radiative losses during the emission process. In this context, crown ethers belong to a class of organic compounds that may exhibits these properties, depending on the chosen metal and the structure of the organic molecule. In this study we investigated the synthesis and characterization of dibenzo-18-crown-4 ether via two different routes: (i) using a protic polar solvent under reflux temperature, and (ii) using a polar aprotic solvent at room temperature. Route (ii) yielded 80% of desired product, while route (i) was not functional for the synthesis of the target compound, a fact attributed to the nature of the reaction that follows a SN2 type.² The replacement of the protic polar solvent by the polar aprotic one was crucial for the synthesis of the compound. The aprotic solvent avoided excessive solvation of the nucleophile group, thus making it more available for the reaction to occur and at room temperature, since the energy required for disrupting the solvation layer of the nucleophile has been decreased. In this way, the product of route (ii) was characterized via FTIR, being observed the antisymmetric stretching characteristic of the ether group in 1123 cm⁻¹ ($\nu_{as}C-O-C$), indicating its formation. In the UV-Vis spectra, electronic transitions of $\pi-\pi^*$ nature of the aromatic group and $n-\pi^*$ of the resonance structures between the oxygen atoms and the aromatic ring were observed. Data from ¹H, ¹³C, COSY RMN, mass spectrometry and thermal analysis corroborated the observed FTIR data. Still, via thermal analysis, it was possible to determine the melting point of the compound, being close to 184 °C. From monocystal XRD data it was possible to determine its spatial group, as being Pnma, as well as the symmetry point group: D_{2h}. Elemental analysis data for the compound suggest a purity of approximately 98.5%, indicating a high purity degree of the product, considering that only one recrystallization of the synthesized compound was performed. This degree of purity also indicates that the synthesis occurs preferably for the formation of the desired compound, in detriment of possible non-cyclic by-products. Therefore, it is possible to concluded that route (ii) using aprotic solvent as the reaction medium successfully produced the projected ligand of the crown ether type DB18C4 which can be used in the sensitization of f-metal ions in luminescent complexes.

Acknowledgments

FAPESP: Grant No. 2018/08978-3; Núcleo de Inovação Tecnológica em Borracha Natural, FCT-Unesp (Prof. Dr. Aldo E. Job); Laboratório de Caracterização e Resíduos Sólidos, FCT-Unesp (Prof. Dr. Sílvia Rainho Teixeira); Laboratório de Química Orgânica Fina (LQOF), FCT-Unesp (Prof. Dr. Eduardo R. P. Gonzalez); Grupo de Pesquisa de Materiais (GPQM), UFSJ, (Prof. Dr. Marco Antônio Schiavon) and Prof. Dr. Pedro Ivo da Silva Maia, UFTM.

REFERENCES:

- ¹ D'ALÉO, A. et al. Coordination Chemistry Reviews, v. 256, n. 15-16, p. 1604–1620, 2012.
- ² WANG, Z. Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents. John Wiley & Sons, Inc. 2010.



– 8th Latin American Symposium on Coordination and Organometallic Chemistry. March 10-11th, 2022

Synthesis, characterization and photoluminescence study of potential singlet oxygen sensor [Eu(DBM)₃(AIP)]

Rodolpho A. N. Silva,¹ Marian R. Davolos¹, S. A. M. Lima,¹ A. M. Pires¹

¹Institute of Chemistry, Department of Analytical Chemistry, Physico Chemical, and Inorganic, São Paulo State University (UNESP), 14800-060, Araraquara, Brazil

e-mail: alessandro.nesta@unesp.br

Lanthanoid ions are frequently used in light-emitting systems due to their well-defined optical properties related to their *4f-4f* intraconfigurational transitions. However, their prohibited nature by Laporte's rule implies low molar absorptivity, compromising the efficiency of the emission mechanism. To overcome this problem organic molecules are coordinated to these metallic centers to promote the so-called antenna effect. Furthermore, ligands with fused aromatic rings in their structure can be act as singlet oxygen sensing by a [4+2] cycloaddition reaction between the ¹O₂ species and the fused aromatic rings,^[1] resulting in the luminescence enhancement or quenching. This study reports on the development of a complex, which synthetical scheme can be viewed in Fig.1, based on Eu(III) coordinated to three β-diketonate ligands (dibenzoylmethane-DBM), that will act as antennas, and one phenanthroline derivate ligand (AIP), that will be later act as a sensor for ¹O₂. The heteroleptic complex obtained was characterized by FTIR and mass spectrometry, whose data suggest the success of the synthesis. By PL spectroscopy, differences observed in the Eu(III) precursor and heteroleptic emission profile indicate Eu(III) environmental distortion probably due to the insertion of the new ligand, replacing water molecules that were present in the coordination sphere of the precursor complex. Lifetime measurements also support these results.

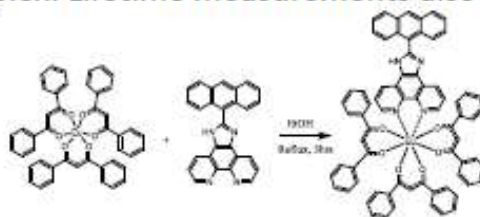


Figure 1: Synthetical Scheme of the complex [Eu(dbm)₃(AIP)].

[1] K. Iman, M. Shahid. New J. Chem., 43, (2019) 1094.

Influence of different β -diketone ancillary ligands on the luminescence of $[\text{Eu}(\beta\text{-dkt})_3(\text{AIP})]$ type complexes

Rodolpho A. N. Silva (PG),¹ Marian R. Davolos (PQ),¹ Sergio A. M. Lima (PQ),¹ Ana M. Pires (PQ)^{1*}

alessandro.nesta@unesp.br; ana.maria@unesp.br

¹Institute of Chemistry, Department of Analytical Chemistry, Physico Chemical, and Inorganic, São Paulo State University (UNESP)

Keywords: Coordination, Lanthanoids, Photonics, Emission, Spectroscopy.

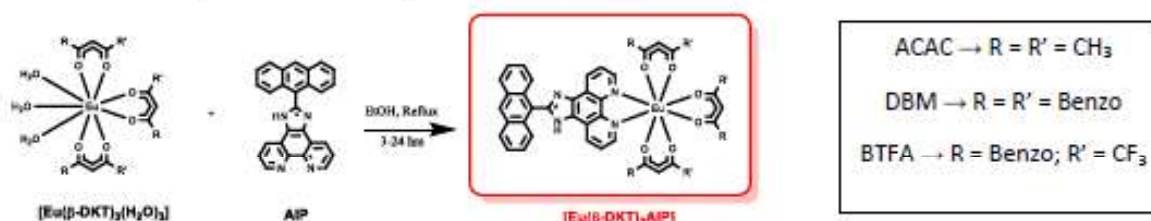
Highlights

Three complexes were prepared and had their optical behavior studied. A comparison of their luminescence was made in terms of β -diketone excited states, using data generated by the LUMPAC software.

Abstract

Lanthanoid ions have been used in several strategic areas, such as photonics, electronics, military industry, and biological sensing. Most of the applications occur by their well-defined optical properties related to their 4f-4f intraconfigurational transitions. However, due to the nature of these transitions (prohibited by the Laporte's rule), lanthanoid ions are weak energy absorbers. To overcome this problem, organic molecules can be coordinated to these ions, absorbing energy from the medium and transferring it to the lanthanoid emitter ion. This phenomenon is the so-called "antenna-effect", and different ligand classes have been used as sensitizers, like β -diketones (β -dkt), crown-ethers, carboxylic acids, phenanthroline derivatives, etc.¹ In this study, three new complexes were synthesized, having in common the presence of the AIP ligand (a phenanthroline derivative, also synthesized) and differing from each other by the choice of the ancillary ligand, in this case, a β -diketone (ACAC, DBM or BTFA). This class of ligand is well-known for acting as an excellent sensitizer for europium ions due to the energetic synergism between its singlet and triplet excited states and $\text{Eu(III)} \ ^5\text{D}_{0,1}$ levels. Figure 1 shows a schematic representation of the proposed synthesis.² FTIR and Raman spectra of the synthesized complexes showed, in all cases, a displacement of the characteristic C=N stretching of the phenanthroline. In addition, via UV-Vis spectroscopy, a bathochromic shift of the $n \rightarrow \pi^*$ transition, also assigned to C=N bond, is observed. Therefore, these data suggest that the phenanthroline was successfully coordinated to the Eu(III) , and they are supported by mass spectrometry and thermal analysis. Finally, the optical profile of all complexes was monitored by PL spectroscopy, where the differences observed in their excitation and emission spectra are explained by the insertion of the AIP ligand on the coordination sphere of the initial β -diketonate complexes. By the LUMPAC theoretical approach, it was possible to correlate quantum emission efficiency with the expected values of the singlet and triplet energy states of each β -diketone. In conclusion, all Eu(III) complexes were successfully synthesized and exhibit promising luminescent properties that qualify them to be investigated for sensing applications, such as $^1\text{O}_2$ sensing.

Figure 1: Schematic representation of the synthesis of the complexes.



Acknowledgments

CNPq (Proc. Nº 141081/2020-1).

Ref: ¹ S. Linfang et al. J. of Rare Earths, 30, 1, 2012. ² Y. Liu et al. Appl Organometal Chem., 32, 12, 2018.

45ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química: Química para o Desenvolvimento Sustentável e Soberano



XX Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry
IX Brazilian Meeting on Rare Earths
II Workshop on Theoretical Bioinorganic Chemistry
September 12 to 16, 2022 – Bento Gonçalves – RS – Brazil

Structural elucidation of $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{Phen-derivative})]$ complexes using LUMPAC software

Rodolpho A. N. Silva¹; Jean D. C. Menezes¹; Sergio A. M. Lima^{1,2}; Marian R. Davolos¹; Marco A. Cebim¹ and Ana M. Pires^{1,2}

¹Department of Physical Chemistry, Inorganic, and Analytical Chemistry, São Paulo State University – Chemistry Institute, Araraquara, Brazil

²Department of Chemistry and Biochemistry, São Paulo State University – Faculty of Science and Technology, Presidente Prudente, Brazil

E-mail: alessandro.nesta@unesp.br

Thematic Area: Rare-Earths.

Keywords: Computational, Characterization, Lanthanides.

Complexes based on lanthanide ions are widely used in diverse fields, such as biological sensors and light emitting devices. The proper choice of ligands and the stoichiometry in the coordination sphere of the lanthanide ions allow a fine adjustment of specific properties, which makes the structural elucidation of these systems essential. The single crystal X-ray diffraction technique could provide this kind of results; however, the crystal growth of these systems is quite often a challenging task. In this context, computational analysis models complement the classical analysis techniques (FTIR, UV-Vis, Mass Spectrometry, etc.), in special, semi-empirical methods of structural elucidation stand out due to the lower computational resource requirement. Therefore, here it is presented the synthesis and the characterization of a series of complexes with the general formula $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{Phen-derivative})]$ ¹, Fig. 1a, whose structures were optimized using both the LUMPAC software and an auxiliary software, in association with their experimental photoluminescent data. Considering both C=N and C=O stretching displacements, in FTIR spectra, suggest their coordination to the metal ion, which is supported by UV-Vis data. Via LUMPAC software, propositions of structures were made by comparison of the experimental Judd-Ofelt parameters (Ω_2 and Ω_4), obtained by PLS experiments, and the simulated ones (see an example in Fig. 1b). Judd-Ofelt parameters were chosen due to their information about the local symmetry where Eu^{3+} is inserted. In this way, a better fit between the experimental and simulated parameters suggests that their respective structures are similar. Finally, it can be concluded that semi-empirical methods of analysis are an important tool for estimating the structure of complexes, leading to a ease and reliable analysis of the structure-property relationship observed in these complexes.

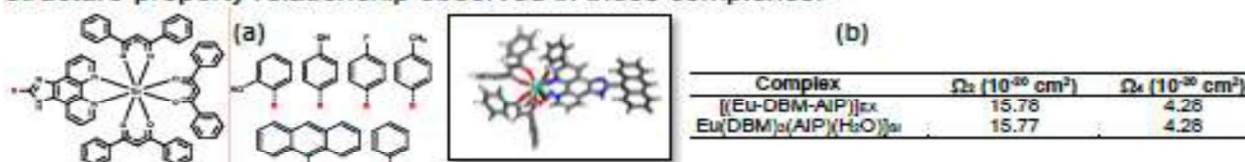


Figure 1: (a) Schematic representation of the complexes synthesis, and the R groups of the Phen-derivatives; (b) Sparkle/PM3 optimized structure and experimental/simulated Judd-Ofelt parameters for the synthesized complex $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{AIP})]$.

Acknowledgments: CNPq (Proc. Nº 141081/2020-1)

References

[1] C. Yang, *Adv. Mat. Res.*, **455-456**, 671-676 (2012).



11th international
conference on
f-elements

August 22-26, 2023
Strasbourg



T4. Spectroscopy

Photostability of [Eu(TTA)₃(Phen-derivative)] complexes: Theoretical and experimental studies

Rodolpho A. N. Silva^a, Jean D. C. Menezes^a, Gyovanna C. Marineli^a, Marian R. Davolos^a, Marco A. Cebim^a, Sergio A. M. Lima^b, Ana M. Pires^b

a. Institute of Chemistry, São Paulo State University, Araraquara, Brazil.

b. School of Technology and Sciences, São Paulo State University, Presidente Prudente, Brazil.

Lanthanoid-based complexes have been strategically designed in the search for new luminescent systems. The variation of the lanthanoid ion used allows tuning the emission region, which represents an advantage in its application. The luminescence efficiency increase when suitable ligands are coordinated to the lanthanoid ion, acting as antennas, overcoming the forbidden nature of their *f-f* transitions. However, the excitation energy used can also degrade it, decreasing luminescence and generating the photobleaching phenomenon¹. Therefore, here, the photostability of three Eu(III) complexes, having the β -diketone TTA, and varying the Phen-derivative (PIB, PIB_4CH₃, or PIN_2OH), was monitored. FTIR, Raman, and ESI-MS data suggest that the complexes were successfully produced, on the stoichiometry of 3 TTA / 1 Phen-derivative, and their optical stability profiles were evaluated via PLS. Moreover, MOPAC SPARKLE/AM1 semi-empirical calculations were performed to support the experimental results. From the luminescence decay curves, Fig. 1, a similar behavior is observed between the first and second complexes, unlike that of the third one. This fact is explained by the nature of the R group attached to the phen derivative, implying similar Eu-ligand distances in the case of the first two complexes. Also, the luminescence quenching is explained by the increase in the Eu-O bond distances when the ground and excited states of the complexes generated from the semi-empirical calculations are compared. In conclusion, the complexes containing PIB and PIB_4CH₃ ligands exhibit potential applicability in UV radiation sensing, when not exposed to a period of irradiation above 3 h.

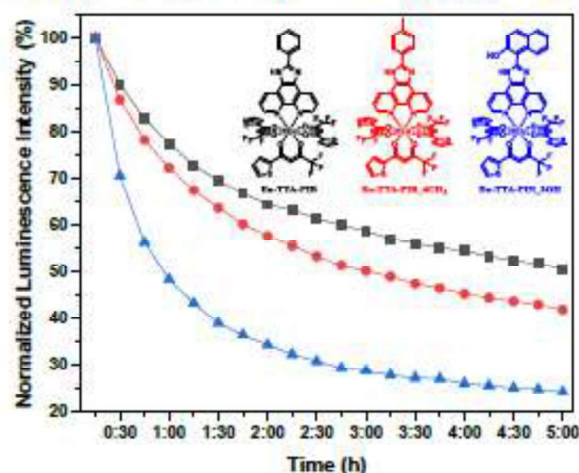


Figure 1 : Normalized Luminescence Intensity as a function of time of exposure to UV energy (326 nm).

References

[1] T. Emelina; et al. *J Lumin*; 2021; 238; 118274.

Synthesis and photostability study of unusual [Eu(β -dkt)₂(PIB_4CH₃)₂] complexes

Rodolpho A. N. Silva,¹ Jean D. C. Menezes,¹ Gyovanna C. Marineli,¹ Sergio A. M. Lima,² Marco A. Cebim,¹ Marian R. Davolos,¹ and Ana M. Pires^{2,*}

¹Institute of Chemistry, São Paulo State University (Unesp), Araraquara, 14800-057, Brazil

²School of Technology and Sciences, São Paulo State University (Unesp), Presidente Prudente 19060-900, Brazil

*E-mail: ana.maria@unesp.br

The use of coordination compounds containing lanthanide ions has increased significantly due to their applicability in the development of biomarkers, sensors, optical devices and much more. The luminescence exhibited by these compounds occurs by the well-known antenna effect, where ligands coordinated to the lanthanide ion absorb the incident radiation and transfer it to the metallic center, followed by light emission. However, the same absorbed energy can also degrade the complex, with the breaking of chemical bonds, a phenomenon known as photobleaching, common both in purely inorganic and organic systems, with emphasis on the latter.¹ Therefore, photostability studies are necessary to identify optimal working times for these complexes, as well as potential applications. In this study, complexes with the general formula [Eu(β -dkt)₂(PIB_4CH₃)₂], β -dkt = TTA, 2-thenoyltrifluoroacetyl-acetonate or BTFA, 4,4,4-trifluoro-1-phenyl-1,3-butanedione, and PIB_4CH₃ = 2-(p-tolyl)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]phenanthroline were synthesized, characterized, and had their photo-stabilities monitored via photoluminescence spectroscopy (PLS). FTIR data revealed vibrational modes between 400 and 600 cm⁻¹ assigned to Eu-O and Eu-N bonds in the spectra of the synthesized complexes that are absent in those of the ligands, suggesting successful coordination. In addition, molecular ions related to the above-mentioned stoichiometric ratio ([M + 1 H]⁺) were detected via mass spectrometry. PLS measurements, in turn, provided the spectral profiles of the synthesized complexes and their respective photophysical parameters. Photostability measurements, Fig. 1, reveal that all complexes exhibit a drop in relative emission intensity after 5 hours of direct exposure to UV light at ~320nm (β -dkt band), with emphasis on the complex with TTA ligand, with a loss of 72.3%. It is possible to conclude, therefore, that the complexes were successfully synthesized, and that their photostability qualifies them for potential application in devices or assays that do not require prolonged exposure to ultraviolet radiation, or else, in the design of UV sensors.

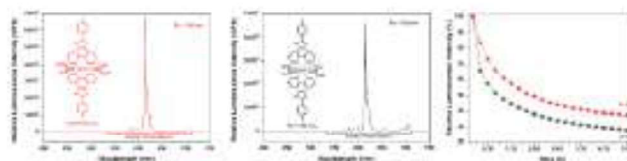


Figure 1: Emission spectra and Relative Luminescence Intensity in function of time of UV light exposure of Eu-BTFA-PIB_4CH₃ (red) and Eu-TTA-PIB_4CH₃ (black) complexes.

References

- [1] T. Emlina, A. Mirochnik, I. Kalinovskaya. *J. Lumin.* **238**, 118274 (2021).

22nd ISBC & 20th ISLS
the luminous conferences by the falls
5th, 7th June, 2024
Foz do Iguaçu - Brazil

Optical and Electrical Insights into Eu³⁺ doped films as Luminescent Solar Concentrators

Rodolpho A. N. Silva,¹ Sandra F. H. Correia,² Jean D. C. Menezes,¹ Gyovanna C. Marinelli,¹ Luis A. F. M. D. Carlos,² Maria R. A. S. F. André,² Albano N. C. Neto,² Marian R. Davolos,¹ Sergio A. M. Lima^{1,3} Ana M. Pires^{1,3}

¹São Paulo State University (Unesp), Institute of Chemistry, Araraquara, SP, 14800-900, Brazil

²Department of Physics and CICECO – Aveiro Institute of Materials, University of Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal

³São Paulo State University (Unesp), School of Technology and Sciences, Presidente Prudente, SP, 19060-900, Brazil

Given the growing global demand for energy, researchers have explored new ways to develop more efficient and cost-effective energy generation systems. Solar energy stands out as one of the most promising sources, having been widely explored over the decades. However, a major challenge in generating electricity from solar radiation is the low conversion rate of certain parts of the electromagnetic spectrum, such as ultraviolet and infrared regions. To overcome this, an alternative is the incorporation of compounds that convert UV and IR into radiation within the absorption range of solar cells, that is, the so-called solar concentrators. In this context, systems containing Eu³⁺ complexes meet these requirements, by converting UV into visible radiation, and are then applicable as luminescent solar concentrators.

Therefore, in this study, Eu³⁺ complexes, more specifically [Eu(tta)₃(phen derivative)], were incorporated into PMMA or PVP polymeric substrates to produce solar concentrators. The 1,10-phenanthroline derivatives (PIB, PIB_4CH₃, PIB_4F, PIN_2OH e AIP) were strategically synthesized to contain an extended aromatic chain, facilitating greater absorption of electromagnetic radiation.

The complexes were characterized via FTIR, where stretches between 400 cm⁻¹ and 600 cm⁻¹, attributed to the Eu-O and Eu-N bonds, were observed. Mass spectrometry and elemental analysis also suggest the formation of the complexes, and the optical profiles were fully investigated via photoluminescence spectroscopy (PLS). In addition, the luminescent polymeric films were also studied via PLS and evaluated for photostability against incident radiation using a solar simulator as an exposure source.

The results showed that the films maintained up to 50% of photostability after 7 hours of continuous light exposure, with particular emphasis on the [Eu(tta)₃(PIB)] complex, which achieved retention rates exceeding 60%. Notably, the [Eu(tta)₃(PIB)] complex embedded in PMMA and PVP demonstrated optical efficiency (η_{opt}) of 0.52% and Power Conversion Efficiency (PCE) of 3.6.10⁻⁴ %, surpassing previous findings in the literature. These results demonstrate the potential application of these complexes in scenarios that involve their use as luminescent solar concentrators.

22nd ISBC & 20th ISLS
the luminous conferences by the falls
3rd, 7th June, 2024
Foz do Iguaçu - Brazil

[Eu(tta)₃(PIB)] Incorporated Castor-Oil Based Film: Characterization and Evaluation of Thermometric Performance

Rodolpho A. N. Silva,¹ Fernando E. Maturi,² Jean D. C. Menezes,¹ Giovanna C. Marinelli,¹ Bruno S. D. Onishi,¹ Beatriz D. Freitas,¹ Fabio J. Caixeta,¹ Sidney J. L. Ribeiro,¹ Luis A. F. M. D. Carlos,² Maria R. A. S. F. André,² Albano N. C. Neto,² Marian R. Davolos,¹ Sergio A. M. Lima^{1,3} Ana M. Pires^{1,3}

¹São Paulo State University (Unesp), Institute of Chemistry, Araraquara, SP, 14800-900, Brazil

²Department of Physics and CICECO – Aveiro Institute of Materials, University of Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal

³São Paulo State University (Unesp), School of Technology and Sciences, Presidente Prudente, SP, 19060-900, Brazil

With the increasing demand for more precise and small-scale temperature sensors, lanthanide ion-based compounds have gained prominence due to their high dependence of luminescence on temperature. These compounds offer the potential for miniaturization of temperature measurement tools, down to the nanoscale, enabling precise temperature measurement even in cellular environments. Notable applications include industrial systems and electronic circuit boards. An accurate method for evaluating temperature via luminescence involves using the ratio between two emissions of different levels in a ratiometric system. This method eliminates errors associated with electrical fluctuations, background noise, and sample concentration. Luminescent complexes based on lanthanide ions coordinated to organic ligands and inserted into a polymeric matrix are promising for several applications. In this study, the complex [Eu(tta)₃(PIB)] was used as a luminescent component in a castor oil-based film prepared via the Sol-Gel route, at 0.25% complex concentration. The complex before and after incorporation into the film was monitored via FTIR, and the successful synthesis of the complex was verified by detecting Eu-O and Eu-N stretches, between 400 cm⁻¹ and 600 cm⁻¹, as well as the absence of band at 2,250 cm⁻¹ (ν_{NCO}) in the film, indicating polymer formation. Furthermore, the luminescence behavior before and after film formation was studied via photoluminescence spectroscopy (PLS). Furthermore, the luminescent film had its thermometric performance evaluated in the range between 13 K and 325 K. The developed system exhibited an ideal working window between temperatures of 125 K and 282 K, achieving a maximum relative thermal sensitivity (*S_m*) of 1.8% K⁻¹ at 270 K, with a minimum temperature uncertainty (δ*T*) of 5 K at 225 K. The values obtained are considered suitable for further in-depth investigations regarding application in luminescent thermometry.

22nd ISBC & 20th ISLS
the luminous conferences by the falls
3rd, 7th June, 2024
Foz do Iguaçu - Brazil

Eu³⁺ Complexes in Castor Oil-Based Films: A Pathway to Enhanced Solar Energy Harnessing

Rodolpho A. N. Silva,¹ Sandra F. H. Correia,² Jean D. C. Menezes,¹ Gyovanna C. Marinelli,¹ Bruno S. D. Onishi,¹ Beatriz D. Freitas,¹ Fabio J. Caixeta,¹ Sidney J. L. Ribeiro,¹ Luis A. F. M. D. Carlos,² Maria R. A. S. F. André,² Albano N. C. Neto,² Marian R. Davolos,¹ Sergio A. M. Lima^{1,3} Ana M. Pires^{1,3}

¹São Paulo State University (Unesp), Institute of Chemistry, Araraquara, SP, 14800-900, Brazil

²Department of Physics and CICECO – Aveiro Institute of Materials, University of Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal

³São Paulo State University (Unesp), School of Technology and Sciences, Presidente Prudente, SP, 19060-900, Brazil

Considering the growing need for alternative energy sources or even the improvement of those already developed researchers today have invested in the search for alternative materials that contribute to generating energy in a more efficient and economically viable way. Among the countless potential solutions, solar energy stands out, but it requires strategies to overcome the limitations of the solar cells in use in relation to the low conversion of certain regions of the electromagnetic spectrum, such as ultraviolet and infrared. To face this challenge, the most viable alternative is the combination of solar cells with systems capable of absorbing radiation from these segments, increasing their effectiveness and performance. In this context, coordination compounds containing Eu³⁺ ions are efficient converters of UV radiation into energy suitable for the absorption region of solar cells. However, their fragility from a structural point of view requires them to be embedded in a material that increases their photostability, thus giving rise to the so-called luminescent solar concentrators. In this case, an alternative material to support such luminescent complexes and contribute to the production of efficient solar concentrators is the castor oil as a precursor to the films, a natural compound that is easy to obtain, cheap, and non-toxic for the environment. In this study, the complex [Eu(tta)₃(PIB)] was synthesized, and mass percentages of it, in the range from 0.25% to 3.00%, were embedded in castor oil derivative for the production of luminescent films that were investigated for their stability against the incidence of radiation. FTIR, mass spectrometry, elemental analysis and UV-vis spectroscopy data indicated the successful preparation of the Eu³⁺ complex, confirming the [Eu(tta)₃(PIB)] stoichiometry. Through photoluminescence spectroscopy, it was observed that the synthesized complex is spatially organized in the film differently with increasing concentration in the medium. The increase in complex concentration leads to a gradual modification of the band profile assigned to the ⁵D₀ → ⁷F₂ transition (hypersensitive transition), which may be related to a greater spacing between complex units in the film. Above 1.50%, the ⁵D₀ → ⁷F₂ transition band resembles that of the bulk complex, suggesting that above this concentration the pure complex behavior prevails. Data regarding the degree of asymmetry of the systems (R₂₁) also suggest greater similarity with the powder structure. Finally, the luminescent films exhibited stabilities close to 50% after 7 hours of direct exposure to radiation from a solar simulator, a value lower than that observed for the same system using PMMA as a host matrix, for example, suggesting that castor oil is more suitable to provide solar concentrator films with higher photostability.

2 – Certificados de menção honrosa obtidos em congressos e reuniões científicas:



Sociedade Brasileira de Química

**45ª REUNIÃO ANUAL
DA
SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA**

Maceió - AL, 31 de maio a 3 de junho de 2022

C E R T I F I C A D O

Atestamos que o trabalho **INO140 - Influence of different β -diketone ancillary ligands on the luminescence of $[\text{Eu}(\beta\text{-dkt})_3(\text{AIP})]$ type complexes**, de autoria de *Rodolpho A. N. Silva (IQAr-Unesp)*, *Marian R. Davolos (IQAr-Unesp)*, *Sergio A. M. Lima (UNESP- Presidente Prudente)*, *Ana M. Pires (UNESP-Presidente Prudente)*, foi eleito como um dos melhores painéis apresentados na Seção de QUÍMICA INORGÂNICA, realizada durante a **45ª REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA**, em Maceió – AL.

Fernando de Carvalho da Silva
Presidente da Comissão Organizadora
45ª RASBQ

3 – Palestras e seminários apresentados:





UNIVERSITÀ DEL PIEMONTE ORIENTALE
DISSTE

Dipartimento per lo Sviluppo Sostenibile
e la Transizione Ecologica
Piazza S. Eusebio 5 – Vercelli

Vercelli, January 24th, 2024.

To Dr. Rodolpho Alessandro Nesta Silva
São Paulo State University
Institute of Chemistry – Araraquara -
UNESP, Brazil
alessandro.nesta@unesp.br

Dear Dr. Rodolpho Alessandro Nesta Silva,

It is an honor to invite you to be a *Short-term Visiting PhD Student* at Università del Piemonte Orientale (UPO) – Dipartimento per lo Sviluppo sostenibile e la Transizione Ecologica (DISSTE), from January 29th to 31st, 2024, in collaboration with Professor Fulvia Artizzu.

This appointment regards:

- Speaker to seminar: "*How can luminescence overcome the modern problems?*", open to all interested students and teachers.
- Study and research activities with Professor Fulvia Artizzu.

We kindly inform you that this opportunity is offered purely on an honorary basis, and no financial compensation will be provided for your participation.

Please indicate your acceptance of this appointment by signing below and by returning this letter to the DISSTE Secretariat.

Signature of acceptance

Dr. Rodolpho Alessandro Nesta Silva

Date 25/01/2024.

We remind you that the University requires you to observe the University's Code of ethics and professional conduct and to fulfill the obligations established by current legislation on transparency.

(<https://www.uniupo.it/it/ateneo/regole-trasparenza-sindacati/informativa/codice-etico-e-di-comportamento>)

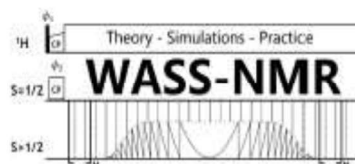
Kind regards,



Firmato digitalmente da Roberta Lombardi
Data: 26.01.2024 21:00:54 CET
Organizzazione: UNIVERSITA' DEGLI
STUDI DEL PIEMONTE
ORIENTALE 6/01943990027

THE DIRECTOR OF DEPARTMENT DISSTE
(Prof.ssa Roberta Lombardi)
(Digital signature - D.Lgs. n. 82/2005 e ss.mm.ii)

4 – Participação em cursos de curta duração:



WORKSHOP ON ADVANCED SOLID-STATE NMR - 2023

INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS - UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
JUNE 5TH - 8TH 2023, SÃO CARLOS-SP, BRAZIL

This certificate is awarded to **RODOLPHO ALESSANDRO NESTA SILVA**, for his/her participation in the Workshop on Advanced Solid-State NMR - 2023 held on June 5th-8th, in a 28-hours program of activities.

M. de Oliveira Jr.
Prof. Dr. Marcos de Oliveira Jr.
Workshop Coordinator
São Carlos, June 8th 2023

5 – Artigos publicados em periódicos científicos:

Results in Chemistry 3 (2021) 100221



Contents lists available at ScienceDirect

Results in Chemistry

journal homepage: www.sciencedirect.com/journal/results-in-chemistry

New crown-ether Dibenzo-18-crown-4 ligand via sequential one-pot reaction

Rodolpho Alessandro Nesta Silva^a, Sergio Antonio Marques Lima^b, Pedro Ivo da Silva Maia^c, Marian Rosaly Davolos^a, Ana Maria Pires^{a,b,*}^a Department of Analytical, Physical-Chemical and Inorganic Chemistry, Institute of Chemistry - São Paulo State University (Unesp), Araraquara, SP 14800-900, Brazil^b Department of Chemistry and Biochemistry, School of Technology and Sciences - São Paulo State University (Unesp), Presidente Prudente, SP 19060-900, Brazil^c Department of Chemistry, Federal University of Triângulo Mineiro, 38025-440 Uberaba, MG, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:
Catechol
One-pot
Etherification
Green-reactions

ABSTRACT

A friendly synthetic route for a new crown-ether was developed in this short communication. The method in question was able to produce the desirable product in high yields (up to 80%), even after some purification steps. The crown-ether, named DB18C4 (Dibenzo-18-crown-4) was fully characterized by different spectroscopic and spectrometric methods. Also, the molecule structure was confirmed via SCXRD, showing Pnma Space Group, same as other similar crown-ethers.

This paper introduces a high yield synthetic route to produce a novel crown-ether (DB18C4) using a tandem one-pot method. The isolated product (80% yield) was fully characterized and results corroborate with the initially desired structure as the major reaction product.

Lanthanide complexes containing crown-ethers and cryptands as ligands have been synthesized since the second part of the 20th century and used to produce luminescent materials with high performance from infrared to visible light [1–5]. The main reason to use crown-ether ligands is their ability to avoid water molecules in the coordination sphere of such complexes, which have a strong luminescence quenching effect [6]. Therefore, the search for new efficient luminescent lanthanide complexes stimulates the design of suitable crown-ether ligands to be used in the coordination chemistry of f-block ions. Since the discovery of crown-ethers in the early 1960s by C. J. Pedersen [7], the original synthetic route has been modified to improve the reaction yield, to reduce the number of steps, and to create different types of crowns [8]. One of these pathways, the so-called one-pot synthetic route type, is based on adding all reactants at the same time in the reactional medium. In the present study, the sequential one-pot reaction was used. This method is advantageous because it reduces the number of steps required to reach the desired product, and minimizes the use of solvents in the reactional and purification stages, what turns this reaction method greener [9]. The synthetic route introduced here was adapted from Williamson Ether Synthesis, classified as a typical S_N2 reaction [10]. The

designed compound was denominated DB18C4 (Scheme 1), i.e., “DB” because of its two benzene rings, “18” due to its eighteen atoms in the crown region and “4” because of its four coordinating oxygen atoms. Both, the synthesis and characterizations are detailed below.

Initially, the reaction solvent dimethyl sulfoxide (DMSO) was degassed using N₂ for 20 min. Then, a stoichiometric ratio 4/2 (sodium hydroxide/catechol) was poured into the DMSO solvent and the system was heated to 50 °C. As a result of the deprotonation of catechol, the color of the solution turned from light orange to red. Finally, 1,5-dibromopentane was added to the system in the same molar ratio of catechol, resulting in a new color change, from red to brownish green. The temperature of the solution was increased up to 120 °C under stirring and N₂ atmosphere for 22 h. TLC (Thin-layer chromatography) was used during the reaction to establish the reaction time. After 22 h, the reaction mixture was poured into distilled water, resulting in a pale-green mixture [11,12]. The mixture was neutralized with HCl 6 mol·L⁻¹ and extracted 3 times with 25 mL of chloroform. The organic phase was dried with MgSO₄, filtered, and the chloroform was evaporated using reduced pressure [11]. The obtained solid product was washed with ethyl acetate and recrystallized using chloroform/ethyl acetate in 1/1 proportion, yielding 80% of colorless well-formed needle crystals. Scheme 1, below, shows the synthetic route used in this study and the suggested reaction mechanism. Figure S1, can be found in the Electronic Supplementary Information (ESI).

* Corresponding author at: Department of Chemistry and Biochemistry, School of Technology and Sciences - São Paulo State University (Unesp), Presidente Prudente, SP 19060-900, Brazil.

E-mail address: ana.maria@unesp.br (A. Maria Pires).

<https://doi.org/10.1016/j.rechem.2021.100221>

Received 23 July 2021; Accepted 14 October 2021

Available online 21 October 2021

2211-7156/© 2021 The Author(s).

Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license

(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>)



Full Length Article

[Eu(tta)₃(Phen-derived)] complexes: Theoretical and empirical approaches enlightening their photophysical behaviorRodolpho A.N. Silva^a, Jean D.C. Menezes^a, Gyovanna C. Marineli^a, Marco A. Cebim^a, Marian R. Davolos^a, Sergio A.M. Lima^{a,b,c}, Ana M. Pires^{a,b,c,*}^a São Paulo State University (Unesp), Institute of Chemistry, Araraquara, SP, 14800-900, Brazil^b São Paulo State University (Unesp), School of Technology and Sciences, Presidente Prudente, SP, 19060-900, Brazil^c São Paulo State University (Unesp), Institute of Biosciences, Humanities and Exact Sciences, São José do Rio Preto, SP, 15054-000, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

Optical spectroscopy
Luminescent materials
Molecular systems

ABSTRACT

Motivated by the high demand for efficient luminescent systems, whether new or little explored, a series of complexes based on the Eu³⁺ ion, coordinated with the β-diketone 4,4,4-trifluoro-1-(thiophen-2-yl)butane-1,3-dione, and several 1,10-phenanthroline derivatives (PIB, PIB-4CH₃, and PIN-2OH), were synthesized, characterized, and had their optical properties evaluated using PLS. The complex containing the PIB ligand, although already reported in the literature, had its photophysical properties explored in depth and compared with those of the other complexes introduced here. The complexes containing the ligands PIB and PIB-4CH₃ exhibited the highest intrinsic quantum yield values, 38.7% and 41.8%, respectively; the one containing the ligand PIN-2OH the lowest value, 16.6%, and the precursor complex [Eu(tta)₃(H₂O)₃] an intermediate value of 28.1%. Computational calculations suggest that in the complexes containing the ligands PIB and PIB-4CH₃ there is no significant back-transfer, justifying their higher values of quantum yield. However, when the PIN-2OH ligand is used, back-transfer occurs strongly between the T₁ and ⁵D₃ states, decreasing its performance in relation to the others. Therefore, the choice of the PIB ligand was appropriate to increase the emission efficiency of the complex, and among the new ligands introduced, PIB-4CH₃ was the most promising for applications involving luminescent emitters.

1. Introduction

In recent decades, the search for more efficient light-emitting compounds has substantially grown, driven by the world's increasing energy needs, and environmental cause [1,2]. This pursuit has led to the development of various materials specifically designed to combine high radiation absorption with intense light emission [1,3,4]. Among the numerous classes of compounds, complexes based on lanthanide ions stand out due to their capability to emit light with high intensity across the entire visible spectrum [5], including potential emissions in the ultraviolet and infrared ranges [6,7]. The tunability of luminescence in these compounds is achieved through excitations at specific wavelengths that result in characteristic emissions of the lanthanide ions present [8]. Generally, these emissions occur through transitions involving *f*-type orbitals, which are relatively protected from interaction with ligands by the orbitals most external to them [9]. Consequently, the

unfolding of *f* orbitals is minimally affected by the coordination of organic molecules, resulting in emissions that primarily vary based on the intrinsic characteristics of each lanthanide ion [9].

Among these types of ions that exhibit notable characteristics, Eu³⁺ stands out as an emitter in the red region [10–12], whose dominant wavelength varies depending on the symmetry of the surrounding environment. Other examples include Tb³⁺ (green emitter) [13], Tm³⁺ (blue emitter) [14], Sm³⁺ (orange emitter) [5], and more. In the case of compounds based on Eu³⁺ ions, β-diketonate ligands are widely applied due to their generally high molar absorptivities and excited state energies which are suitable for efficiently transferring energy to the lanthanide ion, a phenomenon known as the antenna effect [15,16]. However, it is crucial to remove coordinated water molecules, as they can significantly quench luminescence through non-radiative energy loss processes, such as vibrations of O–H groups [17]. In this way, ligands are employed to avoid these potential quenchers.

* Corresponding author. São Paulo State University (Unesp), School of Technology and Sciences, R. Roberto Simonsen, 305, 19060-900, Presidente Prudente, SP, Brazil.

E-mail address: ana.maria@unesp.br (A.M. Pires).

<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2024.120563>

Received 27 December 2023; Received in revised form 4 March 2024; Accepted 12 March 2024

Available online 13 March 2024

0022-2313/© 2024 Elsevier B.V. All rights reserved.