

# RESSALVA

Atendendo solicitação do autor, o texto completo desta dissertação será disponibilizado somente a partir de 04/04/2024.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”  
Câmpus de São José do Rio Preto

Renan Caike Silva

**Propriedades fotofísicas de complexos heterolépticos  
de Ir(III) e heterobimetálico Ir(III) – Eu(III) emissores  
no *deep-red* para aplicação em concentradores solares  
luminescentes**

São José do Rio Preto  
2022

Renan Caike Silva

**Propriedades fotofísicas de complexos heterolépticos  
de Ir(III) e heterobimetálico Ir(III) – Eu(III) emissores  
no *deep-red* para aplicação em concentradores solares  
luminescentes**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Câmpus de São José do Rio Preto.

Financiadora: CAPES – Proc. 88887.484955/2020-00

Orientadora: Profa. Dra. Ana Maria Pires

Coorientador: Prof. Dr. Sergio Antonio Marques de Lima

São José do Rio Preto  
2022

S586p Silva, Renan Caíke  
Propriedades fotofísicas de complexos heterolépticos de Ir(III) e heterobimetálico  
Ir(III) – Eu(III) emissores no deep red para aplicação em concentradores solares  
luminescentes / Renan Caíke Silva. -- São José do Rio Preto, 2022  
162 f. : il., tabs., fotos  
  
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de  
Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto  
Orientadora: Ana Maria Pires  
Coorientador: Sergio Antonio Marques de Lima  
  
1. Irídio(III). 2. Lantanídeos(III). 3. Acoplamento Spin-Orbital (SOC). 4. Estado  
Híbrido 3LC-1,3MLCT. 5. Filmes de PMMA. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Biociências Letras e Ciências  
Exatas, São José do Rio Preto. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

Renan Caike Silva

**Propriedades fotofísicas de complexos heterolépticos  
de Ir(III) e heterobimetálico Ir(III) – Eu(III) emissores  
no *deep-red* para aplicação em concentradores solares  
luminescentes**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Câmpus de São José do Rio Preto.

Financiadora: CAPES – Proc. 88887.484955/2020-00

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Sergio Antonio Marques de Lima  
UNESP – Câmpus de Presidente Prudente  
Coorientador

Profa. Dra. Andrea Simone Stucchi de Camargo Alvarez Bernardez  
USP – Universidade de São Paulo Câmpus de São Carlos

Prof. Dr. Valdemiro Pereira de Carvalho Junior  
UNESP – Câmpus de Presidente Prudente

Presidente Prudente  
04 de Abril de 2022

*À minha família e amigos queridos.*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente quero agradecer a toda a minha família, meu pai, minha mãe, meu irmão, meus avós, pessoas que me dão todo o suporte mesmo estando distante. Colocando toda a confiança em mim e acreditando no meu potencial.

Meus sinceros agradecimentos aos orientadores o Prof. Dr. Sergio Antonio Marques de Lima e Profa. Dra. Ana Maria Pires por toda orientação durante o mestrado. Especialmente ao Prof. Sergio pelos ensinamentos e discussões tão enriquecedores, pela paciência, conversas e amizade sincera.

Agradeço a todos os professores da FCT–UNESP que passaram durante o percurso desde a graduação até a pós-graduação, tão importantes na minha formação e que reconheço muito.

Aos companheiros de LLuMeS, Airton, Alessandra, Alessandro, Ariane, Augusto, Camila, Felipe, João, Leonardo, Maria Eduarda, Rodolpho e Vytor por todos os bons momentos e por toda ajuda no laboratório, desde a IC até o mestrado. Especialmente ao doutorando Felipe da Silva Manrique Canisares por toda ajuda durante o trabalho, principalmente no início do projeto. E ao mestrando Leonardo Figueiredo Saraiva por toda colaboração na obtenção dos cálculos teóricos.

Agradeço à Profa. Dra. Andréa Stucchi de Camargo do Instituto de Física da USP de São Carlos, responsável pelo LEMAF. Especialmente ao doutorando Walter José Faria pela paciência e ajuda na obtenção dos espectros de fotoluminescência, tempos de vida e rendimentos quânticos tão importantes para este trabalho.

Ao Prof. Dr. Valdemiro Pereira de Carvalho Junior e Profa. Dra. Beatriz Eleutério Góí da FCT–UNESP, Presidente Prudente, responsáveis pelo LACOM. Especialmente a doutoranda Thais Regina Cruz pela ajuda na obtenção das medidas de FTIR e Voltametria Cíclica.

Ao Prof. Dr. Eduardo Rene Perez Gonzalez da FCT–UNESP, Presidente Prudente, responsável pelo Laboratório de Química Orgânica Fina. Especialmente ao aluno de doutorado Eduardo Zampieri pelas medidas de Ressonância Magnética Nuclear.

Ao Prof. Dr. Aldo Eloizo Job da FCT–UNESP, Presidente Prudente, responsável pelo Laboratório de Borracha por todo o suporte de equipamentos e laboratórios no Núcleo Morumbi da FCT–UNESP.

Aos Profs. Drs. Andréa Stucchi de Camargo e Valdemiro Pereira de Carvalho Junior pela participação e contribuição como banca examinadora no exame de qualificação.

Ao programa de Pós-graduação em Química do IBILCE–UNESP.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES), à qual agradeço imensamente pela bolsa concedida.



## RESUMO

A Energia solar é uma das fontes de energia renováveis que mais se destaca devido à sua disponibilidade em função do intenso fluxo de irradiância solar sobre a Terra. Sua conversão em eletricidade é feita por dispositivos fotovoltaicos (PV), sendo a célula mais utilizada a de silício cristalino (PV c-Si), com energia do *band gap* de 1,12 eV (1107 nm), ou seja, apresenta maior Eficiência Quântica Externa (EQE) na região do infravermelho próximo (NIR). No entanto, a PV c-Si tem conversão máxima de energia teórica (PCE) de apenas 32% do espectro solar AM1.5G. Esse problema pode ser minimizado com o incremento de um dispositivo acoplado à célula capaz de absorver a radiação solar indente e converter essa energia por *down-shifting* para região espectral ótima da célula PV, os chamados Concentradores Solares Luminescentes (LSCs). Neste trabalho foram investigadas as propriedades fotofísicas do estado emissor híbrido  $^3\text{LC}^{-1,3}\text{MLCT}$  de duas novas séries de complexos heteroléticos luminescentes de Ir(III):  $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2\text{bqdc}]$ ,  $\text{C}^{\wedge}\text{N} = \text{ppy}, \text{phq} \text{ e } \text{bzq}$ ; e  $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2\text{tptz}]$ ,  $\text{C}^{\wedge}\text{N} = \text{ppy}, \text{phq} \text{ e } \text{btpy}$ , que foram sintetizados e caracterizados. Por meio das técnicas espectroscópicas de IV-FTIR, Espectrometria de Massas MALDI-TOF e  $^1\text{H}$ -RMN foram elucidadas as estruturas dos complexos. Estudos fotofísicos indicam intensas bandas de absorção (225-600 nm) e excitação (250-600 nm), resultados de processos eletrônicos eficientes das transições singletos e tripletos LC e MLCT. Por meio do estudo fotoluminescente foi possível relatar complexos de Ir(III) com emissões alargadas no *deep-red*, bons rendimentos quânticos ( $\Phi$ ) e longos tempos de vida ( $\tau$ ) de decaimento do estado excitado. Os resultados experimentais e cálculos teóricos por TD-DFT sugerem que a série  $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2\text{bqdc}]$  exibe um nível emissor com maior contribuição  $^3\text{MLCT}$ , já para a série do  $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2\text{tptz}]$  o nível emissor com maior contribuição é o  $^3\text{LC}$ . Também foram estudados os processos de transferência de energia via intercomplexos  $^3\text{LC}^{-1,3}\text{MLCT}_{\text{Ir(III)}} \rightarrow ^5\text{D}_0_{\text{Eu(III)}}$  de um novo complexo heterobimetálico Ir(pb)-Eu(III), por meio do decaimento do estado excitado, investigou-se a influência do acoplamento spin-orbital (SOC), perturbado pelo Eu(III), no nível emissor  $^3\text{LC}^{-1,3}\text{MLCT}$  da componente do Ir(III). Este complexo teve sua estequiometria sugerida por Análise Elementar e pelos estudos fotofísicos propomos a coordenação do Eu(III) no sítio do carboxilato. Por meio dos estudos de fotoluminescência verificou-se dois processos de emissão: o primeiro proveniente do nível  $^3\text{LC}^{-1,3}\text{MLCT}$  do Ir(III) e o segundo do nível  $^5\text{D}_0$  do Eu(III). A emissão proveniente do Eu(III) não se dá via efeito antena do nível emissor híbrido da componente de Ir(III) para o Eu(III), mas via tripleto do ligante em ponte bqdc. As propriedades fotofísicas dos complexos heteroléticos de Ir(III) foram

testadas quando dispersos em filmes de PMMA variando-se a concentração em 0,10%; 0,25%; 0,50%; 0,75% e 1,0% (m/m). Filmes homogêneos de PMMA:Ir(III) foram obtidos com excelentes propriedades fotofísicas como fortes absorções no UV-Vis, ampla região de excitação no UV-Vis, altos rendimentos quânticos, e emissões alargadas no *deep-red* (550–800 nm). Assim, concluímos que os filmes PMMA:Ir(III) apresentaram interessantes propriedades para a aplicação como um Concentrador Solar Luminescente.

**Palavras-chave:** Irídio(III). Lantanídeos(III). Acoplamento Spin-Orbital (SOC). Estado Híbrido  $^3\text{LC}^{-1,3}\text{MLCT}$ . Filmes de PMMA. Células Fotovoltaicas (PV).

## ABSTRACT

The use of Solar Energy is, among all renewable energy sources, the most desired for its abundant availability due to the intense flux of solar irradiance on Earth. Its conversion into electricity happens in photovoltaic devices (PV), and crystalline silicon (PV c-Si) is the most used semiconductor for this purpose, with energy band gap of 1.12 eV (1107 nm), i.e. higher External Quantum Efficiency (EQE) is observed in the near infrared region (NIR). Nonetheless, it is predicted that the c-Si PV has a maximum energy conversion (PCE) of only 32 % of the AM1.5G solar spectrum. This drawback can be minimized by using a coupled device to the solar cell, which is capable of absorb the incident radiation and via down-shifting process, convert it into the optimal spectral range of the PV, the so-called Luminescent Solar Concentrators (LSCs). In this work, we investigated the photophysical properties of the hybrid emitting level  $^3\text{LC}^{-1,3}\text{MLCT}$  of two novel series of luminescent heteroleptic Ir(III) complexes:  $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2\text{bqdc}]$ ,  $\text{C}^{\wedge}\text{N} = \text{ppy}$ ,  $\text{phq}$ , and  $\text{bzq}$ ; and  $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2\text{tptz}]$ ,  $\text{C}^{\wedge}\text{N} = \text{ppy}$ ,  $\text{phq}$ , and  $\text{btpy}$ , that were synthesized and characterized. Structural elucidation was performed by spectroscopy techniques IV-FTIR, MALDI-TOF spectrometry, and  $^1\text{H-NMR}$ . Photophysical studies indicated intense absorption (225-600 nm) and excitation (250-600 nm) bands, which is a result of highly efficient electronic processes associated to singlet and triplet LC and MLCT transitions. Based on photoluminescence studies, it is possible to report here Ir(III) complexes with wide emission bands in the deep-red region, with good quantum yields ( $\Phi$ ), and high excited state lifetime values ( $\tau$ ). Experimental and TD-DFT theoretical results suggest that the  $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2\text{bqdc}]$  series exhibits a higher contribution of the  $^3\text{MLCT}$  state in the emitting level, while the  $^3\text{LC}$  state is the major contributor for the  $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2\text{tptz}]$  series. Additionally, the  $^3\text{LC}^{-1,3}\text{MLCT}_{\text{Ir(III)}} \rightarrow ^5\text{D}_{0\text{Eu(III)}}$  intercomplex energy transfer process was studied for a novel Ir(pb)-Eu(III) heterobimetallic complex, and through excited state decay rates it was investigated the influence of the spin-orbital coupling (SOC) disturbed by the Eu(III) in the  $^3\text{LC}^{-1,3}\text{MLCT}$  emitting level of the Ir(III) component. This complex had its stoichiometry suggested by Elemental Analyses, and by photophysical studies it was inferred the coordination of Eu(III) via carboxylate group. By photoluminescence studies, it was verified two emitting processes: the first from the  $^3\text{LC}^{-1,3}\text{MLCT}$  level of the Ir(III) component, and the second from the  $^5\text{D}_0$  of the Eu(III) component. The Eu(III) emission can not be associated to the antenna effect via hybrid emitting level the Ir(III) component, but it is attributed to the direct excitation via the bridge ligand, bqdc. Yet, the photophysical properties of the heteroleptic Ir(III) complexes were tested when they were

dispersed in PMMA films, and varying the concentration in mass at 0.10%; 0.25%; 0.50%; 0.75%, and 1.0% (m/m). Homogeneous PMMA:Ir(III) films were obtained with excellent photophysical properties, for example, high UV-Vis absorptions, a wide excitation range from UV to visible, high quantum yields, and wide deep-red emission (550-800 nm). Therefore, we conclude that these PMMA:Ir(III) films gather interesting optical properties to be applied as Luminescent Solar Concentrators.

**Keywords:** Iridium(III). Lanthanides(III). Spin-Orbital Coupling (SOC). Hybrid State  $^3\text{LC-}^{1,3}\text{MLCT}$ . PMMA Films. Photovoltaic Cells (PV).

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** Espectros de emissão dos complexos heterobimetálicos  $[\text{Eu}((\mu\text{-bpdc})\text{Ir}(\text{ppz})_2)_x]$  (a) e  $[\text{Eu}((\mu\text{-bpdc})\text{Ir}(\text{ppz})_2)_x]$  (b) comparado aos respectivos complexos heteroléticos de Ir(III). ..... 28
- Figura 2:** Espectro de irradiância solar (AM0 linha vermelha, AM1.5G área colorida) e em destaque o mapa de Irradiância Global Horizontal (GHI: Global Horizontal Irradiance). ..... 31
- Figura 3:** Espectro solar AM1.5 G (linha preta) e espectros de absorção de semicondutores aplicados em células fotovoltaicas GaAs (linha laranja); c-Si (linha azul); Ge (linha vermelha). Áreas sobrepostas referentes à fração disponível para os processos de down-conversion (DC) e/ou down-shifting, área verde; e up-conversion (UC), área amarela. .... 33
- Figura 4:** Diagrama de banda de uma junção p-n. Processos de perda em uma célula solar: 1) perda por termalização; 2) transmissão no IV; 3) perdas de recombinação, 4) perdas de junção e 5) perdas de tensão de contato. .... 33
- Figura 5:** Esquema representando o funcionamento de uma célula PV acoplada a dois concentradores solares luminescentes com Quantum Dots (QDs). LSC-1: QDs  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}/\text{ZnS}$  dopado com Mn(II) (emissão área laranja) e  $\text{CuInSe}_2/\text{ZnS}$  (emissão área no deep-red). .... 35
- Figura 6:** Aproveitamento da radiação solar em janelas prediais com o uso de LSCs acoplados em células fotovoltaicas, (a). Janelas coloridas do centro de convenções Palais des Congress, (b). .... 36
- Figura 7:** Curva típica do EQE da célula industrial de silício (triângulo verde) e curva ideal (esfera vermelha). .... 38
- Figura 8:** Transições possíveis em complexos heteroléticos de Ir(III). .... 39
- Figura 9:** Diagrama simplificado de Jablonski representando a mistura de estados excitados de transferência de carga em complexos de Ir(III) para formação de um estado híbrido de maior caráter tripleto  $^3\text{LC} \rightarrow ^3\text{MLCT}$ . Em destaque as possíveis transições singletos e tripletos nos orbitais dos ligantes ( $\text{C}^{\wedge}\text{N}$ ,  $\text{L}^{\wedge}\text{X}$ ) e do metal. .... 43
- Figura 10:** Espectros de fotoluminescência dos complexos fac-Ir(ppy)<sub>3</sub>, (ppy)Pt(acac) e fac-Ir(ppz)<sub>3</sub> em 77 K (linha sólida) e 298K (linha tracejada) para determinar o caráter  $^3\text{LC}$  e  $^3\text{MLCT}$ . .... 44

<b>Figura 11:</b> Representação simplificada do Diagrama de Jablonski em complexos heterobimetálicos Ir(III) – Ln(III). Estados excitados singletos e tripletos LC-MLCT de complexos de Ir(III) e representação dos níveis excitados dos íons Ln(III). Em destaque (barra vermelha) níveis excitados influenciados pelo acoplamento spin-orbital (SOC) do Ir(III) e dos Ln(III). .....	47
<b>Figura 12:</b> Diagrama de energia parcial da configuração Eu(III) 4f <sup>6</sup> representando a repulsão intereletrônica (termos), acoplamento spin-orbital (níveis) e efeitos de campo cristalino (subníveis). Na seta vermelha indicando a transição do estado excitado <sup>5</sup> D <sub>0</sub> para os estados fundamentais <sup>7</sup> F <sub>J</sub> . Espectro de emissão do complexo [Eu <sub>2</sub> (bqdc) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>10</sub> ], com todas as transições do Eu(III). .....	48
<b>Figura 13:</b> Série de complexos heteroléticos de Ir(III). .....	55
<b>Figura 14:</b> Esquema da síntese dos dímeros precursores [Ir(C <sup>^</sup> N) <sub>2</sub> (μ-Cl) <sub>2</sub> Ir(C <sup>^</sup> N) <sub>2</sub> ] (C <sup>^</sup> N = ppy/phq/bzq/btpy).....	56
<b>Figura 15:</b> Esquema da síntese dos complexos heteroléticos entre os dímeros [Ir(C <sup>^</sup> N) <sub>2</sub> (μ-Cl) <sub>2</sub> Ir(C <sup>^</sup> N) <sub>2</sub> ] (C <sup>^</sup> N = ppy/phq/btpy) com o ligante em ponte tptz via coordenação pelo sítio N <sup>^</sup> N. Fotografias das soluções de complexos sob luz UV (λ <sub>máx</sub> = 350 nm).....	58
<b>Figura 16:</b> Esquema da síntese do complexo heterolético entre os dímeros [Ir(C <sup>^</sup> N) <sub>2</sub> (μ-Cl) <sub>2</sub> Ir(C <sup>^</sup> N) <sub>2</sub> ] (C <sup>^</sup> N = ppy/phq/bzq) com o ligante em ponte bqdc via coordenação pelo sítio N <sup>^</sup> N. Fotografias das soluções de complexos sob luz UV (λ <sub>máx</sub> = 350 nm). .....	59
<b>Figura 17:</b> Formação do complexo heterolético Ir(pb) conforme o tempo de reação (i). Fotografia dos complexos de Ir(III) na forma de pó (ii). Fotografia dos complexos em solução DMSO 1,0x10 <sup>-4</sup> mol.L <sup>-1</sup> sob luz branca (iii).....	60
<b>Figura 18:</b> Espectros vibracionais na região no infravermelho 4000 – 400 cm <sup>-1</sup> e espectro ampliado na região de 1800 – 400 cm <sup>-1</sup> do complexo Ir(pt) e seus respectivos ligantes precursores e dímero.....	63
<b>Figura 19:</b> Espectros vibracionais na região no infravermelho 4000 – 400 cm <sup>-1</sup> e espectro ampliado na região de 1800 – 400 cm <sup>-1</sup> do complexo Ir(qt) e seus respectivos ligantes precursores e dímero.....	63
<b>Figura 20:</b> Espectros vibracionais na região no infravermelho 4000 – 400 cm <sup>-1</sup> e espectro ampliado na região de 1800 – 400 cm <sup>-1</sup> do complexo Ir(bt) e seus respectivos ligantes precursores e dímero.....	64

<b>Figura 21:</b> Espectros vibracionais na região no infravermelho 4000 – 400 cm <sup>-1</sup> e espectro ampliado na região de 1800 – 400 cm <sup>-1</sup> do complexo Ir(pb) e seus respectivos ligantes precursores e dímero.....	64
<b>Figura 22:</b> Espectros vibracionais na região no infravermelho 4000 – 400 cm <sup>-1</sup> e espectro ampliado na região de 1800 – 400 cm <sup>-1</sup> do complexo Ir(qb) e seus respectivos ligantes precursores e dímero.....	65
<b>Figura 23:</b> Espectros vibracionais na região no infravermelho 4000 – 400 cm <sup>-1</sup> e espectro ampliado na região de 1800 – 400 cm <sup>-1</sup> do complexo Ir(bb) e seus respectivos ligantes precursores e dímero.....	65
<b>Figura 24:</b> Espectro de massas MALDI-TOF do complexo heteroléptico Ir(pt). ....	68
<b>Figura 25:</b> Espectro de massas MALDI-TOF do complexo heteroléptico Ir(qt). ....	68
<b>Figura 26:</b> Espectro de massas MALDI-TOF do complexo heteroléptico Ir(bt). ....	69
<b>Figura 27:</b> Espectro de massas MALDI-TOF do complexo heteroléptico K[Ir(pb)]....	70
<b>Figura 28:</b> Espectro de massas MALDI-TOF do complexo heteroléptico K[Ir(qb)]....	70
<b>Figura 29:</b> Espectro de massas MALDI-TOF do complexo heteroléptico K[Ir(bb)]....	71
<b>Figura 30:</b> Espectro de <sup>1</sup> H-RMN para Ir(pb) em DMSO-d <sub>6</sub> . (500 MHz, T = 298 K)....	73
<b>Figura 31:</b> Espectro de <sup>1</sup> H-RMN para Ir(qb) em DMSO-d <sub>6</sub> . (500 MHz, T = 298 K)...	73
<b>Figura 32:</b> Espectro de <sup>1</sup> H-RMN para Ir(bb) (K[Ir(bzq) <sub>2</sub> (bqdc)]) em DMSO-d <sub>6</sub> . (500 MHz, T = 298 K).....	74
<b>Figura 33:</b> Espectros de absorção na região do UV-Vis para o complexo Ir(pt) e ligantes precursores.....	77
<b>Figura 35:</b> Espectros de absorção na região do UV-Vis para o complexo Ir(qt) e ligantes precursores.....	77
<b>Figura 36:</b> Espectros de absorção na região do UV-Vis para o complexo Ir(bt) e ligantes precursores.....	77
<b>Figura 37:</b> Espectros de absorção na região do UV-Vis para o complexo Ir(pb) e ligantes precursores.....	77
<b>Figura 38:</b> Espectros de absorção na região do UV-Vis para o complexo Ir(qb) e ligantes precursores.....	77
<b>Figura 39:</b> Espectros de absorção na região do UV-Vis para o complexo Ir(bb) e ligantes precursores.....	77
<b>Figura 40:</b> Espectros de absorção na região do UV-Vis para a série de complexos de [Ir(C <sup>^</sup> N) <sub>2</sub> tptz] (C <sup>^</sup> N = ppy/phq/btpy) e [Ir(C <sup>^</sup> N) <sub>2</sub> bqdc] (C <sup>^</sup> N = ppy/phq/bzq). Absorções em DCM 1,0x10 <sup>-5</sup> mol·L <sup>-1</sup> . ....	78

<b>Figura 41:</b> Absortividade molar na região do UV-Vis para a série de complexos de Ir(III). Soluções em diclorometano a $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Em destaque fotografia que ilustra a forte absorção no visível dos complexos de Ir(III) em solução de DCM e na forma de pó. Esquerda para direita: Ir(pt), Ir(qt), Ir(pb), Ir(qb), Ir(bb) e Ir(bt). .....	79
<b>Figura 42:</b> Voltamogramas cíclicos para complexos de Ir(III) investigados em DMSO ( $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) com $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ ( $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) como eletrólito e ferroceno como padrão interno. A varredura completa ocorreu entre $-1,2 - 1,5 \text{ V}$ para os complexos Ir(pb) (a.1), Ir(qb) (b.1) e Ir(bb) (c.1). Destaca-se a janela entre $-1,0 - 0,4 \text{ V}$ do processo reversível $\text{Ir}^{4+}/\text{Ir}^{3+}$ para Ir(pb) (a.2), Ir(qb) (b.2) e Ir(bb) (c.2). .....	82
<b>Figura 43:</b> Determinação do band gap óptico ( $E_g$ ) através da correlação de Tauc para Ir(pb) (a), Ir(qb) (b) e Ir(bb) (c). Espectros de absorção em DMSO a $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . 83	
<b>Figura 44:</b> Geometrias otimizadas utilizando GFNn-XTB acoplado ao Orca 5.0.3 com o funcional $\omega\text{B97x-D4}$ . .....	84
<b>Figura 45:</b> Principais distribuições dos HOMOs e LUMOs da série de complexos $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2\text{bqdc}]$ calculados usando TD-DFT e $\omega\text{B97x-D3}$ como funcional. ....	89
<b>Figura 46:</b> Principais distribuições dos HOMOs e LUMOs da série de complexos $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2\text{tptz}]$ calculados usando TD-DFT e $\omega\text{B97x-D3}$ como funcional. ....	90
<b>Figura 47:</b> Band gap teórico dos complexos de Ir(III) calculado entre os orbitais HOMO e LUMO usando funcional híbrido a longa distância $\omega\text{B97x-D3}$ . .....	91
<b>Figura 48:</b> Band gap experimental dos complexos de $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2\text{bqdc}]$ determinado por voltametria cíclica e o espectro no UV-Vis. ....	92
<b>Figura 49:</b> Espectros de excitação na região de $250 \text{ nm} - 550 \text{ nm}$ para a série de complexos de Ir(III). Espectros em DMSO a $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 298 K. $\lambda_{\text{em}} = 635 \text{ nm}$ , Fenda $2,0 \text{ nm}$ e Filtro $430 \text{ nm}$ . Espectros em função da intensidade (a) e normalizados (b). ...	93
<b>Figura 50:</b> Espectros de emissão na região de $500 \text{ nm} - 850 \text{ nm}$ para a série de complexos de Ir(III). Espectros em DMSO a $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 298 K. $\lambda_{\text{ex}} = 370 \text{ nm}$ , Fenda $2,0 \text{ nm}$ e Filtro $430 \text{ nm}$ . Espectros em função da intensidade (a) e normalizados (b). .....	95
<b>Figura 51:</b> Diagrama de cor (CIE 1931) dos complexos de Ir(III). .....	95
<b>Figura 52:</b> Fotografia dos complexos sob luz UV ( $\lambda_{\text{máx}} = 350 \text{ nm}$ ) em solução de DMSO $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . .....	96
<b>Figura 53:</b> Curvas de decaimento monoexponencial do estado emissor para os complexos da série de complexo $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2\text{bqdc}]$ e respectivos pontos residuais. ....	98



<b>Figura 54:</b> Curvas de decaimento monoexponencial do estado emissor para os complexos da série de complexo $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2\text{tptz}]$ e respectivos pontos residuais. ....	99
<b>Figura 55:</b> Esquema da síntese one pot do complexo heterobimetálico Ir(III)- Eu(III). Fotografias da síntese sob luz branca e lâmpada UV. ....	107
<b>Figura 56:</b> Esquema da síntese complexo $[\text{Eu}_2(\text{bqdc})_3(\text{H}_2\text{O})_{10}]$ . Fotografias do pó sob luz branca e lâmpada UV. ....	107
<b>Figura 57:</b> Espectros vibracionais na região no infravermelho $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ (a) e espectro ampliado na região de $1800 - 400 \text{ cm}^{-1}$ (b) do complexo heterobimetálico Ir(pb)-Eu(III) e respectivos precursores. ....	109
<b>Figura 58:</b> Espectro de absorção na região do UV-Vis para o complexo heterobimetálico $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-bqdc})\text{Eu}(\text{Cl})_3(\text{H}_2\text{O})_4]$ e respectivos complexos precursores de Ir(III) e de Eu(III) em solução de DMSO a $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ . Fotografias dos complexos $[\text{Eu}_2(\text{bqdc})_3(\text{H}_2\text{O})_{10}]$ , Ir(pb) e $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-bqdc})\text{Eu}(\text{Cl})_3(\text{H}_2\text{O})_4]$ sob lâmpada UV ( $\lambda_{\text{max}} = 350 \text{ nm}$ ).....	111
<b>Figura 59:</b> Espectros de excitação (a) e de emissão (b) obtidos em solução de DMSO $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ a 298 K do complexo heterobimetálico Ir(pb)-Eu(III). As excitações monitoradas em $\lambda_{\text{em}} = 615$ e $635 \text{ nm}$ e as emissões em $\lambda_{\text{ex}} = 248, 370$ e $410 \text{ nm}$ . Fenda = 2 nm. ....	112
<b>Figura 60:</b> Excitações monitoradas dos complexos Ir(pb) $\lambda_{\text{em}} = 635 \text{ nm}$ e $[\text{Eu}_2(\text{bqdc})_3(\text{H}_2\text{O})_{10}] \lambda_{\text{em}} = 615 \text{ nm}$ . Solução de DMSO $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ a 298 K. Fenda = 2 nm. ....	112
<b>Figura 61:</b> Comparação entre os espectros de emissão do complexo heterobimetálico Ir(pb)-Eu(III) e Ir(pb). Solução de DMSO $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ a 298 K. Fenda = 2 nm....	113
<b>Figura 62:</b> Espectro de emissão resolvido no tempo, obtidos a 298 K com atraso na detecção de 0,1 ms para o complexo heterobimetálico Ir(pb)-Eu(III). $\lambda_{\text{exc}}=370 \text{ nm}$ , fenda = 2 nm.....	114
<b>Figura 63:</b> Espectro de excitação e de emissão obtidos em solução de DMSO $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ a 298 K do complexo mimético $[\text{Eu}_2(\text{bqdc})_3(\text{H}_2\text{O})_{10}]$ . $\lambda_{\text{em}} = 615 \text{ nm}$ , $\lambda_{\text{ex}} = 335$ . Fenda = 2 nm. ....	114
<b>Figura 64:</b> Curva de decaimento biexponencial para obtenção do tempo de vida do complexo $[\text{Eu}_2(\text{bqdc})_3(\text{H}_2\text{O})_{10}]$ e pontos residuais. ....	115

<b>Figura 65:</b> Curva de decaimento monoexponencial para obtenção do tempo de vida do complexo heterobimetálico Ir(pb)-Eu(III) para obtenção do tempo de vida de emissão por parte do Ir(III) $\lambda_{em} = 635$ nm. Em destaque os pontos residuais. ....	115
<b>Figura 66:</b> Curva de decaimento biexponencial para obtenção do tempo de vida do complexo heterobimetálico Ir(pb)-Eu(III) para obtenção do tempo de vida de emissão por parte do Eu(III) $\lambda_{em} = 615$ nm. Em destaque os pontos residuais. ....	116
<b>Figura 67:</b> Esquema de fabricação dos filmes de PMMA variando a concentração de complexos luminescentes de Ir(III) .....	121
<b>Figura 68:</b> Fotografias dos filmes de PMMA:Ir(III) dos complexos heterolépticos sob luz branca e luz UV ( $\lambda_{em} = 350$ nm). Filmes de PMMA obtidos nas concentrações 0,10%, 0,25%, 0,50%, 0,75% e 1,0% (Esquerda para a direita).....	122
<b>Figura 69:</b> Espectros vibracionais na região no infravermelho $4000 - 400$ $cm^{-1}$ dos filmes de PMMA:Ir(pt) com variação da concentração de dopagem 0,10 - 1,0% .....	124
<b>Figura 70:</b> Espectros vibracionais na região no infravermelho $4000 - 400$ $cm^{-1}$ dos filmes de PMMA:Ir(qt) com variação da concentração de dopagem 0,10 - 1,0% .....	125
<b>Figura 71:</b> Espectros vibracionais na região no infravermelho $4000 - 400$ $cm^{-1}$ dos filmes de PMMA:Ir(bt) com variação da concentração de dopagem 0,10 - 1,0% .....	125
<b>Figura 72:</b> Espectros vibracionais na região no infravermelho $4000 - 400$ $cm^{-1}$ dos filmes de PMMA:Ir(pb) com variação da concentração de dopagem 0,10 - 1,0% .....	126
<b>Figura 73:</b> Espectros vibracionais na região no infravermelho $4000 - 400$ $cm^{-1}$ dos filmes de PMMA:Ir(qb) com variação da concentração de dopagem 0,10 - 1,0% .....	126
<b>Figura 74:</b> Espectros vibracionais na região no infravermelho $4000 - 400$ $cm^{-1}$ dos filmes de PMMA:Ir(bb) com variação da concentração de dopagem 0,10 - 1,0% .....	127
<b>Figura 75:</b> Espectros de absorção na região do UV-Vis para a série de filmes de PMMA:Ir(III) variando a concentração de dopagem 0,10 - 1,0% .....	129
<b>Figura 76:</b> Espectros de absorção na região do UV-Vis para os filmes de PMMA dopados a 0,10%; 0,25% e o filme a 0% na região de enfoque $200 - 700$ nm .....	131
<b>Figura 77:</b> Espectros de excitação e emissão dos filmes de PMMA:Ir(pt). Excitação $\lambda_{máx}$ ( $364$ nm - $372$ nm). Fenda $10$ nm. ....	132
<b>Figura 78:</b> Espectros de excitação e de emissão dos filmes de PMMA:Ir(qt). Excitação $\lambda_{máx}$ ( $348$ nm - $360$ nm). Fenda $10$ nm. Em destaque espectros normalizados com deslocamento batocrômico ( $601$ nm - $644$ nm) .....	133

<b>Figura 79:</b> Espectros de excitação e de emissão dos filmes de PMMA:Ir(pb). Excitação $\lambda_{ex}$ 372 nm. Fenda 10 nm. Em destaque espectros normalizados com deslocamento batocrômico (632 nm – 660 nm). .....	133
<b>Figura 80:</b> Espectros de excitação e de emissão dos filmes de PMMA:Ir(qb). Excitação $\lambda_{ex}$ 370 nm. Fenda 10 nm. Em destaque espectros normalizados com deslocamento batocrômico (615 nm – 650 nm). .....	134
<b>Figura 81:</b> Espectros de excitação e de emissão dos filmes de PMMA:Ir(bb). Excitação $\lambda_{m\acute{a}x}$ (370 nm – 376 nm). Fenda 10 nm. Em destaque espectros normalizados com deslocamento batocrômico (618 nm – 643 nm). .....	134
<b>Figura 82:</b> Espectros de excitação e de emissão dos filmes de PMMA:Ir(bt). Excitação $\lambda_{m\acute{a}x}$ (344 nm – 364 nm). Fenda 10 nm. Espectros normalizados com a variação da razão de intensidade entre as bandas em 601 nm e 647 nm. ....	134
<b>Figura 83:</b> Máximo de emissão dos filmes PMMA:Ir(III) em função da porcentagem de dopagem com deslocamento batocrômico. Em destaque a razão entre os máximos de intensidade das bandas em 647 nm e 602 nm do complexo Ir(bt). .....	135
<b>Figura 84:</b> Coordenada de cor (CIE 1931) dos filmes de PMMA:Ir(III) da série com os ancilares tptz e bqdc. 0,10% ●, 0,25% ■, 0,50% ◆, 0,75% ▲, 1,0% ▼. A direita fotografia dos filmes sob luz UV ( $\lambda = 350$ nm). .....	138
<b>Figura 85:</b> Espectros de excitação dos filmes de PMMA:Ir(III):1,0% sobrepostos ao espectro de irradiância solar AM1.5G. ....	139
<b>Figura 86:</b> Espectros de emissão dos filmes PMMA:Ir(III):1,0 e o máximo do EQE da célula PV c-Si comercial. ....	139
<b>Figura 87:</b> Curvas de decaimento monoexponencial do estado emissor para o filme PMMA:Ir(pb):0,10%; PMMA:Ir(qb):0,10%; PMMA:Ir(bb):0,10% e respectivos pontos residuais. ....	140
<b>Figura 88:</b> Curvas de decaimento monoexponencial do estado emissor para o filme PMMA:Ir(pt):0,10%; PMMA:Ir(qt):0,10%; PMMA:Ir(bt):0,10% e respectivos pontos residuais. ....	141
<b>Figura 89:</b> Representação do efeito rigidocrômico no estado emissor híbrido $^3LC$ - $^{1,3}MLCT$ para o complexo Ir(bb). A coloração do estado híbrido final é uma representação das cores de cada estado $^1MLCT$ (azul), $^3LC$ (verde) e $^3MLCT$ (vermelho) na contribuição. ....	143

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Valores da constante de acoplamento spin-orbital ( $\zeta$ ) dos íons lantanídeos(III) e alguns metais de transição <i>5d</i> . .....	46
<b>Tabela 2:</b> Atribuição dos modos vibracionais dos espectros no infravermelho dos complexos de Ir(III) e seus respectivos ligantes precursores, em número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ). $\nu$ = estiramento; $\delta$ = deformação angular no plano, $\omega$ = deformação angular fora do plano. .....	66
<b>Tabela 3:</b> Atribuições no UV-Vis para os complexos heterolépticos de Ir(III). $\lambda(\text{nm})$ ( $\epsilon/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). .....	80
<b>Tabela 4:</b> Propriedades eletroquímicas e energias calculadas dos orbitais de fronteira do Ir(III). .....	84
<b>Tabela 5:</b> Atribuição das principais transições, energia e força do oscilador para a transição correspondente calculada por TD-DFT com funcional híbrido $\omega\text{B97x-D3}$ ....	85
<b>Tabela 6:</b> Composição de multiplicidade de cada estado listado usando funcional híbrido a longa distância $\omega\text{B97x-D3}$ . .....	87
<b>Tabela 7:</b> Contribuição do metal e de cada ligante para a composição dos orbitais moleculares em destaque para a série $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2\text{bqdc}]$ . .....	88
<b>Tabela 8:</b> Contribuição do metal e de cada ligante para a composição dos orbitais moleculares em destaque para a série $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2\text{tptz}]$ . .....	88
<b>Tabela 9:</b> Parâmetros do estado excitado dos complexos investigados em DMSO $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ a 298 K. ....	96
<b>Tabela 10:</b> Cálculos das constantes teórica e experimental da taxa de decaimento radiativa ( $k_r$ ) e não radiativa ( $k_{nr}$ ); tempo de vida ( $\tau$ ) e rendimento quântico ( $\Phi$ ) para cada complexo de Ir(III). .....	102
<b>Tabela 11:</b> Atribuição dos modos vibracionais no IV do complexo heterobimetálico Ir(pb)-Eu(III) e respectivos precursores Ir(pb), Eu-bqdc, $\text{K}_2\text{bqdc}$ e tta, em número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ). .....	110
<b>Tabela 12:</b> Constantes de decaimento radiativa ( $k_r$ ) e não radiativa ( $k_{nr}$ ), tempo de vida ( $\tau/\mu\text{s}$ ) e rendimento quântico ( $\Phi$ ) para investigar a emissão por parte do Ir(III) no sistema heterobimetálico. Taxas de decaimento radiativas ( $A_{\text{rad}}$ ) e não radiativas ( $A_{\text{nrad}}$ ), parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt ( $\Omega_2$ e $\Omega_4$ ), tempo de vida ( $\tau/\text{ms}$ ), rendimento quântico absoluto ( $QLEu$ ), rendimento quântico intrínseco ( $QEuEu$ ) e eficiência de sensibilização ( $n$ ) para investigar a emissão por parte do Eu(III). Dados	

fotoluminescentes monitorando o íon Ir(III) em $\lambda_{em} = 635$ nm e Eu(III) em $\lambda_{em} = 615$ nm. .....	118
<b>Tabela 13:</b> Razão das massas para a fabricação dos filmes de PMMA variando a concentração de complexos de Ir(III). .....	121
<b>Tabela 14:</b> Principais atribuições dos modos vibracionais dos filmes de PMMA dopados com os complexos de Ir(III). .....	124
<b>Tabela 15:</b> Absorções nas diferentes transições atribuídas dos complexos de Ir(III) imobilizados nos filmes de PMMA com variação da concentração. $\lambda$ (nm) (absorbância). .....	130
<b>Tabela 16:</b> Parâmetros do estado excitado dos filmes PMMA:Ir(III) e rendimento quântico absoluto. ....	136
<b>Tabela 17:</b> Comparação entre as constantes experimentais das constantes de decaimento radiativa e não radiativa; tempo de vida e rendimento quântico para cada complexo de Ir(III) e seu respectivo filme de PMMA:Ir(III):0,10%. .....	142

## LISTA DE FIGURAS EM ANEXO

<b>Figura A 1:</b> Espectro de $^1\text{H}$ -RMN para o ligante ppy em DMSO- $d_6$ . (500 MHz, T = 298 K).....	155
<b>Figura A 2:</b> Espectro de $^1\text{H}$ -RMN para o ligante phq em DMSO- $d_6$ . (500 MHz, T = 298 K).....	155
<b>Figura A 3:</b> Espectro de $^1\text{H}$ -RMN para o ligante bzq em DMSO- $d_6$ , (500 MHz, T = 298 K).....	156
<b>Figura A 4:</b> Espectro de $^1\text{H}$ -RMN para o ligante bqdc em DMSO- $d_6$ . (500 MHz, T = 298 K).....	156

## LISTA DE TABELAS EM ANEXO

<b>Tabela B 1:</b> Elementos da matriz de acoplamento spin-órbita calculados entre tripletos (T) e singletos (S) usando o funcional $\omega$ B97x-D3 para o complexo Ir(pb). .....	157
<b>Tabela B 2:</b> Elementos da matriz de acoplamento spin-órbita calculados entre tripletos (T) e singletos (S) usando o funcional $\omega$ B97x-D3 para o complexo Ir(qb). .....	158
<b>Tabela B 3:</b> Elementos da matriz de acoplamento spin-órbita calculados entre tripletos (T) e singletos (S) usando o funcional $\omega$ B97x-D3 para o complexo Ir(qb). .....	159
<b>Tabela B 4:</b> Elementos da matriz de acoplamento spin-órbita calculados entre tripletos (T) e singletos (S) usando o funcional $\omega$ B97x-D3 para o complexo Ir(pt). .....	160
<b>Tabela B 5:</b> Elementos da matriz de acoplamento spin-órbita calculados entre tripletos (T) e singletos (S) usando o funcional $\omega$ B97x-D3 para o complexo Ir(qt). .....	161
<b>Tabela B 6:</b> Elementos da matriz de acoplamento spin-órbita calculados entre tripletos (T) e singletos (S) usando o funcional $\omega$ B97x-D3 para o complexo Ir(bt). .....	162

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIÇÕES

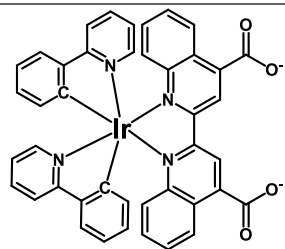
<b><sup>1</sup>LC</b>	Estado Singlete Centrado no Ligante
<b><sup>1</sup>MLCT</b>	Estado Singlete Transferência de Carga Metal-Ligante
<b><sup>3</sup>LC</b>	Estado Tripleto Centrado no Ligante
<b><sup>3</sup>LC-<sup>1,3</sup>MLCT</b>	Estado Híbrido Singlete e Tripleto de Transferência de Carga Metal-Ligante e Centro no Ligante
<b><sup>3</sup>MLCT</b>	Estado Tripleto Transferência de Carga Metal-Ligante
<b>AM1.5G</b>	Massa-Ar 1.5 Global
<b>bqdc</b>	Tri-hidrato de 2,2'-biquinolina-4,4'-dicarboxilato dipotássico
<b>btpy</b>	2-benzo[b]tiofen-2-ilpiridina
<b>Bzq</b>	Benzo[h]quinolina
<b>C<sup>^</sup>N</b>	Modo de Coordenação pelo Carbono e Nitrogênio
<b>CIS</b>	Cruzamento Intersistema
<b>c-Si</b>	Silício Cristalino
<b>DCM</b>	Diclorometano
<b><i>Deep-red</i></b>	Vermelho profundo
<b>DMSO</b>	Dimetilsulfóxido
<b>EQE</b>	Eficiência Quântica Externa (do inglês <i>External Quantum Efficiency</i> )
<b>HOMO</b>	Orbital Molecular Ocupado de Maior Energia (do inglês: Highest Occupied Molecular Orbital)
<b>Ir(III)</b>	Íon irídio(III)
<b>LC</b>	Centrado no Ligante (do inglês <i>Ligand-Centered</i> )
<b>Ln(III)</b>	Íon lantanídeos(III)
<b>LSC</b>	Concentrador Solar Luminescente (do inglês <i>Luminescent Solar Concentrator</i> )
<b>LUMO</b>	Orbital Molecular Desocupado de Menor Energia (do inglês Lowest Unoccupied Molecular Orbital)
<b>MLCT</b>	Transferência de Carga Metal-Ligante (do inglês: <i>Metal-to-Ligand Charge Transfer</i> )
<b>N<sup>^</sup>N</b>	Modo de Coordenação pelo Nitrogênio e Nitrogênio
<b>NIR</b>	Infravermelho próximo (do inglês <i>Near Infrared</i> )



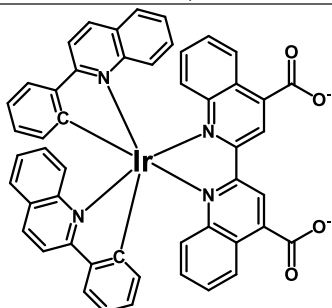
<b>PCE</b>	Eficiência de Conversão de Energia (do inglês: <i>Power Conversion Efficiency</i> )
<b>phq</b>	2-fenilquinolina
<b>PMMA</b>	Poli(metacrilato de metila)
<b>ppy</b>	2-fenilpiridina
<b>PV</b>	Fotovoltaico (do inglês <i>Photovoltaic</i> )
<b>SOC</b>	Acoplamento spin-orbital (do inglês <i>spin-orbit coupling</i> )
<b>tptz</b>	2,4,6-Tris(2-piridil)-s-triazina
<b>tta</b>	Tenoiltrifluoroacetato

## LISTA DE ESTRURAS DOS LIGANTES E COMPLEXOS

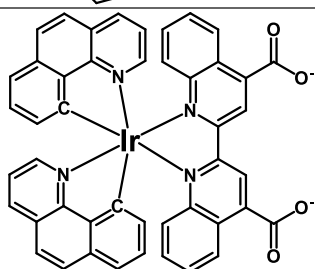
Estrutura	Abreviatura
	ppy
	phq
	bzq
	btpy
	tptz
	bqdc
	Ir(pt)
	Ir(qt)
	Ir(bt)



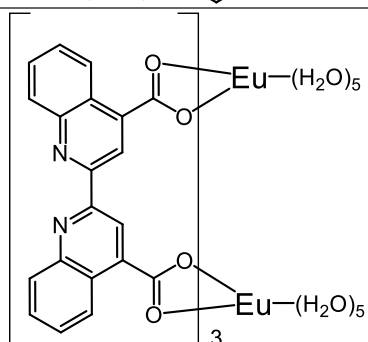
Ir(pb)



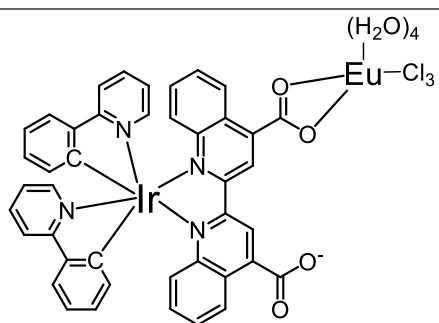
Ir(qb)



Ir(bb)



[Eu<sub>2</sub>(bqdc)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>10</sub>]



[Ir(ppy)<sub>2</sub>(μ-bqdc)Eu(Cl)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]

---

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO</b> .....	27
<b>1. MOTIVAÇÃO</b> .....	27
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	30
2.1 Concentradores Solares Luminescentes (LSCs) no Contexto Energético.....	30
2.1.1 A Energia Solar .....	30
2.1.2 Células Fotovoltaicas (PV) e Perdas Espectrais .....	32
2.1.3 Concentradores Solares Luminescentes (LSCs).....	34
2.1.4 Eficiências de Conversão ( $n_{opt}$ e PCE) .....	36
2.1.5 Eficiência Quântica Externa (EQE).....	37
2.2 Propriedades Fotofísicas dos Complexos Heterolépticos de Ir(III) e Heterobimetálicos: Ir(III) – Ln(III) .....	38
2.2.1 Fotofísica dos Complexos Heterolépticos de Irídio(III): Absorbância e Fotoluminescência .....	38
2.2.2 Mecanismo de Acoplamento Spin-Orbital (SOC: Spin-Orbit Coupling): Formação do Estado Híbrido $^3LC-^{1,3}MLCT$ .....	41
2.2.3 Transferência de Energia em Complexos Heterobimetálicos Ir(III) – Ln(III) .....	45
2.2.4 O íon Európio(III) .....	47
<b>3. OBJETIVOS</b> .....	50
3.1 Objetivo Geral .....	50
3.2 Objetivos Específicos .....	50
<b>4. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO</b> .....	51
4.1 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR) .....	51
4.2 Espectroscopia de Absorbância no Ultravioleta-Visível (UV-Vis).....	51
4.3 Espectroscopia de Fotoluminescência (EFL) .....	51
4.4 Espectrometria de Massas (MALDI-TOF).....	52
4.5 Ressonância Magnética Nuclear de $^1H$ .....	52
4.6 Voltametria Cíclica (CV).....	53
4.7 Análise Elementar .....	53
4.8 Cálculos Teóricos e <i>Softwares</i> .....	53
<b>CAPÍTULO 2 – COMPLEXOS HETEROLÉPTICOS DE Ir(III)</b> .....	55
<b>1. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	55
1.1 Síntese dos Dímeros $[Ir(C^N)_2(\mu-Cl)_2Ir(C^N)_2]$ ( $C^N = ppy/phq/bzq/btpy$ ) .....	56
1.2 Síntese dos Complexos Heterolépticos $[Ir(C^N)_2tptz]$ e $[Ir(C^N)_2bqdc]$ .....	56

<b>2.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	61
2.1	Elucidação Estrutural dos Complexos de Ir(III).....	61
2.1.1	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR-ATR) .....	61
2.1.2	Espectrometria de Massas (MALDI-TOF).....	67
2.1.3	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear ( <sup>1</sup> H-RMN) .....	71
2.2	Propriedades Fotofísicas dos Complexos de Ir(III).....	75
2.2.1	Espectros de Absorção (UV-Vis) .....	75
2.2.2	Propriedades Eletroquímicas e Determinação do HOMO e LUMO .....	80
2.2.3	Cálculos: Teoria da Densidade Funcional Dependente do Tempo (TD-DFT).....	84
2.2.4	Fotoluminescência (EFL) dos Complexos de Ir(III) .....	92
2.2.5	Taxas de Decaimento Experimental e Teórico do Estado Híbrido .....	97
<b>3.</b>	<b>CONCLUSÕES PARCIAIS</b> .....	103
	<b>CAPÍTULO 3 – COMPLEXO HETEROBIMETÁLICO Ir(III) – Eu(III)</b> .....	105
<b>1.</b>	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	105
<b>2.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	108
2.1	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR-ATR) .....	108
2.2	Espectros de Absorção (UV-Vis) .....	110
2.3	Fotoluminescência (EFL) do complexo heterobimetálico Ir(pb)-Eu(III).....	111
2.4	Taxas de Decaimento e Parâmetros de Intensidades .....	115
<b>3.</b>	<b>CONCLUSÕES PARCIAIS</b> .....	119
	<b>CAPÍTULO 4 – APLICAÇÕES: FILMES DE PMMA EMISSORES NO</b>	
	<b>DEEP-RED</b> .....	120
<b>1.</b>	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	120
<b>2.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	123
2.1	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR-ATR) .....	123
2.2	Espectros de Absorção (UV-Vis) .....	127
2.3	Fotoluminescência (EFL) dos Filmes PMMA:Ir(III) .....	131
2.4	Taxas de Decaimento Experimental do Estado Híbrido.....	140
<b>3.</b>	<b>CONCLUSÕES PARCIAIS</b> .....	144
	<b>CONCLUSÕES FINAIS</b> .....	145
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	147
	<b>ANEXO A – Espectros de <sup>1</sup>H-RMN dos Ligantes</b> .....	155
	<b>ANEXO B – Tabelas de Elementos da Matriz de Acoplamento Spin-Orbital</b> .....	157

# CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

## 1. MOTIVAÇÃO

As células fotovoltaicas (PV) possuem limites de eficiências de conversão da energia solar devido à sobreposição incompleta do espectro solar com o espectro de absorção do semicondutor, e quando analisamos o contexto energético da busca por matrizes renováveis altamente eficientes esse problema torna-se evidente. Na célula PV de silício cristalino (c-Si) a eficiência máxima de conversão de energia (PCE) está muito próxima do máximo teórico estabelecido pelo limite de Shockley – Queisser que é de 32%<sup>1</sup>. Esse limite de eficiência é devido à incompatibilidade de sobreposição entre o espectro solar que chega à superfície da Terra e o *band gap* do c-Si. Há, portanto, perdas espectrais na região do ultravioleta e visível, não correspondentes à Eficiência Quântica Externa (EQE) máxima do c-Si, que se encontra na região do infravermelho próximo (NIR).

Visto a necessidade em aumentar a eficiência das células PV, o incremento de um Concentrador Solar Luminescente (LSC) é promissor nesta tarefa. Outra importância em acoplar camadas de LSCs em dispositivos PV diz respeito ao aumento da performance da célula PV por evitar o aumento da temperatura do dispositivo causado pela absorção no infravermelho e pela absorção de energia em excesso ao *band gap* do semicondutor, chamado de termalização. Os LSCs devem, portanto, emitir em uma faixa no *deep-red* e NIR, correspondente ao máximo da EQE da célula PV de c-Si, evitando seu aquecimento, preservando o seu alto desempenho<sup>2</sup>.

Quando são avaliados os requisitos para a camada emissiva do LSC os complexos de Ir(III) são fortes candidatos por apresentar intensas bandas de absorção que estendem do ultravioleta ao visível e altos rendimentos quânticos de emissão. Alia-se a isso a capacidade de modulação do estado emissor <sup>3</sup>LC-<sup>1,3</sup>MLCT que pode apresentar fosforescência na região de interesse e soma-se a possibilidade de coordenação de um segundo centro metálico com alta constante de acoplamento spin-orbital, em complexos heterobimetálicos, potencializando o deslocamento batocrômico de emissão<sup>3</sup>. Em Ln(III) com níveis excitados de baixa energia, como Nd(III), Yb(III) e Er(III), que emitem no NIR, a transferência de energia do estado <sup>3</sup>LC-<sup>1,3</sup>MLCT para estes níveis pode ocorrer, formando uma segunda via de emissão na região ótima de absorção do semicondutor<sup>4</sup>.

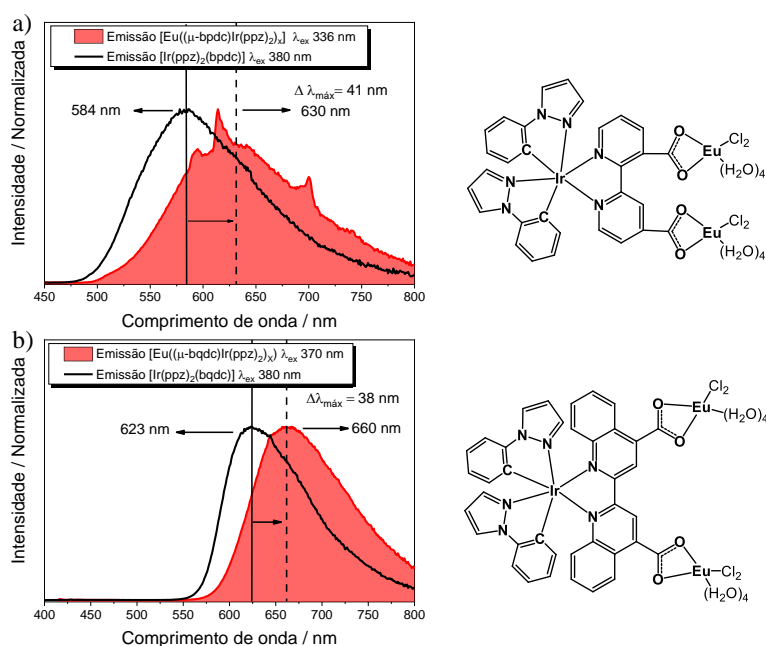
Com a experiência prévia adquirida na síntese e estudos de complexos heterolépticos de Ir(III) e heterobimetálicos luminescentes Ir(III) – Ln(III) realizados pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Luminescência em Materiais e Sensores (LLuMeS)

sob coordenação da Profa. Dra. Ana Maria Pires e Prof. Dr. Sergio Antonio Marques de Lima, pretendemos neste trabalho sintetizar novos complexos heteroléticos de Ir(III) e heterobimetálico Ir(III) – Eu(III) luminescentes com foco nos estudos das propriedades fotofísicas com a influência do acoplamento spin-orbital.

Em trabalhos anteriores, como de Cabral (2014)<sup>5</sup>, Santana (2016)<sup>6</sup> e Canisares (2019)<sup>7</sup>, todos orientados pelo Prof. Dr. Sergio A. M. de Lima, foram obtidos complexos heterobimetálicos Ir(III)–Eu(III) com propriedades promissoras luminescentes, visando sempre a sensibilização do íon Eu(III) pelo complexo ligante de Ir(III). Cabral (2014) em seu trabalho obteve um complexo heterobimetálico  $\{Eu[Ir(ppy)_2(\mu\text{-bpdc})]_3\}$  (bpdc = 2,2'-bipiridina-3,3'-ácido dicarboxílico) com emissão no vermelho proveniente de uma banda alargada da componente  $^3LC\text{-}^{1,3}MLCT$ . Canisares (2019), por sua vez, sintetizou complexos heterobimetálicos de Ir(III)–Eu(III) a partir de complexos ligantes de Ir(III) capazes de transferir energia para o estado emissor do Eu(III) e obter a emissão característica do lantanídeo.

Na Figura 1 são apresentados os espectros de luminescência de dois complexos heterobimetálicos de Ir(III)–Eu(III) estudados por Canisares (2019), onde é verificado o deslocamento batocrômico de emissão dos complexos heteroléticos  $[Ir(ppz)_2(bpdc)]$  e  $[Ir(ppz)_2(bqdc)]$  quando coordenados ao íon Eu(III). O deslocamento observado é atribuído à influência adicional do acoplamento spin-orbital do lantanídeo.

**Figura 1:** Espectros de emissão dos complexos heterobimetálicos  $[Eu((\mu\text{-bpdc})Ir(ppz)_2)_x]$  (a) e  $[Eu((\mu\text{-bqdc})Ir(ppz)_2)_x]$  (b) comparado aos respectivos complexos heteroléticos de Ir(III).



Fonte: CANISARES, 2019<sup>7</sup>.

Vale ressaltar que nestes trabalhos anteriores do grupo de pesquisa sobre sistemas heterobimetálicos o objetivo era obter complexos ligantes de Ir(III) com o estado híbrido  $^3\text{LC}^{-1,3}\text{MLCT}$  de alta energia para sensibilizar com eficiência o estado excitado do Eu(III). A energia desse estado híbrido é facilmente modulada baseando-se na escolha dos ligantes.

Pensando na estratégia de modulação do estado híbrido para gerar complexos com emissão no *deep-red* e NIR, o uso de complexos heterolépticos de Ir(III) é viável. Os complexos  $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})]$  são de particular importância devido à sua capacidade de fácil modulação do estado emissivo, por meio de alteração independente dos ligantes ciclometalantes organometálicos ( $\text{C}^{\wedge}\text{N}$ ) e ciclometalante auxiliar ( $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ ). A substituição química seletiva dos ligantes  $\text{C}^{\wedge}\text{N}$  modulam o estado excitado  $^3\text{LC}$ , enquanto, o ligante auxiliar  $\text{N}^{\wedge}\text{N}$  modula o estado excitado híbrido  $^3\text{LC}^{-1,3}\text{MLCT}$ <sup>8</sup>.

Mais especificamente a inserção de grupos doadores ou retiradores de elétrons levam a uma estabilização ou desestabilização do HOMO (ligante ciclometalante  $\text{C}^{\wedge}\text{N}$ ) e LUMO (ligantes auxiliares  $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ ). A inserção de grupos retiradores estabilizam o HOMO e o LUMO, já grupos doadores desestabilizam o HOMO e o LUMO, influenciando no *band gap* de energia<sup>9</sup>. Portanto, é possível modular o estado emissivo híbrido  $^3\text{LC}^{-1,3}\text{MLCT}$  pela inserção de grupos que favoreçam a diminuição do *gap* de energia, ou seja, obtenção de complexos heterolépticos com a emissão de interesse no *deep-red*.

Essa estratégia condiz com a escolha de ligantes que favoreçam um menor *band gap*, como o 2- fenilpiridina (ppy) e tri-hidrato de 2,2'-biquinolina-4,4'-dicarboxilato ( $\text{K}_2\text{bqdc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ). Esta escolha é suportada pelos resultados de Canisares (2019), onde o complexo heterobimetálico com ligante em ponte denominado bqdc com dois anéis quinolínicos apresentou emissão mais deslocada quando comparada ao sistema bpdc com somente dois anéis fenólicos (aprox. 30 nm, Figura 1). Ligantes com maior conjugação nos anéis aromáticos tendem a deslocar a emissão para menor energia<sup>10</sup>.



## CONCLUSÕES FINAIS

- ❖ Foram sintetizados com sucesso duas novas séries de complexos heteroléticos de Ir(III) [Ir(C<sup>N</sup>)<sub>2</sub>bqdc], sendo C<sup>N</sup> = ppy, phq e bzq ; e [Ir(C<sup>N</sup>)<sub>2</sub>tptz], sendo C<sup>N</sup> = ppy, phq e btpy (6 complexos). Complexos que apresentaram excelentes propriedades luminescentes: (i) intensas bandas de absorção (225-600 nm) com altos coeficientes de absorvidade, a alta absorção na região de 300-600 é resultado de transições S<sub>0</sub> → T<sub>1</sub> LC e MLCT influenciadas pelo forte acoplamento spin-orbital do Ir(III). (ii) intensas bandas de excitação em quase todo o espectro visível (250-600 nm) comprovando que estes complexos são também excitados com baixas energias. (iii) espectros de emissão no *deep-red* com bandas alargadas não estruturadas de maior contribuição <sup>3</sup>MLCT, exceto para o complexo Ir(bt) com emissão estruturada (vibrônica) de caráter predominantemente <sup>3</sup>LC. (iv) longos tempos de vida de decaimento do estado excitado, sendo a série do [Ir(C<sup>N</sup>)<sub>2</sub>tptz] com um maior <sup>3</sup>LC de longa duração.
- ❖ Foi sintetizado com sucesso um novo complexo heterobimetálico [Ir(ppy)<sub>2</sub>(μ-bqdc)Eu(Cl)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] com interessantes propriedades luminescente. Foi obtido um sistema heterobimetálico com dois possíveis processos de emissão controlado pela excitação, via emissão do nível <sup>3</sup>LC-<sup>1,3</sup>MLCT do Ir(III) e via emissão do nível <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>J</sub>. O processo de transferência de energia via efeito antena do nível emissor híbrido do Ir(III) para o Eu(III) não foi observado. A emissão característica do Eu(III) sobre a banda alargada do Ir(III) é justificada pela transferência de energia via tripleto do ligante em ponte, inferido pelo complexo [Eu<sub>2</sub>(bqdc)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>10</sub>].
- ❖ Filmes de PMMA variando a concentração, 0,10%; 0,25%; 0,50%; 0,75% e 1,0% (massa/massa), dos complexos de Ir(III) foram fabricados, obtendo um conjunto de 6 filmes de PMMA:Ir(III), sendo Ir(III): Ir(pb), Ir(qt), Ir(bb), Ir(pt), Ir(qt) e Ir(bt). Foram obtidos filmes homogêneos com excelentes propriedades luminescentes de interesse para aplicações em LSCs: (i) intensas bandas de absorções (300-600 nm), comprovando que os filmes de PMMA:Ir(III) podem apresentar boa absorção da radiação solar. (ii) espectros de emissão no *deep-red* (500-600 nm), com máximos da banda na região de 600-660 nm. (iii) o aumento do efeito rigidocrômico provoca uma melhoria nas propriedades luminescentes dos complexos quando imobilizado no PMMA, aumento do rendimento quântico de emissão (Φ), aumento dos tempos de

vida ( $\tau$ ) e com aumento da rigidez do meio há menores perdas não radiativa ( $k_{nr}$ ) ocasionadas pela vibração das moléculas.

- ❖ Por fim, concluímos que tanto os complexos heterolépticos de Ir(III) quanto o heterobimetálico de Ir(III)-Eu(III) apresentam boas propriedades para aplicações em LSCs, e como queríamos demonstrar, o efeito do acoplamento spin-orbital dos íons com elevado número atômico, podem servir como uma ótima estratégia para deslocar a emissão de compostos altamente eficientes para a região do *deep red* e NIR, onde se encontra a máxima eficiência de células PV de c-Si.

## REFERÊNCIAS

---

- <sup>1</sup> SHOCKLEY, W.; QUEISSER, H. J. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. **Journal of Applied Physics**, v. 32, n. 3, p. 510–519, 1961.
- <sup>2</sup> DEBIJE, M. G.; VERBUNT, P. P. C. Thirty years of luminescent solar concentrator research: solar energy for the built environment. **Advanced Energy Materials**, v. 2, n. 1, p. 12–35, 2012.
- <sup>3</sup> CHO, Y. J. et al. Photophysics and excited-state properties of cyclometalated iridium(III)-platinum(II) and iridium(III)-iridium(III) bimetallic complexes bridged by dipyriddyipyrazine. **Inorganic Chemistry**, v. 56, n. 9, p. 5305–5315, 2017.
- <sup>4</sup> CHEN, F. F. et al. Sensitized near-infrared emission from Ir<sup>III</sup>-Ln<sup>III</sup> (Ln = Nd, Yb, Er) bimetallic complexes with a (N<sup>^</sup>O)(N<sup>^</sup>O) bridging ligand. **Organometallics**, v. 33, n. 13, p. 3275–3282, 2014.
- <sup>5</sup> CABRAL, F. M. **Complexos intermetálicos de irídio e európio: sensibilização via banda de transferência de carga metal ligante**. 2014. 116 f. Dissertação (Mestrado em Química) – IBILCE – UNESP, SJRP, 2014.
- <sup>6</sup> SANTANA, E. F. **Ligantes ciclometalatos 5-5-6 membros em complexos bimetalícos de irídio e terras raras**. 2016. 109 f. Dissertação (Mestrado em Química) – IBILCE – UNESP, SJRP, 2016.
- <sup>7</sup> CANISARES, F. S. M. **Complexos heterolépticos e heterobimetalícos de Eu(III) e Ir(III) utilizando ligantes ácidos carboxílicos e bases de Schiff**. 2019. 189 f. Dissertação (Mestrado em Química) – IBILCE – UNESP, SJRP, 2019.
- <sup>8</sup> LADOUCEUR, S.; FORTIN, D.; ZYSMAN-COLMAN, E. Role of substitution on the photophysical properties of 5,5'-diaryl-2,2'-bipyridine (bpy) in [Ir(ppy)<sub>2</sub>(bpy)]PF<sub>6</sub> complexes: A combined experimental and theoretical study. **Inorganic Chemistry**, v. 49, n. 12, p. 5625–5641, 2010.
- <sup>9</sup> ANGELIS, F. et al. Controlling phosphorescence color and quantum yields in cationic iridium complexes: A combined experimental and theoretical study. **Inorganic Chemistry**, v. 46, n. 15, p. 5989–6001, 2007.

- 
- <sup>10</sup> STONELAKE, T. M. et al. Spectroscopic and theoretical investigation of color tuning in deep-red luminescent iridium(III) complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 59, p. 2266–2277, 2020.
- <sup>11</sup> MME – Ministério de Minas e Energia. **Plano Decenal de Expansão de Energia 2030**. Empresa de Pesquisa Energética. Brasília: MME/EPE, 2021.
- <sup>12</sup> IEA – International Energy Agency. **Key World Energy Statistics 2020**. Disponível em: <<https://www.iea.org/reports/key-world-energy-statistics-2020>>. Acesso em: 18 jul. 2021.
- <sup>13</sup> GRAY, J. L. The Physics of the Solar Cell. In: LUQUE, A; HEGEDUS, S. (eds). **Handbook of Photovoltaic Science and Engineering**. Indiana: John Wiley & Sons, Ltd, 2003. cap. 3, p. 62-112.
- <sup>14</sup> ESMP – Energy Sector Management Assistance Program. **Global Solar Atlas 2019**. Disponível em: <https://globalsolaratlas.info/download/world>>. Acesso em: 19 jul. 2021.
- <sup>15</sup> REN21. **Renewables 2020 Global Status Report**. Disponível em: <[https://www.ren21.net/wp-content/uploads/2019/05/gsr\\_2020\\_full\\_report\\_en.pdf](https://www.ren21.net/wp-content/uploads/2019/05/gsr_2020_full_report_en.pdf)>. Acesso em: 25 abr. 2021.
- <sup>16</sup> IEA – International Energy Agency. **Global Energy Review 2020: The impacts of the Covid-19 crisis on global energy demand and CO<sub>2</sub> emissions**. Disponível em: <[https://iea.blob.core.windows.net/assets/7e802f6a-0b30-4714-abb1-46f21a7a9530/Global\\_Energy\\_Review\\_2020.pdf](https://iea.blob.core.windows.net/assets/7e802f6a-0b30-4714-abb1-46f21a7a9530/Global_Energy_Review_2020.pdf)>. Acesso em: 18 ago. 2021.
- <sup>17</sup> FISHER, M. J. **Optimization and novel applications of luminescent solar concentrator**. 2013. 327 f. Tese (Doutorado em Filosofia) – Imperial College London, Londres, 2013.
- <sup>18</sup> RONDÃO, R. et al. High-Performance Near-Infrared Luminescent Solar Concentrators. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 9, n. 14, p. 12540–12546, 2017.
- <sup>19</sup> LOFERSKI, J. Theoretical Considerations Governing the Choice of the Optimum Semiconductor for Photovoltaic Solar Energy Conversion. **Applied Physics**, v. 27, n. 7, p. 777–784, 1959.

- 
- <sup>20</sup> BÜNZLI, J. C. G.; CHAUVIN, A. S. Lanthanides in solar energy conversion. In: **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**. Amsterdam: Elsevier Science B.V, 2014. v. 44, p. 169–281.
- <sup>21</sup> CORREIA, S. F. H. et al. Luminescent solar concentrators: Challenges for lanthanide-based organic-inorganic hybrid materials. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 16, p. 5580–5596, 2014.
- <sup>22</sup> RICHARDS, B. S. Enhancing the performance of silicon solar cells via the application of passive luminescence conversion layers. **Solar Energy Material and Solar Cells**, v. 90, p. 2329-2337, 2006.
- <sup>23</sup> LAMBE, J. Luminescent greenhouse collector for solar radiation. **Applied Optics**, v. 15, n. 10, p. 2299–2300, 1976.
- <sup>24</sup> CURRIE, M. J. et al. High-efficiency organic solar concentrators for photovoltaics. **Science**, v. 321, n. 5886, p. 226–228, 2008.
- <sup>25</sup> NOLASCO, M. M. et al. Engineering highly efficient Eu(III)-based tri-ureasil hybrids toward luminescent solar concentrators. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 25, p. 7339–7350, 2013.
- <sup>26</sup> WU, K.; LI, H.; KLIMOV, V. I. Tandem luminescent solar concentrators based on engineered quantum dots. **Nature Photonics**, v. 12, n. 2, p. 105–110, 2018.
- <sup>27</sup> CHOI, J.; KIM, K.; KIM, S. J. Quantum Dot Assisted Luminescent Hexarhenium Cluster Dye for a Transparent Luminescent Solar Concentrator. **Research Square**, p. 1–11, 2021.
- <sup>28</sup> REISFELD, R.; SHAMRAKOV, D.; JORGENSEN, C. Photostable solar concentrators based on fluorescent glass–films. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 33, 417–427, 1994.
- <sup>29</sup> FREITAS, V. T. et al. Eu<sup>3+</sup>-based bridged silsesquioxanes for transparent luminescent solar concentrators. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 7, n. 16, p. 8770–8778, 2015.
- <sup>30</sup> FRIAS, A. R. et al. Transparent Luminescent Solar Concentrators Using Ln<sup>3+</sup>-Based Ionosilicas Towards Photovoltaic Windows. **Energies**, v. 12, p. 451, 2019.

- 
- <sup>31</sup> CHOI, J. et al. Quantum dot assisted luminescent hexarhenium cluster dye for a transparent luminescent solar concentrator. **Scientific Reports**, v. 11, 13833, 2021.
- <sup>32</sup> CANISARES, F. S. M. et al. Syntheses and characterization of Schiff base ligands and their Ir(III) complexes as coating for phosphor-converted LEDs. **Optik**, v. 219, n. Iii, p. 164995, 2020.
- <sup>33</sup> YERSIN, H. et al. The triplet state of organo-transition metal compounds. Triplet harvesting and singlet harvesting for efficient OLEDs. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 255, n. 21–22, p. 2622–2652, 2011.
- <sup>34</sup> DEATON, J. C.; CASTELLANO, F. N. Archetypal iridium(III) compounds for optoelectronic and photonic applications. In: ZYSMAN-COLMAN, E. (ed.). **Iridium(III) in optoelectronic and photonics applications**. John Wiley & Sons Ltd, 2017. cap. 1, p. 1–69.
- <sup>35</sup> YOU, Y.; PARK, S. Y. Phosphorescent iridium(III) complexes: Toward high phosphorescence quantum efficiency through ligand control. **Journal of the Chemical Society. Dalton Transactions**, v. 9226, n. 8, p. 1267–1282, 2009.
- <sup>36</sup> EISBERG, R.; RESNICK, R. **Física Quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas**. 13. ed. Rio de Janeiro: Editora Campus, 1979. 928 p.
- <sup>37</sup> LI, J. et al. Synthetic control of excited-state properties in cyclometalated Ir(III) complexes using ancillary ligands. **Inorganic Chemistry**, v. 44, n. 6, p. 1713–1727, 2005.
- <sup>38</sup> GIESBERGEN, C.; GLASBEEK, M. Radiative properties and charge-transfer character of the phosphorescent triplet state in mixed rhodium chelates. **Journal of Physical Chemistry**, v. 97, n. 39, p. 9942–9946, 1993.
- <sup>39</sup> LOWRY, M. S.; BERNHARD, S. Synthetically tailored excited states: Phosphorescent, cyclometalated iridium(III) complexes and their applications. **Chemistry - A European Journal**, v. 12, n. 31, p. 7970–7977, 2006.
- <sup>40</sup> THOMPSON, M. E. et al. Organometallic complexes for optoelectronic applications. **Comprehensive Organometallic Chemistry III**, v. 12, p. 101–194, 2007.
- <sup>41</sup> TSUBOYAMA, A. et al. Homoleptic Cyclometalated Iridium Complexes with Highly Efficient Red Phosphorescence and Application to Organic Light-Emitting Diode. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 42, p. 12971–12979, 2003.

- 
- <sup>42</sup> ZHANG, Y.; QIAO, J. Near-infrared emitting iridium complexes: Molecular design, photophysical properties, and related applications. **ISCIENCE**, v. 24, n. 8, p. 102858, 2021.
- <sup>43</sup> CHO, Y. J. et al. Elucidation of Excited-State Properties of Bimetallic Ir(III)-Pt(II) Complexes with Conjugated Bridging Ligands. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 122, n. 41, p. 23288–23298, 2018.
- <sup>44</sup> CHEN, F. F. et al. Highly efficient sensitized red emission from europium (III) in Ir-Eu bimetallic complexes by <sup>3</sup>MLCT energy transfer. **Inorganic Chemistry**, v. 47, n. 7, p. 2507–2513, 2008.
- <sup>45</sup> CHEN, F. et al. Synthesis and photophysical properties of Ir<sup>III</sup>-Ln<sup>III</sup> (Ln = Nd, Yb, Er) bimetallic complexes containing bipyrimidines as bridging ligands. **Science in China, Series B: Chemistry**, v. 52, n. 11, p. 1808–1813, 2009.
- <sup>46</sup> JIANG, S. D.; WANG, B. W.; GAO, S. Advances in Lanthanide Single-Ion Magnets. In: GAO, S. (ed.). **Molecular Nanomagnets and Related Phenomena**. Berlin: Springer, 2014. v. 164, p. 111–141.
- <sup>47</sup> STEFFEN, A. et al. Fluorescence in rhoda- and iridacyclopentadienes neglecting the spin-orbit coupling of the heavy atom: The ligand dominates. **Inorganic Chemistry**, v. 53, n. 13, p. 7055–7069, 2014.
- <sup>48</sup> BÜNZLI, J. G.; ELISEEVA, S. V. Basics of Lanthanide Photophysics. In: HÄNNINEN, P.; HÄRMÄ, H. (eds.). **Lanthanide Luminescence**. v. 7. Berlin, Heidelberg: Springer, 2010. p. 1–45.
- <sup>49</sup> BUNZLI, J.-C. G. and PIGUET, C. Taking advantage of luminescent lanthanide ions, **Chemical Society Reviews**, v. 34, p. 1048–77, 2005.
- <sup>50</sup> BINNEMANS, K. Interpretation of europium(III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 295, p. 1–45, 2015.
- <sup>51</sup> ELISEEVA, S. V.; BUNZLI, J.-C. G. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences. **Chemical Society Reviews**, v. 39, p. 189–227, 2010.
- <sup>52</sup> BISPO-JUNIOR, A. G. **Light-emitting diodes based on Eu<sup>3+</sup>, Eu<sup>2+</sup> or Tb<sup>3+</sup>-doped silicates for lighting and circadian rhythm regulation**. 2019. 178 f. Tese (Doutorado em Química) – IBILCE – UNESP, SJRP, 2019.

- 
- <sup>53</sup> MUTTI, A. M. G. **Design de biomarcadores à base de sílica com complexos luminescentes de lantanídeos: avaliação citotóxica e imageamento celular**. 2019. 194 f. Tese (Doutorado em Química) – IBILCE – UNESP, SJRP, 2019.
- <sup>54</sup> CHENG, M. Q.; MA, L. F.; WANG, L. Y.; WANG, J. G. Synthesis, crystal structure and luminescent properties of a novel zinc(II) complex of N-acetyl-L-glutamic acid and imidazole Ligands. **Chinese Journal of Structural Chemistry**, v. 25, p. 1375–1379, 2006.
- <sup>55</sup> NONOYAMA, M. Benzo [h]quinolin-10-yl-N iridium(III) complexes. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 47, n. 3, p. 767–768, 1974.
- <sup>56</sup> NONOYAMA, M. Synthesis of a few derivatives of cycloiridated 2-(2-thienyl)pyridine. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 52, n. 12, p. 3749–3750, 1979.
- <sup>57</sup> MONTI, F. et al. Excited-State Engineering in Heteroleptic Ionic Iridium(III) Complexes. **Accounts of Chemical Research**, v. 54, n. 6, p. 1492–1505, 2021.
- <sup>58</sup> SALAS-JUÁREZ, C. J. et al. Visual temperature sensor and luminescent thermometer based on the complex Tb/Eu–TPTZ incorporated in transparent PMMA film. **Sensors and Actuators, A: Physical**, v. 315, p. 112293, 2020.
- <sup>59</sup> ZATI-HANANI, S. et al. Synthesis, characterization and thermal properties of two novel lanthanide 2,2'-biquinoline-4,4'-dicarboxylate complexes. **Sains Malaysiana**, v. 40, n. 9, p. 999–1006, 2011.
- <sup>60</sup> CHEN, Q. et al. A novel cyclometallated iridium(III) complex based dual-mode phosphorescent probe for detection of acidity and bovine serum albumin. **Analytical Methods**, v. 11, n. 23, p. 3033–3040, 2019.
- <sup>61</sup> GIL, V. M. S.; GERALDES, C. F. G. C. **Ressonância Magnética Nuclear-Fundamentos, Métodos e Aplicações**, Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.
- <sup>62</sup> NOVOTNÝ, J. et al. Linking the Character of the Metal-Ligand Bond to the Ligand NMR Shielding in Transition-Metal Complexes: NMR Contributions from Spin–Orbit Coupling. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 13, n. 8, p. 3586–3601, 2017.
- <sup>63</sup> SMITH, A. R. G.; BURN, P. L.; POWELL, B. J. Spin–orbit coupling in phosphorescent iridium(III) complexes. **Chem. Phys. Chem.** v. 12. 3539-2438, 2011.



- 
- <sup>64</sup> LI, C. J. et al. Tuning colorful luminescence of iridium(III) complexes from blue to near infrared. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 379, n. 15, p. 99–104, 2019.
- <sup>65</sup> ZANONI, K. P. S. et al. Blue-green iridium(III) emitter and comprehensive photophysical elucidation of heteroleptic cyclometalated iridium(III) complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 53, n. 8, p. 4089–4099, 2014.
- <sup>66</sup> TANG, K. C.; LIU, K. L.; CHEN, I. C. Rapid intersystem crossing in highly phosphorescent iridium complexes. **Chemical Physics Letters**, v. 386, n. 4–6, p. 437–441, 2004.
- <sup>67</sup> WANG, C. **Electronic Structure of  $\pi$ -Conjugated Materials and Their Effect on Organic Photovoltaics**. Linköping University Electronic Press, 2017.
- <sup>68</sup> DUVENHAGE, M. M. et al. Determination of optical band gap of Alq<sub>3</sub> and its derivatives for the use in two-layer OLEDs. **Optical Materials**, v. 42, p. 193–198, 2015.
- <sup>69</sup> COLOMBO, M. G.; HAUSER, A.; GÜDEL, H. U. Evidence for strong mixing between the LC and MLCT Excited States in Bis(2-phenylpyridinato-C2,N')(2,2'-bipyridine)iridium(III). **Inorganic Chemistry**, v. 32, n. 14, p. 3088–3092, 1993.
- <sup>70</sup> ZHANG, K. Y. et al. Dual-Phosphorescent Iridium(III) Complexes Extending Oxygen Sensing from Hypoxia to Hyperoxia. **Journal of the American Chemical Society**, v. 140, n. 25, p. 7827–7834, 2018.
- <sup>71</sup> DJUROVICH, P. I. et al. Cyclometalated iridium and platinum complexes as singlet oxygen photosensitizers: Quantum yields, quenching rates and correlation with electronic structures. **Dalton Transactions**, n. 34, p. 3763–3770, 2007.
- <sup>72</sup> YERSIN, H.; DONGES, D. Low-Lying Electronic States and Photophysical Properties of Organometallic Pd(II) and Pt(II) Compounds. Modern Research Trends Presented in Detailed Case Studies. In: YERSIN, H. (ed). **Transition Metal and Rare Earth Compounds. Topics in Current Chemistry**. Berlin: Springer, v. 214, 2001, p. 81–186.
- <sup>73</sup> MAJUMDAR, P. et al. Cyclometalated Ir(III) complexes with styryl-BODIPY ligands showing near IR absorption/emission: Preparation, study of photophysical properties and application as photodynamic/luminescence imaging materials. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 2, n. 19, p. 2838–2854, 2014.

- 
- <sup>74</sup> CHEN, Y., et al. Theoretical Study of Radiative and Nonradiative Decay Rates for Cu(I) Complexes with Double Heteroleptic Ligands. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 20, p. 9418–9428, 2018.
- <sup>75</sup> LU, T.; CHEN, F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. **Journal of Computational Chemistry**, v. 33, p. 580–592, 2012.
- <sup>76</sup> ESCUDERO, D., et al. The Radiative Decay Rates Tune the Emissive Properties of Ruthenium(III) Polypyridyl complexes: A computational Study. **Chemistry An Asian Journal**, v. 7, p. 667–671, 2012.
- <sup>77</sup> ITO, A.; MEYER, T. J. The Golden Rule. Application for fun and profit in electron transfer, energy transfer, and excited state decay. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, p. 13731–13745, 2012.
- <sup>78</sup> BÜNZLI, J. C. On the design of highly luminescent lanthanide complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 293-294, p. 19–47, 2015.
- <sup>79</sup> GRZYB, T. LIS S. Structural and Spectroscopic Properties of LaOF:Eu<sup>3+</sup> Nanocrystals Prepared by the Sol–Gel Pechini Method. **Inorganic Chemistry**, v. 50, n. 50, p. 8112–8120, 2011.
- <sup>80</sup> KALAKONDA, P.; BANNE, S. Thermomechanical properties of PMMA and modified SWCNT composites. **Nanotechnology, Science and Applications**, v. 10, p. 45–52, 2017.
- <sup>81</sup> COPPO, R. L.; ZANONI, K. P. S.; MURAKAMI IHA, N. Y. Unraveling the luminescence of new heteroleptic Ir(III) cyclometalated series. **Polyhedron**, v. 163, p. 161–170, 2019.
- <sup>82</sup> SONG, Y. et al. Cationic iridium complexes with an alkyl-linked bulky group at the cyclometalating ligand: synthesis, characterization, and suppression of phosphorescence concentration-quenching. **New Journal of Chemistry**, v. 45, n. 34, p. 15312–15320, 2021.