



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 Caike 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 Caike 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 Góti 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): $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2\text{bqdc}]$, $\text{C}^{\wedge}\text{N} = \text{ppy}$, phq e bzq ; e $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2\text{tptz}]$, $\text{C}^{\wedge}\text{N} = \text{ppy}$, phq e btpy , que foram sintetizados e caracterizados. Por meio das técnicas espectroscópicas de IV-FTIR, Espectrometria de Massas MALDI-TOF e ^1H -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 (Φ) e longos tempos de vida (τ) 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 ^3LC . 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: $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2\text{bqdc}]$, $\text{C}^{\wedge}\text{N}$ = ppy, phq, and bzq; and $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2\text{tptz}]$, $\text{C}^{\wedge}\text{N}$ = ppy, phq, and btpy, that were synthesized and characterized. Structural elucidation was performed by spectroscopy techniques IV-FTIR, MALDI-TOF spectrometry, and ^1H -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 (Φ), and high excited state lifetime values (τ). 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 ^3LC 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 ^3LC - $^1,^3\text{MLCT}$. 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 $^3\text{LC}-^3\text{MLCT}$. 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) ₃ , (ppy)Pt(acac) e fac-Ir(ppz) ₃ em 77 K (linha sólida) e 298K (linha tracejada) para determinar o caráter ^3LC e $^3\text{MLCT}$	44

Figura 11: 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
Figura 12: Diagrama de energia parcial da configuração Eu(III) 4f ⁶ representando a repulsão intereletrônica (termos), acoplamento spin-orbital (níveis) e efeitos de campo cristalino (subníveis). Na seta vermelha indicando a transição do estado excitado ⁵ D ₀ para os estados fundamentais ⁷ F _J . Espectro de emissão do complexo [Eu ₂ (bqdc) ₃ (H ₂ O) ₁₀], com todas as transições do Eu(III).	48
Figura 13: Série de complexos heteroléticos de Ir(III).	55
Figura 14: Esquema da síntese dos dímeros precursores [Ir(C [^] N) ₂ (μ-Cl) ₂ Ir(C [^] N) ₂] (C [^] N = ppy/phq/bzq/btpy).....	56
Figura 15: Esquema da síntese dos complexos heteroléticos entre os dímeros [Ir(C [^] N) ₂ (μ-Cl) ₂ Ir(C [^] N) ₂] (C [^] N = ppy/phq/btpy) com o ligante em ponte tptz via coordenação pelo sítio N [^] N. Fotografias das soluções de complexos sob luz UV (λ _{máx} = 350 nm).....	58
Figura 16: Esquema da síntese do complexo heterolético entre os dímeros [Ir(C [^] N) ₂ (μ-Cl) ₂ Ir(C [^] N) ₂] (C [^] N = ppy/phq/bzq) com o ligante em ponte bqdc via coordenação pelo sítio N [^] N. Fotografias das soluções de complexos sob luz UV (λ _{máx} = 350 nm).	59
Figura 17: 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 ⁻⁴ mol.L ⁻¹ sob luz branca (iii).	60
Figura 18: Espectros vibracionais na região no infravermelho 4000 – 400 cm ⁻¹ e espectro ampliado na região de 1800 – 400 cm ⁻¹ do complexo Ir(pt) e seus respectivos ligantes precursores e dímero.....	63
Figura 19: Espectros vibracionais na região no infravermelho 4000 – 400 cm ⁻¹ e espectro ampliado na região de 1800 – 400 cm ⁻¹ do complexo Ir(qt) e seus respectivos ligantes precursores e dímero.....	63
Figura 20: Espectros vibracionais na região no infravermelho 4000 – 400 cm ⁻¹ e espectro ampliado na região de 1800 – 400 cm ⁻¹ do complexo Ir(bt) e seus respectivos ligantes precursores e dímero.....	64

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

Figura 41: 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
Figura 42: 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 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 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
Figura 43: 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	83
Figura 44: Geometrias otimizadas utilizando GFNn-XTB acoplado ao Orca 5.0.3 com o funcional $\omega\text{B97x-D4}$	84
Figura 45: 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
Figura 46: 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
Figura 47: 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
Figura 48: 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
Figura 49: Espectros de excitação na região de 250 nm – 550 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 nm e Filtro 430 nm. Espectros em função da intensidade (a) e normalizados (b).	93
Figura 50: Espectros de emissão na região de 500 nm – 850 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 nm e Filtro 430 nm. Espectros em função da intensidade (a) e normalizados (b).	95
Figura 51: Diagrama de cor (CIE 1931) dos complexos de Ir(III).	95
Figura 52: 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
Figura 53: 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

Figura 54: 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
Figura 55: Esquema da síntese one pot do complexo heterobimetálico Ir(III)-Eu(III) . Fotografias da síntese sob luz branca e lâmpada UV.	107
Figura 56: 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
Figura 57: 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
Figura 58: 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
Figura 59: 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 nm e as emissões em $\lambda_{\text{ex}} = 248, 370$ e 410 nm . Fenda = 2 nm	112
Figura 60: 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
Figura 61: 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
Figura 62: Espectro de emissão resolvido no tempo, obtidos a 298 K com atraso na detecção de $0,1 \text{ ms}$ para o complexo heterobimetálico Ir(pb)-Eu(III) . $\lambda_{\text{exc}} = 370 \text{ nm}$, fenda = 2 nm	114
Figura 63: 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
Figura 64: 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

Figura 65: 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
Figura 66: 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
Figura 67: Esquema de fabricação dos filmes de PMMA variando a concentração de complexos luminescentes de Ir(III)	121
Figura 68: Fotografias dos filmes de PMMA:Ir(III) dos complexos heteroléticos 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
Figura 69: 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
Figura 70: 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
Figura 71: 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
Figura 72: 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
Figura 73: 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
Figura 74: 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
Figura 75: 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
Figura 76: 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
Figura 77: Espectros de excitação e emissão dos filmes de PMMA:Ir(pt). Excitação $\lambda_{máx}$ (364 nm – 372 nm). Fenda 10 nm.	132
Figura 78: 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

Figura 79: Espectros de excitação e de emissão dos filmes de PMMA:Ir(pb). Excitação λ_{ex} 372 nm. Fenda 10 nm. Em destaque espectros normalizados com deslocamento batocrômico (632 nm – 660 nm).	133
Figura 80: Espectros de excitação e de emissão dos filmes de PMMA:Ir(qb). Excitação λ_{ex} 370 nm. Fenda 10 nm. Em destaque espectros normalizados com deslocamento batocrômico (615 nm – 650 nm).	134
Figura 81: Espectros de excitação e de emissão dos filmes de PMMA:Ir(bb). Excitação $\lambda_{\text{máx}}$ (370 nm – 376 nm). Fenda 10 nm. Em destaque espectros normalizados com deslocamento batocrômico (618 nm – 643 nm).	134
Figura 82: Espectros de excitação e de emissão dos filmes de PMMA:Ir(bt). Excitação $\lambda_{\text{máx}}$ (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
Figura 83: 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
Figura 84: 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
Figura 85: Espectros de excitação dos filmes de PMMA:Ir(III):1,0% sobrepostos ao espectro de irradiância solar AM1.5G.	139
Figura 86: Espectros de emissão dos filmes PMMA:Ir(III):1,0 e o máximo do EQE da célula PV c-Si comercial.	139
Figura 87: 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
Figura 88: 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
Figura 89: Representação do efeito rigidocrômico no estado emissor híbrido $^3\text{LC-}^{1,3}\text{MLCT}$ para o complexo Ir(bb). A coloração do estado híbrido final é uma representação das cores de cada estado $^1\text{MLCT}$ (azul), ^3LC (verde) e $^3\text{MLCT}$ (vermelho) na contribuição.	143

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Valores da constante de acoplamento spin-orbital (ζ) dos íons lantanídeos(III) e alguns metais de transição $5d$	46
Tabela 2: Atribuição dos modos vibracionais dos espectros no infravermelho dos complexos de Ir(III) e seus respectivos ligantes precursores, em número de onda (cm^{-1}). ν = estiramento; δ = deformação angular no plano, ω = deformação angular fora do plano.	66
Tabela 3: Atribuições no UV-Vis para os complexos heteroléticos de Ir(III). $\lambda(\text{nm})$ ($\epsilon/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).	80
Tabela 4: Propriedades eletroquímicas e energias calculadas dos orbitais de fronteira do Ir(III).	84
Tabela 5: 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
Tabela 6: Composição de multiplicidade de cada estado listado usando funcional híbrido a longa distância $\omega\text{B97x-D3}$	87
Tabela 7: 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
Tabela 8: 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
Tabela 9: Parâmetros do estado excitado dos complexos investigados em DMSO $1,0\times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ a 298 K.	96
Tabela 10: Cálculos das constantes teórica e experimental da taxa de decaimento radiativa (k_r) e não radiativa (k_{nr}); tempo de vida (τ) e rendimento quântico (Φ) para cada complexo de Ir(III).	102
Tabela 11: Atribuição dos modos vibracionais no IV do complexo heterobimetálico Ir(pb)-Eu(III) e respectivos precursores Ir(pb), Eu-bqdc, K_2bqdc e tta, em número de onda (cm^{-1}).	110
Tabela 12: Constantes de decaimento radiativa (k_r) e não radiativa (k_{nr}), tempo de vida ($\tau/\mu\text{s}$) e rendimento quântico (Φ) para investigar a emissão por parte do Ir(III) no sistema heterobimetálico. Taxas de decaimento radiativas (A_{rad}) e não radiativas (A_{nrad}), parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt (Ω_2 e Ω_4), tempo de vida (τ/ms), rendimento quântico absoluto ($QLEu$), rendimento quântico intrínseco ($QEuEu$) e eficiência de sensibilização (η) 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
Tabela 13: Razão das massas para a fabricação dos filmes de PMMA variando a concentração de complexos de Ir(III).	121
Tabela 14: Principais atribuições dos modos vibracionais dos filmes de PMMA dopados com os complexos de Ir(III).	124
Tabela 15: Absorções nas diferentes transições atribuídas dos complexos de Ir(III) imobilizados nos filmes de PMMA com variação da concentração. λ (nm) (absorbância).	130
Tabela 16: Parâmetros do estado excitado dos filmes PMMA:Ir(III) e rendimento quântico absoluto.	136
Tabela 17: 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

Figura A 1: Espectro de ^1H -RMN para o ligante ppy em DMSO- d_6 . (500 MHz, T = 298 K).....	155
Figura A 2: Espectro de ^1H -RMN para o ligante phq em DMSO- d_6 . (500 MHz, T = 298 K).....	155
Figura A 3: Espectro de ^1H -RMN para o ligante bzq em DMSO- d_6 , (500 MHz, T = 298 K).....	156
Figura A 4: Espectro de ^1H -RMN para o ligante bqdc em DMSO- d_6 . (500 MHz, T = 298 K).....	156

LISTA DE TABELAS EM ANEXO

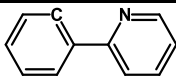
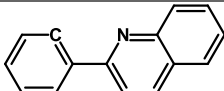
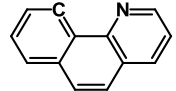
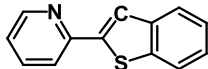
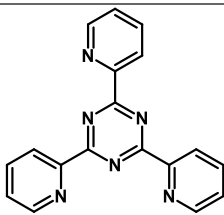
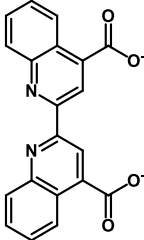
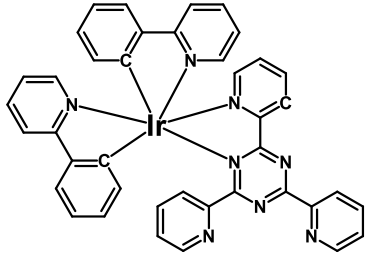
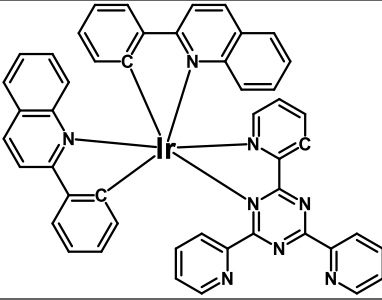
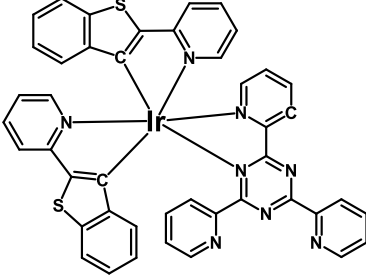
Tabela B 1: Elementos da matriz de acoplamento spin-órbita calculados entre tripletos (T) e singletos (S) usando o funcional ω B97x-D3 para o complexo Ir(pb).	157
Tabela B 2: Elementos da matriz de acoplamento spin-órbita calculados entre tripletos (T) e singletos (S) usando o funcional ω B97x-D3 para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

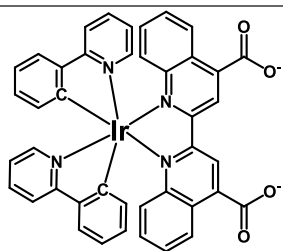
LISTA DE SIGLAS E ABREVIACES

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

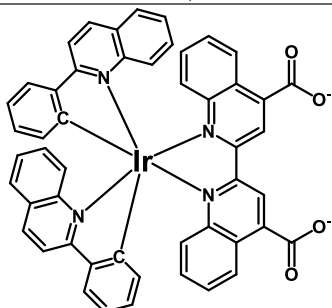
PCE	Eficiência de Conversão de Energia (do inglês: <i>Power Conversion Efficiency</i>)
phq	2-fenilquinolina
PMMA	Poli(metacrilato de metila)
ppy	2-fenilpiridina
PV	Fotovoltaico (do inglês <i>Photovoltaic</i>)
SOC	Acoplamento spin-orbital (do inglês <i>spin-orbit coupling</i>)
tptz	2,4,6-Tris(2-piridil)-s-triazina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

LISTA DE ESTRURAS DOS LIGANTES E COMPLEXOS

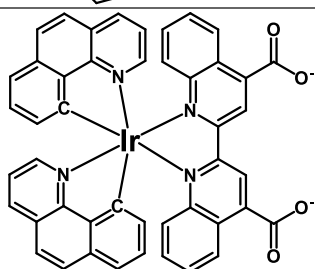
Estrutura	Abreviatura
	ppy
	phq
	bzq
	btpy
	tptz
	bqdc
	Ir(pt)
	Ir(qt)
	Ir(bt)



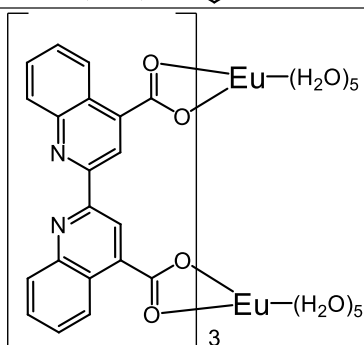
Ir(pb)



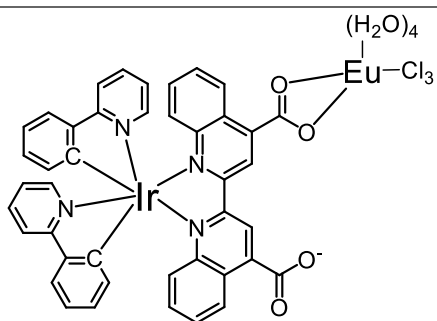
Ir(qb)



Ir(bb)



[Eu₂(bqdc)₃(H₂O)₁₀]



[Ir(ppy)₂(μ-bqdc)Eu(Cl)₃(H₂O)₄]

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	27
1. MOTIVAÇÃO	27
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	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
3. OBJETIVOS	50
3.1 Objetivo Geral	50
3.2 Objetivos Específicos	50
4. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	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
CAPÍTULO 2 – COMPLEXOS HETEROLÉPTICOS DE Ir(III)	55
1. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	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

2.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	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 (^1H -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
3.	CONCLUSÕES PARCIAIS	103
CAPÍTULO 3 – COMPLEXO HETEROBIMETÁLICO Ir(III) – Eu(III)		105
1.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	105
2.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	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
3.	CONCLUSÕES PARCIAIS	119
CAPÍTULO 4 – APLICAÇÕES: FILMES DE PMMA EMISSORES NO		
DEEP-RED		120
1.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	120
2.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	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
3.	CONCLUSÕES PARCIAIS	144
CONCLUSÕES FINAIS		145
REFERÊNCIAS		147
ANEXO A – Espectros de ^1H-RMN dos Ligantes		155
ANEXO B – Tabelas de Elementos da Matriz de Acoplamento Spin-Orbital		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%¹. 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 desempenho².

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 $^3\text{LC} \rightarrow ^1\text{MLCT}$ 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 emissão³. 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 $^3\text{LC} \rightarrow ^1\text{MLCT}$ para estes níveis pode ocorrer, formando uma segunda via de emissão na região ótima de absorção do semicondutor⁴.

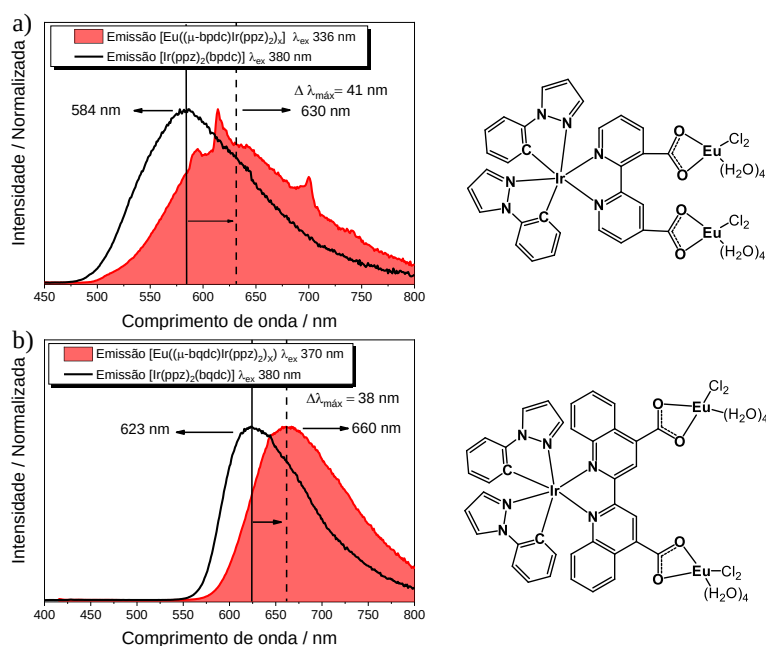
Com a experiência prévia adquirida na síntese e estudos de complexos heteroléticos de Ir(III) e heterobimetálicos luminescentes Ir(III) – Ln(III) realizados pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Luminescência em Materiais e Sensores (LLuMeS)

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)⁵, Santana (2016)⁶ e Canisares (2019)⁷, 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 - $^1,3MLCT$. 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, 2019⁷.

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 ^3LC - $^1,^3\text{MLCT}$ 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 ^3LC , enquanto, o ligante auxiliar $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ modula o estado excitado híbrido ^3LC - $^1,^3\text{MLCT}$ ⁸.

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 energia⁹. Portanto, é possível modular o estado emissivo híbrido ^3LC - $^1,^3\text{MLCT}$ 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 energia¹⁰.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Concentradores Solares Luminescentes (LSCs) no Contexto Energético

2.1.1 A Energia Solar

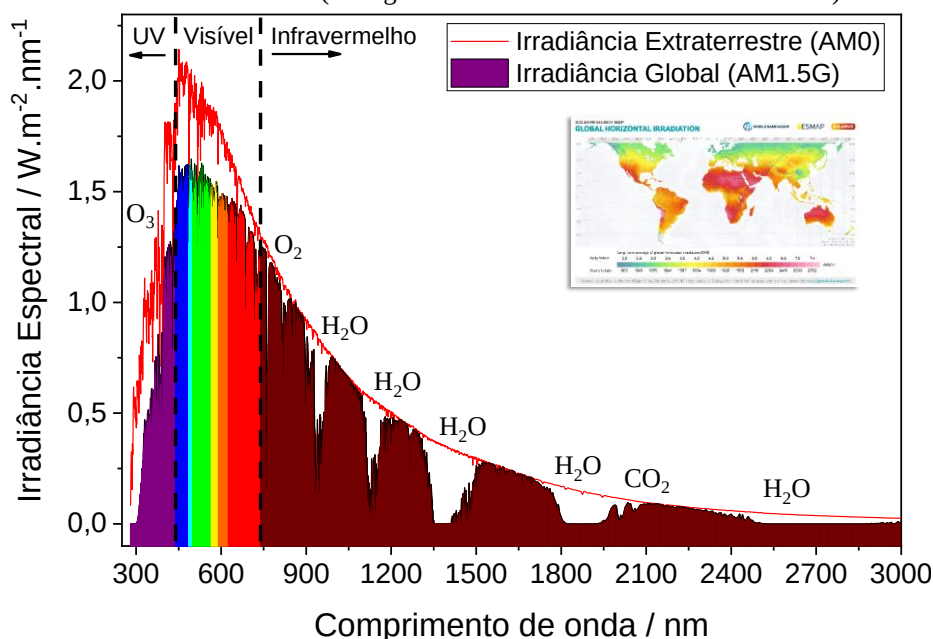
Com a necessidade em substituir os combustíveis não renováveis, como petróleo, carvão mineral, gás natural e urânio, o interesse por fontes alternativas de energia se intensificou para suprir a demanda econômica e ambientalista, assim como o crescimento populacional. Segundo projeções do Plano Decenal de Expansão (PDE) 2030 do Ministério de Minas e Energia o consumo de energia deve aumentar 26,7% nos próximos dez anos¹¹, implicando no investimento em oferta e diversificação da matriz energética brasileira.

Fontes alternativas incluem a biomassa, energia solar térmica, eólica, hidrelétrica, geotérmica, energia solar fotovoltaica, dentre outras¹². Entretanto, na busca por fontes de energia limpa e de baixo impacto ambiental, a energia provinda da luz do Sol é uma poderosa matriz energética abundante capaz de atender a essa demanda. O fluxo de radiação sobre a Terra, que chega a $3,4 \times 10^{24}$ J por ano, poderia abastecer em torno de 8000 vezes a demanda energética do ano de 2018 ($4,2 \times 10^{20}$ J)¹². Essa energia abundante depende de novas tecnologias para sua exploração e do aprimoramento das existentes para aproveitamento eficiente da radiação solar. A humanidade pode aproveitar a energia solar de diversas maneiras, como calor, iluminação, eletricidade, utilizando de diversas tecnologias para aproveitamento máximo.

A radiação emitida pelo Sol possui um espectro aproximado ao da emissão de um corpo negro. De toda a energia gerada pelo Sol, aquela que importa é a incidente na superfície da Terra. Como é possível observar na Figura 2, ao atravessar a atmosfera a radiação solar sofre uma atenuação provocada por moléculas gasosas como o ozônio (O₃), oxigênio (O₂), dióxido de carbono (CO₂) e o vapor de água (H₂O), entre outras. Esta atenuação depende do comprimento do percurso feito pela radiação através da atmosfera e da nebulosidade encontrada.

Os espectros correspondentes à radiação incidente no topo da atmosfera denominam-se AM0, uma vez que a massa de ar (AM) atravessada pela radiação solar nesta posição toma o valor de zero. Quando a radiação é medida junto à superfície terrestre, a massa de ar atravessada varia com o ângulo de incidência em relação à superfície terrestre. O espectro AM1.5G (Irradiância Global) corresponde ao modelo de espectro mais utilizado no estudo das células solares¹³.

Figura 2: Espectro de irradiância solar (AM0 linha vermelha, AM1.5G área colorida) e em destaque o mapa de Irradiância Global Horizontal (do inglês: GHI – *Global Horizontal Irradiance*)¹⁴.



Fonte: Adaptado de¹⁴.

Segundo a Agência Internacional de Energia (IEA) até 2024 haverá um aumento de 50% da capacidade instalada de geração de energia elétrica por fontes renováveis, liderada pelas células fotovoltaicas (PV). Em 2019 as energias renováveis representaram 75% na participação nas adições anuais de geração de energia em detrimento das energias não renováveis. A energia solar PV sozinha é responsável por quase 60% do crescimento esperado, com a energia eólica *onshore* representando 25%, sendo outras fontes com menor participação¹².

A geração de energia elétrica por fontes renováveis representou no mundo em 2019 27,3%, sendo a energia solar PV 2,8% do total na matriz. O mercado global anual de energia solar PV aumentou 22,5% em 2019 em relação ao ano anterior, apresentando capacidade total de 627 GW. Quando comparada com menos de 23 GW dez anos antes, se torna a tecnologia de obtenção de energia que mais cresce no mundo¹⁵.

Há de salientar que a crise provocada pela Covid-19 tem trazido muitos impactos ao consumo de energia elétrica, entretanto, a transição para energias limpas e renováveis deverão estar no centro dos planos de recuperação econômica e aceleração da oferta dessas fontes. Segundo a Revisão de Energia Global 2020 da IEA, que abordou os impactos da pandemia, as energias renováveis foram as únicas fontes que apresentaram crescimento da demanda, em cerca de 1,5% impulsionado pela maior capacidade instalada de novos projetos em funcionamento e despacho prioritário da energia gerada¹⁶.

2.1.2 Células Fotovoltaicas (PV) e Perdas Espectrais

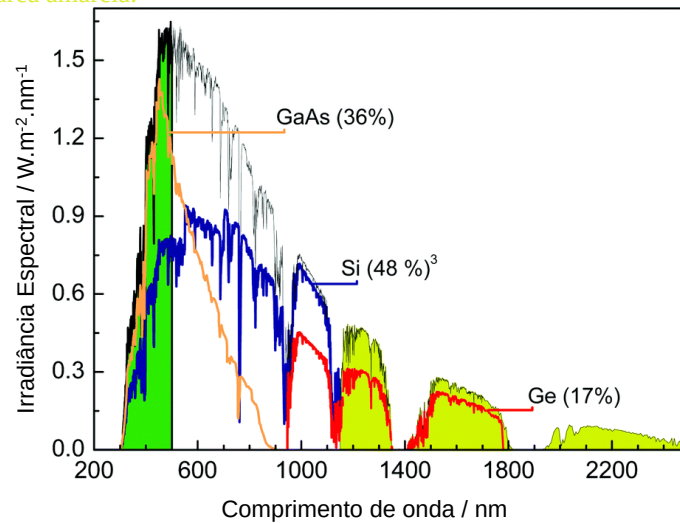
A pesquisa e desenvolvimento de células fotovoltaicas tem aumentado consideravelmente devido à possibilidade desses dispositivos fornecerem energia limpa e praticamente ilimitada. O aproveitamento da radiação solar em dispositivos PV se baseia no fenômeno do efeito fotovoltaico de conversão de fótons absorvidos em energia elétrica. Esse efeito é observado em materiais semicondutores com energias de *band gap* que interajam com a radiação eletromagnética emitida pelo Sol, promovendo a geração de portadores de carga responsáveis pela condução, o par elétron-buraco ($e^- - h^+$) na junção p-n do semicondutor¹⁷.

A célula solar PV mais comercializada no mercado global atualmente é a baseada em silício cristalino (PV c-Si), com cerca de 94% do total das PV. Por ser um dos elementos químicos mais abundantes na crosta terrestre, o silício leva à diminuição dos custos de produção dessas células. A energia do *band gap* da célula PV c-Si é 1,12 eV, que corresponde a um comprimento de onda de 1107 nm, ou seja, essa célula possui maior Eficiência Quântica Externa (EQE) na região do infravermelho¹⁸.

Há também o silício amorfo, α -Si, com uma energia de *band gap* de 1,55 eV (800 nm), que corresponde a um comprimento de onda no *deep-red*, em português vermelho profundo¹⁹. Conhecer o máximo do EQE dos vários tipos de semicondutores é importante para o aproveitamento máximo da radiação solar e assim evitar perdas de conversão. Para o c-Si a eficiência máxima de conversão de energia teórica (PCE: *Power Conversion Efficiency*) no espectro AM1.5G é de 32%¹⁷.

Como pode ser observado na Figura 3, o espectro solar AM1.5 G (Massa-Ar 1,5 Global) não é completamente aproveitado pelas células PV de c-Si onde os máximos de irradiância do espectro solar não correspondem aos máximos de absorção do *band gap* do semicondutor. A utilização de materiais fotoconversores também são ilustrados na mesma figura; especificamente, a área em amarelo refere-se à absorção pelo processo de conversão ascendente e em verde a região espectral relativa ao uso de materiais que apresentam conversão descendente de energia.

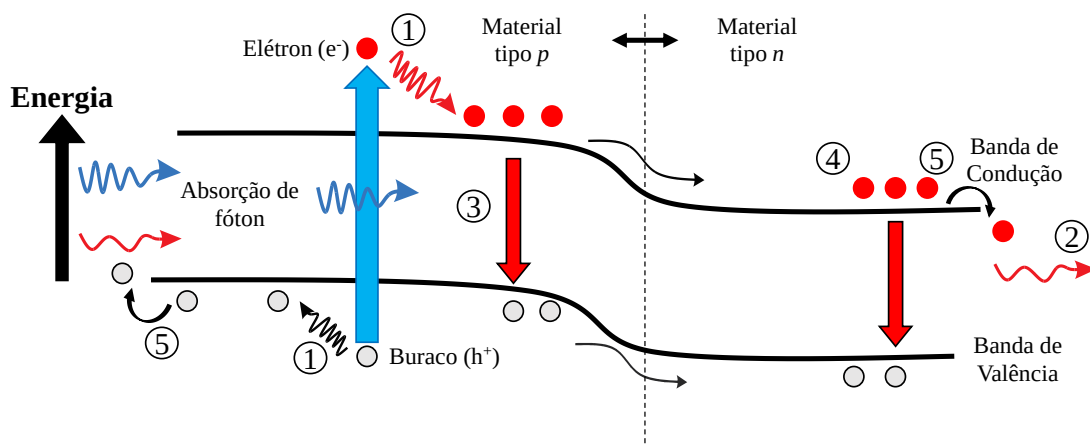
Figura 3: Espectro solar AM1.5 G (linha preta) e espectros de absorção de semicondutores aplicados em células fotovoltaicas GaAs (linha laranja); c-Si (linha azul); Ge (linha vermelha). Áreas sobrepostas referentes à fração disponível para os processos de *down-conversion* (DC) e/ou *down-shifting*, área verde; e *up-conversion* (UC), área amarela.



Fonte: Adaptado de^{20, 21}.

Para qualquer célula solar PV a energia do *band gap* do semicondutor estabelece um limite superior fundamental para sua eficiência de conversão, que para o estabelecido por Shockley – Queisser está entorno de 32%¹. Os dois principais mecanismos de perdas que precisam ser superados para aumentar significativamente a eficiência do dispositivo são a termalização e a transmissão de fótons no infravermelho. Na Figura 4 tem-se um esquema do funcionamento do mecanismo de um semicondutor, que além das perdas espectrais por termalização e transmissão podem sofrer perdas por recombinação, junção e tensão de contato. Todas essas perdas são desafios que precisam ser superados para um maior aumento da eficiência de conversão de energia das células PV.

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.



Fonte: Adaptado de²²

O baixo PCE das células PV c-Si é referente às perdas espectrais intrínsecas ao semicondutor utilizado e correspondem à não absorção de fótons com energia inferior à energia do *band gap* (elevados comprimentos de onda), ou seja, transmissão dos fótons. Além do não aproveitamento da energia dos fótons muito energéticos (baixo comprimento de onda). Um fóton só consegue originar um par elétron-buraco, dissipando a energia excedente ao *gap* na forma de calor, efeito denominado termalização. A termalização é um processo consequente muito indesejado, visto que o aumento da temperatura ocasiona na diminuição da eficiência dos semicondutores.

As perdas por termalização e transmissão por IV correspondem a cerca de 45% da energia presente no espectro solar, conduzindo a uma das principais limitações no crescimento da eficiência das células PV²².

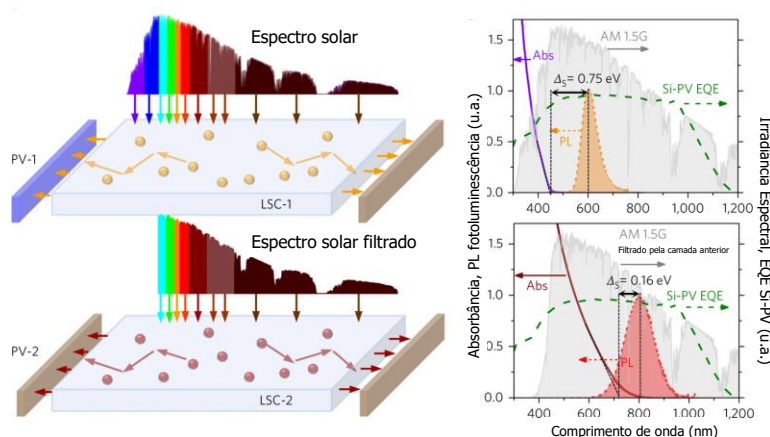
2.1.3 Concentradores Solares Luminescentes (LSCs)

O problema das perdas espectrais de alta energia pode ser parcialmente contornado com o incremento de dispositivos acoplados a essas células, os chamados Concentradores Solares Luminescentes (do inglês: LSCs – *Luminescent Solar Concentrators*). LSCs, portanto, absorvem a radiação solar incidente e emitem em uma faixa espectral específica de menor energia mais adequada ao *band gap* do semicondutor em questão, permitindo o ajuste da potência óptica com o máximo de EQE²¹. A radiação emitida é guiada no dispositivo LSC pela reflexão interna para as células PV localizadas nas bordas, onde a radiação será coletada. Os LSC foram descritos pela primeira vez em 1976 por Weber e Lambe²³, usando vidros dopados com neodímio e rodamina.

Os LSCs consistem em uma matriz opticamente transparente ou colorida feita de plástico ou vidro que atua como guia de ondas. Espécies luminescentes sensíveis a luz, tais como corantes orgânicos²⁴, íons Ln(III) em híbridos²⁵ e *quantum dots*^{26,27}, são uniformemente dispersos na camada, compondo o LSC.

A Figura 5 ilustra o funcionamento de um dispositivo LSC acoplado a uma célula PV. O LSC possui uma área superficial superior à célula PV, composta de uma matriz opticamente ativa. No trabalho de Wu, Li, Klimov (2018) os autores acoplaram dois LSCs com diferentes *quantum dots*, o primeiro $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}/\text{ZnS}$ dopado com Mn(II) e o segundo $\text{CuInSe}_2/\text{ZnS}$. Comprovando que os LSC podem ser ajustados para visar uma maior absorção do espectro solar, concentrando a luz incidente de modo a melhorar a eficiência das células PV.

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).



Fonte: Adaptado de²⁶.

Alguns fatores devem ser levados em consideração para projetar dispositivos LSC acoplados a células PV. A primeira questão está relacionada ao tipo da célula PV alvo, em particular o intervalo da faixa de energia da curva de EQE correspondente ao *band gap* do semiconductor. O conhecimento do *band gap* do semiconductor determinará a região do espectro solar não absorvida pela célula e a faixa de emissão da camada emissiva do LSC. Visando a eficiência dos dispositivos alguns fatores devem ser levados em consideração para a camada emissiva do LSC: (I) grande sobreposição entre a absorção dos centros ativos e o espectro de irradiância solar AM1.5G; (II) altas eficiências de absorção; (III) grandes deslocamentos Stokes; (IV) altos rendimentos quânticos de emissão; e (V) sobreposição entre a emissão do LSC e a região de máxima absorção espectral da EQE das células PV²¹.

Outro fator importante que demonstra que os LSCs são promissores para acoplar uma célula PV, é a necessidade de uma menor área superficial da célula. Visto que quando é analisado o contexto de cidades verdes verticalizadas, o aproveitamento da luz do Sol é limitado em áreas prediais. Esse problema pode ser superado com o incremento de dispositivos nas janelas, tanto com o uso de LSCs transparentes (aproveitando a luz visível no ambiente) como LSCs coloridos, abrindo um leque para aspectos estéticos. Isso é ilustrado na Figura 6 onde é possível visualizar como os LSCs podem ser aproveitados nas cidades.

Embora a energia solar seja uma grande tendência mundial, esta fonte de energia demanda uma grande área superficial para sua implementação e com a verticalização das cidades grandes isso configura um grave problema. Assim, a utilização da tecnologia dos

LSCs pode ser uma alternativa interessante neste contexto uma vez que permite aproveitar a energia gerada pela luz solar acoplando o dispositivo à arquitetura local.

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).



Fonte: a) <http://hybrids.web.ua.pt/solar-concentrators.html>. b) Palais des Congress, Montreal, Canadá.

Artigos recentes reconhecem o potencial de LSCs emissores no *deep-red* e NIR com base em híbridos orgânicos-inorgânicos^{24,25}, Ln(III)²⁵ e QDs²⁶, os quais exibem razoáveis eficiências de conversão óptica. No entanto, não foram encontrados trabalhos na literatura que abordem o uso de complexos heterobimetálicos luminescentes Ir(III)-Ln(III) para compor a camada de um LSC. Os complexos heterolépticos de Ir(III) são promissores por contemplar os requisitos de um LSC, enquanto que os heterobimetálicos Ir(III) – Ln(III) podem apresentar um deslocamento batocrômico ainda maior, aproximando mais a emissão da camada ativa com a absorção do silício.

2.1.4 Eficiências de Conversão (n_{opt} e PCE)

Alguns parâmetros são importantes para quantificar a eficiência de um dispositivo LSC. Um parâmetro importante é a eficiência de conversão óptica (n_{opt}), definida pela Equação 1, que considera a razão entre a potência de saída na borda do LSC (P_{out}) sobre a potência incidente (P_{in}) através da superfície superior, ou seja, a potência incidente na célula PV sem o dispositivo LSC. Quando é analisada a camada do LSC de maneira isolada a eficiência de conversão óptica é definida pelo produto de diversos termos que consideram as perdas de energias que podem ocorrer durante o processo de conversão ($n_{opt} = (1 - R) n_{abs} n_{SA} n_{yield} n_{Stokes} n_{trap} n_{tr}$)²¹, onde: R (coeficiente de reflexão de Fresnel para incidência perpendicular), n_{abs} (razão de fótons absorvido pelo LSC por fótons incidentes), n_{SA} (eficiência de auto-absorção), n_{yield} (rendimento quântico), n_{Stokes} (eficiência de Stokes), n_{trap} (eficiência de captura, fração de fótons emitidos pela borda *versus* o total de fótons emitidos.), n_{tr} (perdas de transporte devido à absorção e

espalhamento da matriz). Quando os LSCs são acoplados a uma célula PV, a eficiência de conversão óptica pode ser calculada considerando a conversão de energia quando há ausência do LSC sobre a célula PV (termo P_{in})^{18,28}.

$$n_{opt} = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{I_{SC}^L V_0^L}{I_{SC} V_0} \frac{1}{G} \frac{n_{solar}}{n_{PV}} \frac{\int I_{AM1.5G}(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_{AM1.5G}(\lambda) d\lambda} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde: P_{out} (potência óptica de saída), P_{in} (potência óptica incidente), I_{SC}^L (corrente de curto-circuito), V_0^L (tensão de circuito aberto) quando o fotodiodo (célula PV) é acoplado ao LSC. $I_{SC} V_0$ corresponde ao fotodiodo exposto diretamente a radiação solar. $G = A_s/A_e$, fator de ganho geométrico, onde é a razão da área de superfície (A_s) e área da borda A_e , n_{solar} (eficiência do fotodiodo em relação ao espectro solar), n_{PV} (eficiência do fotodiodo nos comprimentos de onda de emissão do LSC)²⁹.

A Eficiência de Conversão de Energia (do inglês: *PCE - Power Conversion Efficiency*), Equação 2, se trata de um parâmetro que pode ser quantificado em escala laboratorial e diz respeito ao LSC quando é acoplado a uma célula fotovoltaica sob iluminação de um espectro solar simulado.

$$PCE = \frac{I_{SC} V_0}{S A_{sf}} \times FF \quad (\text{Equação 2})$$

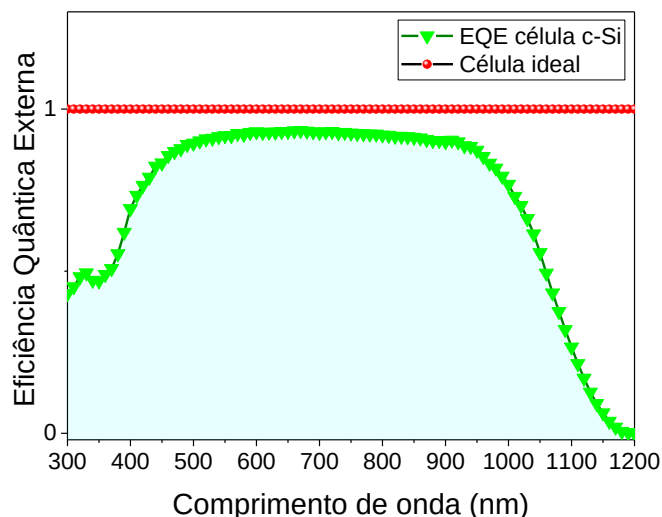
Onde $I_{SC} V_0$ é a corrente de curto-circuito e tensão de circuito aberto S é a intensidade de irradiação do espectro solar simulado, FF é fator de preenchimento da célula PV e A_{sf} é a área de superfície³⁰.

2.1.5 Eficiência Quântica Externa (EQE)

Outro parâmetro muito importante de se conhecer é a Eficiência Quântica Externa (EQE) da célula PV, visto que o EQE corresponde ao número de elétrons gerados na célula por cada fóton incidente. Ou seja, todos os fótons incidentes com energia igual ou superior ao *band gap* deveriam gerar portadores que são conduzidos aos contatos da célula e, por isso, assumir o valor de $EQE = 1$. Em células PV reais o comportamento não é ideal, apresentando diversas perdas ópticas já citadas que diminuem a eficiência por

mecanismos de recombinação da superfície frontal e posterior. Na Figura 7 é exibida uma curva de EQE típica da célula PV de c-Si e o comportamento de uma célula ideal.

Figura 7: Curva típica do EQE da célula industrial de silício (triângulo verde) e curva ideal (esfera vermelha).



Fonte: Adaptado de³¹.

O EQE pode ser calculado experimentalmente para avaliar o desempenho do LSC acoplado à célula fotovoltaica (Equação 3). Onde A_{sf} é a corrente de curto-circuito gerada pelo LSC quando acoplado na célula PV, E_v é a energia dos fótons incidentes, P_{in} é a potência óptica incidente no dispositivo, e é a carga do elétron. Como é possível observar pela Figura 7 o EQE quantifica a eficiência dos portadores para cada comprimento de onda, visto que há a variável E_v , podendo determinar o máximo do EQE para o dispositivo PV com o LSC acoplado¹⁸.

$$EQE = \frac{I_{sc}^L E_v}{P_{in} \cdot e} \text{ (Equação 3)}$$

2.2 Propriedades Fotofísicas dos Complexos Heterolépticos de Ir(III) e Heterobimetálicos: Ir(III) – Ln(III)

2.2.1 Fotofísica dos Complexos Heterolépticos de Irídio(III): Absorbância e Fotoluminescência

O íon Ir(III) pode formar compostos de coordenação facilmente com ligantes ciclometalantes que apresentam atraentes propriedades luminescentes como altos rendimentos quânticos (Φ), fácil modulação da cor de emissão, e modulação do tempo de

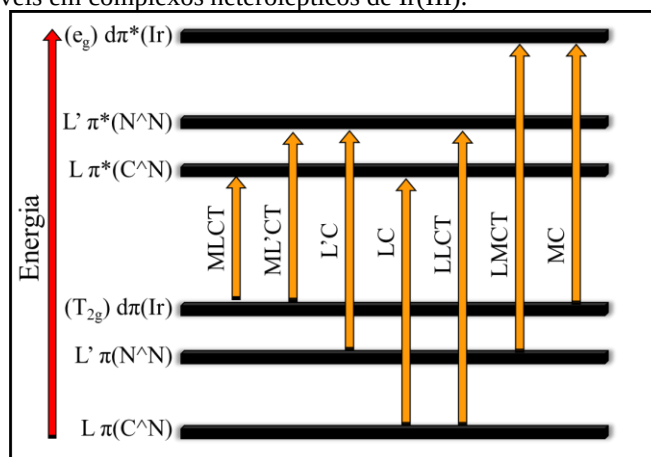
vida do estado excitado. O estudo de complexos luminescentes de irídio(III) tem ainda motivação pela aplicação óptica em eletroluminescência (LEDs³², OLEDs), bioimageamento, fotocatalise, óptica não-linear (ONL), quimiossensores e *up-conversion*¹⁰.

Os complexos de Ir(III) são caracterizados por possuírem fortes absorções na região que se estende do ultravioleta ao visível, absorções provenientes de transições centradas no ligante e também de natureza de transferência de carga. Quando é analisado os complexos heterolépticos com dois ligantes diferentes algumas possíveis transições no UV-Vis são ilustradas na Figura 8. Há transições de Transferência de Carga Centrada no Ligante (LC: *Ligand-Centered*) LC ($C^{\wedge}N$) e $L^{\wedge}C$ ($N^{\wedge}N$), essas transições $\pi \rightarrow \pi^*$ de caráter singlete do respectivo ligante livre podem acontecer na região de 200 – 300 nm.

Outra transição muito comum em complexos de Ir(III) são as de Transferência de Carga Metal-Ligante (MLCT: *Metal-to-Ligand Charge Transfer*) $d\pi(Ir) \rightarrow \pi^*C^{\wedge}N$ $ML^{\wedge}CT$ e $d\pi(Ir) \rightarrow \pi^*N^{\wedge}N$ ³. Essas transições ocorrem geralmente em regiões de menor energia que abrangem de 300 nm até o completo espectro visível. Vale ressaltar que as energias dessas transições são fortemente influenciadas pela estrutura de ambos os ligantes ciclometalantes, necessitando estudos das energias dos orbitais HOMO e LUMO.

Algumas transições menos comuns com energias maiores como de Transferência de Carga Ligante-Ligante (LLCT: *Ligand-to-Ligand Charge Transfer*) $\pi C^{\wedge}N \rightarrow \pi^*N^{\wedge}N$, Transferência de Carga Ligante-Metal (LMCT: *Ligand-to-Metal Charge Transfer*) e transições centradas nos orbitais do metal (MC) também são possíveis nos complexos heterolépticos de Ir(III)^{33, 34}.

Figura 8: Transições possíveis em complexos heterolépticos de Ir(III).



Fonte: Adaptado de³⁵.

Os complexos de Ir(III) apresentam altos rendimentos quânticos devido aos processos eletrônicos de alta eficiência de população do estado excitado emissivo que é proveniente de um estado híbrido $^3\text{LC}-^1,^3\text{MLCT}$. Este estado híbrido é formado através da forte influência do acoplamento spin-orbital (SOC: *Spin-Orbit Coupling*) que metais com alto número atômico como o Ir(III) causam na componente MLCT. Nestes complexos há uma mistura dos estados singlete $^1\text{MLCT}$ e tripleto $^3\text{MLCT}$ com tripleto centrado no ligante $^3\text{LC}^{34}$. Esse estado excitado híbrido relaxa a proibição imposta pela regra de seleção por spin, resultando em transições eletrônicas mais permitidas com alta população do estado excitado predominantemente tripleto para o fundamental singlete, consequentemente, esses materiais possuem elevados rendimentos quânticos.

Como exemplo em dispositivos eletroluminescentes os éxcitons são gerados eletricamente na proporção aproximada de 25% singletos e 75% tripletos. Isso ocorre, pois, os elétrons quando excitados apresentam três possibilidades (autofunções) de estado excitados tripletos $(+\frac{1}{2}, +\frac{1}{2})$; $(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$ e $1/\sqrt{2} [(+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}) + (-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2})]$; e somente um estado singlete $1/\sqrt{2} [(+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}) - (-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2})]$. Portanto, geralmente materiais puramente fluorescentes apresentariam uma eficiência teórica máxima de até 25% e materiais puramente fosforescentes de 75% em OLEDs. Dessa maneira a regra de seleção por spin é o principal problema que limita a eficiência no mecanismo de Cruzamento Intersistemas (CIS) $S_1 \rightarrow T_1^{36}$.

Esse problema é observado em moléculas orgânicas simples ou poliméricas, mas pode ser contornado pela alta constante de acoplamento spin-orbital do irídio(III) que mistura os estados excitados singletos ($^1\text{MLCT}$) e tripletos ($^3\text{LC} - ^3\text{MLCT}$) em complexos com esse íon. Assim, é possível aproveitar 100% dos estados excitados em luminescência pela conversão de 25% dos estados singletos em estados tripletos via CIS e assim alcançar até o limite teórico de 100% de eficiência máxima de emissão em um dispositivo eletroluminescente.

Na literatura muitos trabalhos discutem a natureza do estado fosforescente em complexos de Ir(III). Como mencionado, muitas transições para níveis excitados são possíveis, particularmente devido ao HOMO estar localizado sobre o íon de irídio e anéis fenólicos aniônicos (C^-N) e o LUMO localizado predominantemente no ligante ancilar. Assim, há ao menos quatro possíveis transições, singlete ($S_0 \rightarrow S_1$) e tripleto ($S_1 \rightarrow T_1$) de Transferência de Carga Metal-Ligante ($^1\text{MLCT}$, $^3\text{MLCT}$) e Transferência de Carga Centrado no Ligante (^1LC , ^3LC).

Geralmente, a energia da transição ^1LC é muito alta, maior do que a transição $^1\text{MLCT}$; entretanto, a energia de troca E (Energia S_1) – (Energia T_1) do estado MLCT é menor do que do estado LC ³⁷, conseqüentemente, a energia do estado $^3\text{MLCT}$ geralmente é maior do que a energia do estado ^3LC . Portanto, a ordem energética geral dessas transições é $^1\text{LC} > ^1\text{MLCT} > ^3\text{MLCT} \geq ^3\text{LC}$ ³⁵. Conhecer a ordem energética desses níveis é importante para a modulação seletiva dos níveis excitados e qual nível é responsável pela emissão. As energias dos níveis excitados serão mais bem ilustradas na Figura 9, no próximo tópico.

2.2.2 Mecanismo de Acoplamento Spin-Orbital (SOC: Spin-Orbit Coupling): Formação do Estado Híbrido $^3\text{LC}-^1,^3\text{MLCT}$

A emissão originária do estado excitado em complexos de Ir(III) é muito estudada devido aos processos de acoplamento spin-orbital (SOC) que misturam as componentes singletos e tripletos de transferência de carga. O estado emissor de mais baixa energia é predominantemente tripleto devido ao forte SOC que torna as transições mais permitidas. O SOC é um efeito quântico relativístico que fornece um novo número quântico, resultado da forte interação entre o momento magnético intrínseco do elétron (S) com o momento angular orbital deste (L), dando origem ao momento angular total $J = L + S$. O SOC pode ser explicado pela teoria de perturbação de primeira ordem, onde há mistura dos estados singletos dentro dos tripletos e vice-versa, perdendo assim a forma dos estados puros e natureza de ortogonalidade³⁴.

Yersin e colaboradores³³ forneceram algumas análises de como o acoplamento spin-orbital influencia nas propriedades do estado tripleto emissor de mais baixa energia em termos simplificados da mecânica quântica. O estado híbrido final é resultado da mistura por SOC direto entre $^3\text{MLCT}$ e $^1\text{MLCT}$; ^3LC e $^1\text{MLCT}$; e por Interação de Configuração (do inglês: CI - *Configuration Interaction*) entre ^3LC e $^3\text{MLCT}$.

Inicialmente, considera-se que o estado $^3\text{MLCT}$ é o estado de menor energia e por meio da Equação 4, a função de onda do estado excitado tripleto influenciado por SOC ($\Psi_{\text{T SOC}_1}$) será formada, onde α é o coeficiente que fornece uma estimativa do grau de perturbação (mistura) da componente $^1\text{MLCT}$ no caráter $^3\text{MLCT}$ não perturbado. O coeficiente α é determinado pela razão entre o acoplamento spin-orbital da matriz $\langle ^3\text{MLCT} | \hat{H}_{\text{so}} | ^1\text{MLCT} \rangle$, onde $\hat{H}_{\text{so}}$ é o operador Hamiltoniano spin-orbital, sobre a diferença de energia entre os estados, ΔE , mostrado na Equação 5. O grau de mistura é fortemente influenciado pela diferença de energia entre os estados $^1\text{MLCT} - ^3\text{MLCT}$, portanto quanto

maior o ΔE , menor será o coeficiente de contribuição do caráter singleto no tripleto misturado.

$$\Psi_{T\text{ SOC}_1} = \sqrt{1 - \alpha^2} |^3\text{MLCT}\rangle + \alpha |^1\text{MLCT}\rangle \text{ (Equação 4)}$$

$$\alpha = \frac{\langle ^3\text{MLCT} | \hat{H}_{\text{so}} | ^1\text{MLCT} \rangle}{\Delta E} \text{ (Equação 5)}$$

Agora assumimos que o estado tripleto de menor energia é o ^3LC ($\pi \rightarrow \pi^*$), os autores argumentam que a mistura por SOC direto entre o estado ^3LC e $^1\text{MLCT}$ é desprezível. Em vez disso foi sugerido um mecanismo de duas etapas. Inicialmente há a mistura por Interação de Configuração (CI) onde a regra seleção $\Delta S = 0$ é mantida entre os estados de mesma multiplicidade ^3LC com $^3\text{MLCT}$, e subsequente, SOC direto entre o ^3LC agora perturbado com $^1\text{MLCT}$ ^{33, 38}.

Por meio da Equação 6, a função de onda do estado excitado ^3LC é calculado por CI ($\Psi_{T\text{ CI}}$), onde β é o coeficiente do grau de perturbação da componente $^3\text{MLCT}$ no caráter ^3LC não perturbado. O coeficiente β é determinado pela razão entre a mistura da matriz $\langle ^3\text{LC} | \hat{H}_{\text{CI}} | ^3\text{MLCT} \rangle$, onde $\hat{H}_{\text{CI}}$ é o operador Hamiltoniano de Interação de Configuração, e mostrado na Equação 7. A diferença de energia dos estados ΔE é importante para avaliar o grau do coeficiente β do caráter $^3\text{MLCT}$ no ^3LC .

$$\Psi_{T\text{ CI}} = \sqrt{1 - \beta^2} |^3\text{LC}\rangle + \beta |^3\text{MLCT}\rangle \text{ (Equação 6)}$$

$$\beta = \frac{\langle ^3\text{LC} | \hat{H}_{\text{CI}} | ^3\text{MLCT} \rangle}{\Delta E} \text{ (Equação 7)}$$

Yersin e colaboradores³³ descrevem, por fim, a mistura que pode ocorrer, a depender do grau, por SOC direto entre ^3LC , perturbado, e o estado singleto $^1\text{MLCT}$. Na Equação 8 tem-se a expressão que corresponde à função de onda do estado excitado gerado $\Psi_{T\text{ SOC}_2}$. O coeficiente γ , Equação 9, leva em consideração o grau de perturbação da componente $^1\text{MLCT}$ no caráter ^3LC , determinado pela razão entre o acoplamento spin-

orbital da matriz $\langle {}^3\text{LC} | \hat{H}_{\text{SO}} | {}^1\text{MLCT} \rangle$, onde $\hat{H}_{\text{SO}}$ é o operador Hamiltoniano spin-orbital, sobre a diferença de energia entre os estados, ΔE .

$$\Psi_{\text{T SOC}_2} = \sqrt{1 - \gamma^2} |{}^3\text{LC}\rangle + \gamma |{}^1\text{MLCT}\rangle \text{ (Equação 8)}$$

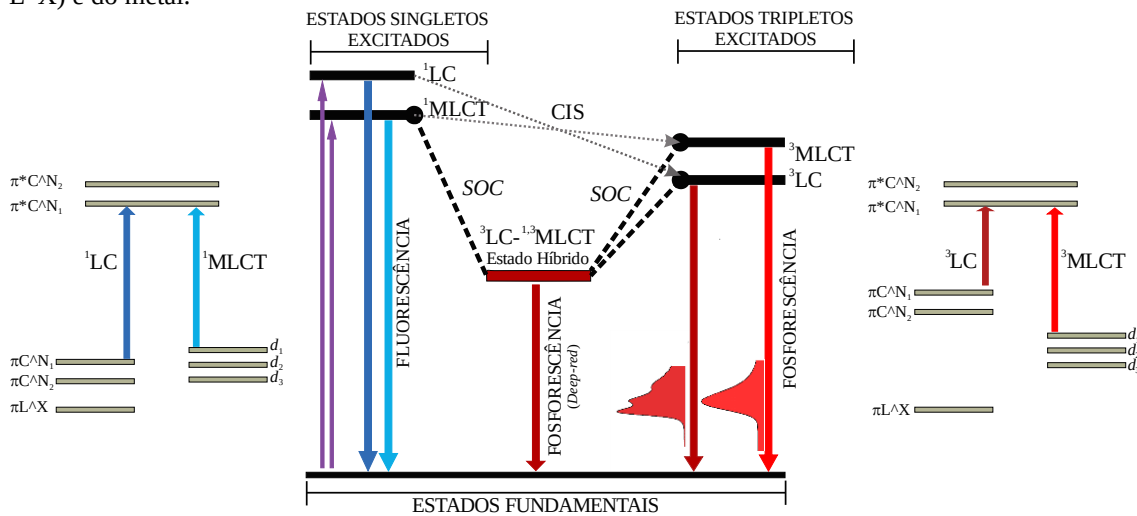
$$\gamma = \frac{\langle {}^3\text{LC} | \hat{H}_{\text{SO}} | {}^1\text{MLCT} \rangle}{\Delta E} \text{ (Equação 9)}$$

É razoável considerar que a mistura total pode ser determinada pela Equação 10, onde a função de onda resultante $\Psi_{{}^3\text{LC}-{}^1,{}^3\text{MLCT}}$ é o estado híbrido emissivo de mais baixa energia.

$$\Psi_{{}^3\text{LC}-{}^1,{}^3\text{MLCT}} = \Psi_{\text{T SOC}_1} + \Psi_{\text{T CI}} + \Psi_{\text{T SOC}_2} \text{ (Equação 10)}$$

O estado híbrido ${}^3\text{LC}-{}^1,{}^3\text{MLCT}$ resultante da mistura por CI e SOC entre os estados excitados tripletos LC, MLCT e singleto MLCT é ilustrado no Diagrama simplificado de Jablonski, Figura 9. No diagrama os processos fotofísicos de fluorescência (${}^1\text{MLCT}$) e fosforescência (${}^3\text{LC}$, ${}^3\text{MLCT}$) são ilustrados, assim como o perfil espectral de emissão ${}^3\text{LC}$ e ${}^3\text{MLCT}$ típicos de um complexo de irídio(III).

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 ${}^3\text{LC}-{}^1,{}^3\text{MLCT}$. 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.



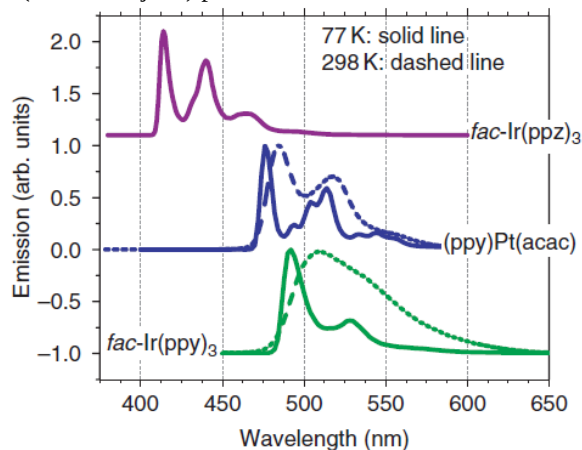
Fonte: Adaptado de^{39, 40, 42}.

A análise proveniente da emissão de complexos de Ir(III) deve fornecer informações acerca dos processos dos estados excitados, que resultam na luminescência. A fosforescência é originada em um estado híbrido entre a transição ^3LC e $^1,^3\text{MLCT}$, e o estado misto final pode carregar mais o caráter MLCT ou LC, dependendo da energia dos ligantes^{35,41}. A mistura dos estados singletos e tripletos também torna a transição mais rápida e uma maior taxa de decaimento fornece maiores rendimentos quânticos, visto que transições de caráter tripleto são formalmente proibidas. Quando é analisado o contexto de mistura, uma maior participação do estado MLCT fornece maiores rendimentos quânticos. Estado ^3LC apresenta tempos de vida maiores, quando comparado com tempos mais curtos do estado $^3\text{MLCT}$ ³⁴.

Complexos de Ir(III) são interessantes devido à fácil modulação do estado emissivo, pela escolha seletiva de ligantes que podem favorecer a mistura dos estado LC e MLCT. Ligantes doadores estabilizam o estado MLCT, diminuindo o ΔE com ^3LC , causando uma maior mistura⁴². Ligantes doadores de elétrons desestabilizam seletivamente o orbital d do íon irídio(III), diminuindo a diferença de energia da transição MLCT $d\pi(\text{Ir}) \rightarrow \pi^*_{\text{CAN}}$.

A análise do perfil espectral de emissão e as taxas de decaimento devem ser feitas, como exemplo da Figura 10, onde é possível observar que a emissão com maior caráter ^3LC tem estrutura vibrônica, enquanto a emissão proveniente dos estados $^3\text{MLCT}$ normalmente tem um perfil gaussiano. Importante ressaltar que a temperatura influencia nos níveis de energia, logo o perfil resultante pode se interconverter, além da influência direta do ligante ancilar.

Figura 10: Espectros de fotoluminescência dos complexos fac-Ir(ppy)_3 , $(\text{ppy})\text{Pt(acac)}$ e fac-Ir(ppz)_3 em 77 K (linha sólida) e 298K (linha tracejada) para determinar o caráter ^3LC e $^3\text{MLCT}$.



Fonte: Adaptado de⁴⁰

2.2.3 Transferência de Energia em Complexos Heterobimetálicos Ir(III) – Ln(III)

Como já citado os complexos de Ir(III) têm seu estado emissivo $^3\text{LC-}^{1,3}\text{MLCT}$ de caráter fosforescente facilmente modulável que sofre influência do SOC, apresentando emissão deslocada para a região de interesse em aplicação dos LSCs. O uso de um segundo centro metálico no sistema pode potencializar as misturas com deslocamento do estado híbrido $^3\text{LC-}^{1,3}\text{MLCT}$ por influência do SOC do segundo metal.

Essa estratégia pode ser empregada na construção de um complexo heterobimetálico entre o irídio(III)–lantânídeo(III), onde a coordenação do lantânídeo pode diminuir ainda mais a energia do estado híbrido $^3\text{LC-}^{1,3}\text{MLCT}$, visto que a contribuição do $\text{SOC}_{\text{Ln(III)}}$ pode favorecer ainda mais a mistura entre os estados excitados. Isso foi observado em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa⁷ e em artigos recentes^{3,43}. Desta maneira a contribuição do $\text{SOC}_{\text{Ln(III)}}$ influencia no estado emissivo, havendo um deslocamento batocrômico de interesse para aplicação em LSC, aumentando o deslocamento Stokes de emissão.

Os complexos heterobimetálicos *d-f* contendo o íon irídio(III) e íons lantânídeos(III) são atraentes por dois processos eficientes que podem ser aproveitados. O primeiro refere-se em gerar um estado híbrido emissor $^3\text{LC-}^{1,3}\text{MLCT}$ com a contribuição intrínseca do $\text{SOC}_{\text{Ln(III)}}$, com deslocamento na emissão. O segundo processo que pode ser observado é a transferência de energia intercomplexos do estado $^3\text{LC-}^{1,3}\text{MLCT}$ para os níveis emissores dos Ln(III) com baixos níveis excitados e que apresentam emissão no infravermelho próximo, como é o caso do Nd(III), Er(III) e Yb(III).

Complexos heterobimetálicos contendo íons Ir(III)–Ln(III) já foram relatados na literatura, no sistema heterobimetálico estudado por CHEN et al. (2008)⁴⁴ houve a coordenação do íon európio ao complexo de irídio com o uso de um ligante em ponte β -dicetona. Nesse sistema houve a transferência de energia do estado híbrido para o nível emissor do Eu(III), sensibilizando eficientemente o íon.

Neste aspecto a transferência de energia é desfavorecida quando o nível emissor do Ln(III) é alta, objetivando somente a contribuição do SOC do Ln(III). Quando é analisado complexos heterobimetálicos com níveis emissores de menor energia com emissão no infravermelho, como Nd(III), Er(III) e Yb(III), esse processo é interessante. Isto foi relatado em estudos como de CHEN et al. (2009⁴⁵, 2014⁴), onde foram relatados complexos heterobimetálicos com o uso de ligantes em ponte $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ e $\text{N}^{\wedge}\text{O}$. Os autores relataram espectros característicos das bandas estreitas de emissão dos lantânídeos,

comprovando a transferência de energia, além de observar deslocamento da emissão proveniente do estado híbrido inicial $^3\text{LC-}^{1,3}\text{MLCT}$, agora com a influência do $\text{SOC}_{\text{Ln(III)}}$.

Os íons lantanídeos(III) possuem valores da constante de acoplamento spin-orbital (ζ) consideravelmente altas, com o aumento ao percorrer a série lantanídica. A Tabela 1 apresenta os valores da constante de acoplamento spin-orbital para os lantanídeos no estado de oxidação +3. Em destaque os valores da ζ de metais de transição do bloco 5d que podem ser utilizados para aumentar o Cruzamento Intersistema (CIS) pela formação do estado híbrido $^3\text{LC-}^{1,3}\text{MLCT}$.

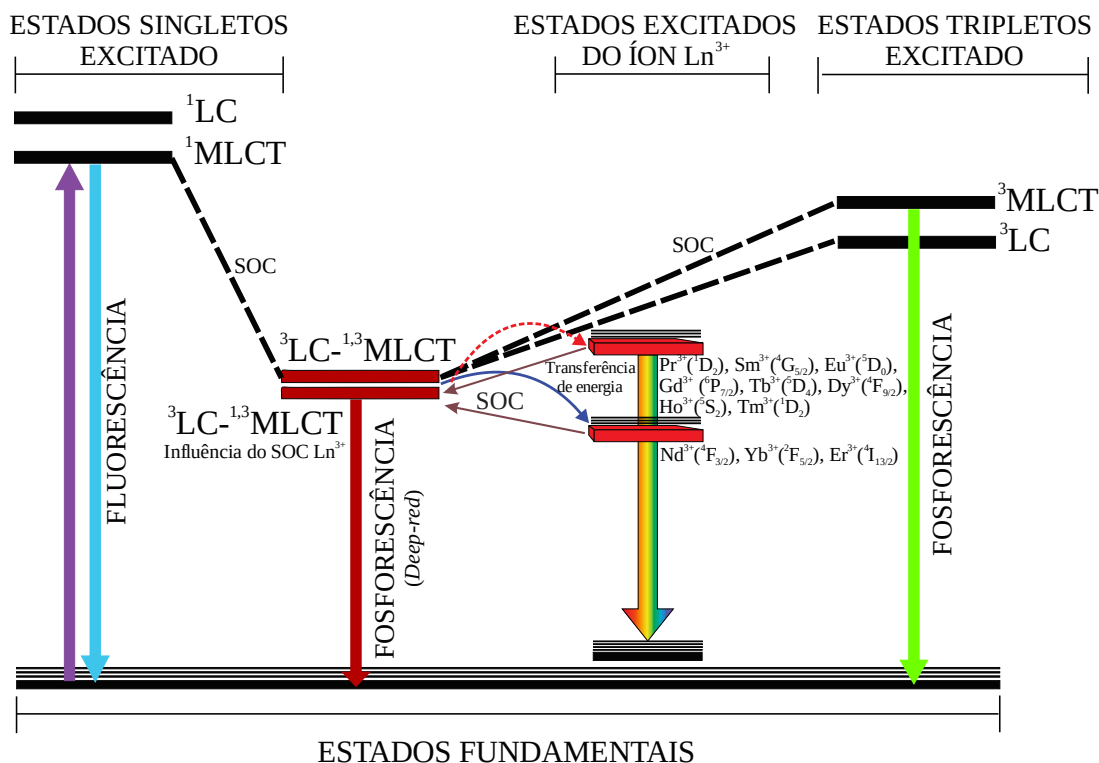
Tabela 1: Valores da constante de acoplamento spin-orbital (ζ) dos íons lantanídeos(III) e alguns metais de transição 5d.

Íons(III)	Constante acoplamento spin-orbital (ζ) (cm^{-1})	Íons(III)	Constante acoplamento spin-orbital (ζ) (cm^{-1})
Ce	625	Er	2369
Pr	758	Tm	2628
Nd	884	Yb	2870
Pm	1000	Ir	4430
Sm	1157	Metais(0)	Constante acoplamento spin-orbital (ζ) (cm^{-1})
Eu	1326	Re	2200
Gd	1450	Os	3500
Tb	1709	Ir	3909
Dy	1932	Pt	4000
Ho	2141		

Fonte: Adaptado de^{46, 47}.

Os processos fotofísicos dos estados excitados que podem ocorrer em complexos heterobimetálicos Ir(III)–Ln(III) podem ser ilustrados pelo Diagrama simplificado de Jablonski da Figura 11. O estado híbrido formado $^3\text{LC-}^{1,3}\text{MLCT}$ pode sofrer deslocamento batocrômico por influência do acoplamento spin-orbital dos íons Ln(III).

Figura 11: 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).



Fonte: Adaptado de^{34,48}.

2.2.4 O íon Európio(III)

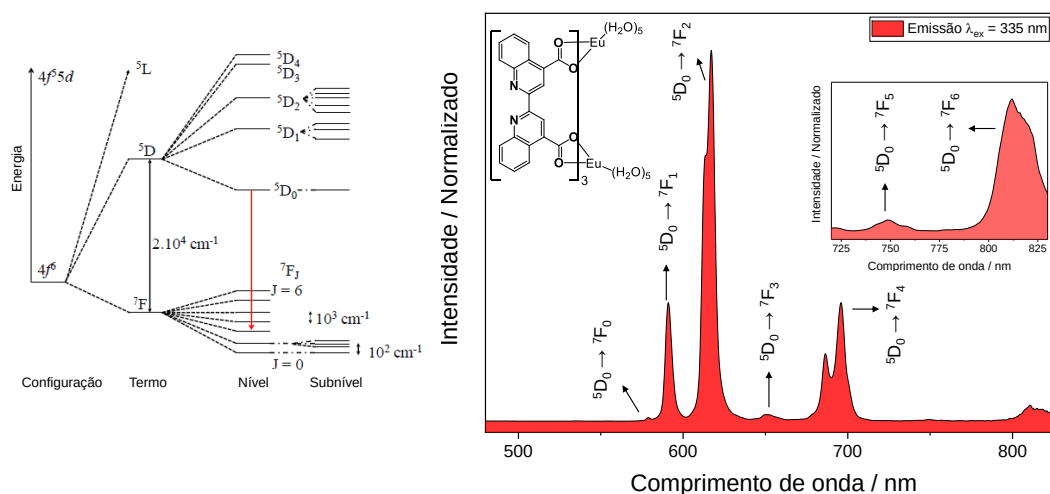
Os compostos contendo o íon Eu(III), dentre todos os lantanídeos, têm sido um dos mais relatados na área sobre luminescência devido suas características próprias, tais como: múltiplas emissões por conta das várias transições eletrônicas, emissões estas muito definidas com bandas estreitas na região do vermelho, alta pureza de cor, elevados rendimentos quânticos e longos tempos de vida da ordem de 10^{-6} a 10^{-3} segundos^{49,50}. Além disso, seus espectros de emissão fornecem importantes informações sobre a influência do campo ligante e dos processos de transferência de energia e eficiência quântica do estado emissor. Tais características permitem a sua utilização como material luminescente em diversas áreas, além do Eu(III) ser considerado uma sonda luminescente capaz de fornecer informações estruturais do ambiente químico ao seu redor através da análise de seu espectro de emissão, principalmente⁵¹.

As transições que ocorrem no íon Eu(III) são originárias nos orbitais $4f$, transições estas intraconfiguracionais $f-f$. Para isto é importante conhecer os termos espectroscópicos ($^{2S+1}L_J$) do Eu(III). Com configuração eletrônica $[Xe] 4f^6$, apresenta o termo de menor energia um septeto ($2S+1 = 2 \times 3 + 1 = 7$) e o momento orbital de menor energia é $L=3$,

correspondente ao termo F. Logo, tem-se ${}^7F_J$, no qual J corresponde aos valores no intervalo de $|L+S|$ e $|L-S|$, ou seja, $0 \leq J \leq 6$.

Para compreender melhor as transições $f-f$ que ocorrem no íon Eu(III), são apresentados na Figura 12, um espectro de luminescência característico de um complexo com um ligante ácido carboxílico sintetizado neste trabalho, denominado $[Eu_2(bqdc)_3(H_2O)_{10}]$, juntamente com um diagrama de energia para o íon Eu(III), demonstrando como as transições $f-f$ ocorrem entre os estados ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$.

Figura 12: Diagrama de energia parcial da configuração Eu(III) $4f^6$ representando a repulsão intereletrônica (termos), acoplamento spin-orbital (níveis) e efeitos de campo cristalino (subníveis). Na seta **vermelha** indicando a transição do estado excitado ${}^5D_0$ para os estados fundamentais ${}^7F_J$. Espectro de emissão do complexo $[Eu_2(bqdc)_3(H_2O)_{10}]$, com todas as transições do Eu(III).



Fonte: Diagrama adaptado de^{50,52,53}.

O padrão de desdobramento dos termos espectroscópicos dos íons lantanídeos é dependente da simetria ao qual o íon está inserido, e quando é analisado o Eu(III), ele apresenta uma maior singularidade em relação aos outros íons lantanídeos, visto que o estado fundamental ${}^7F_0$ e o nível emissor ${}^5D_0$, são não-degenerados. O desdobramento do campo ligante não ocorre para esses níveis, facilitando a interpretação dos espectros de excitação e emissão de compostos onde este íon está inserido. As bandas de emissão observadas nos espectros do Eu(III) ocorrem entre os estados ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ e 6) e acontecem na região de 570 a 840 nm ⁵⁰, conforme demonstrado no espectro da Figura 12, onde foi possível observar todas as transições.

A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ governada por dipolo elétrico é observada se o Eu(III) estiver presente em um sítio sem centro de inversão. Esta transição é proibida pela regra de seleção do ΔJ da teoria de Judd-Ofelt, porém, a ocorrência dessa transição pode ser

explicada através da mistura de J's causada pela perturbação dos componentes ímpares do campo cristalino⁵⁴.

A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ é permitida por dipolo magnético sem contribuição do dipolo elétrico. É uma transição independente do campo ligante formado. Por isso, as bandas referentes a essa transição não sofrem alteração de sua taxa de emissão, e por isso é uma transição muito utilizada como referência para estudar a influência exercida pela vizinhança nas demais transições eletrônicas no íon Eu(III), sendo considerada um padrão interno⁷.

Outra importante transição é a $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ governada por dipolo elétrico, chamada de hipersensível, pois sua intensidade é extremamente sensível ao ambiente químico ao qual o íon Eu(III) está inserido. Normalmente apresenta uma alta intensidade em ambiente de baixa simetria, além de ser uma transição importante para indicar sensibilização ao íon Eu(III) pelo efeito antena.

A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ é em geral muito fraca, pois é proibida de acordo com a teoria de Judd-Ofelt, e essa transição só pode ganhar intensidade via mistura do J. Assim como a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ é governada por dipolo elétrico forçado. Essa transição apresenta intensidade de média à forte e também é sensível ao ambiente químico ao qual o íon Eu(III) está inserido.

As transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_5$ (740–770 nm) e $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$ (810–840 nm) são observáveis, entretanto, a grande maioria dos trabalhos relatados não são discutidas essas transições, visto que ocorrem na região espectral de baixa sensibilidade da grande maioria dos espectrofluorímetros, além disso, essas transições são de baixa intensidade e em uma região espectral que o olho humano pouco consegue detectar.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

O trabalho tem como objetivo preparar e caracterizar uma série de novos complexos heteroléticos de irídio(III) e heterobimetálico irídio(III)–európio(III) emissores no *deep-red* com diferentes ligantes. Investigar as propriedades fotofísicas do estado híbrido $^3\text{LC} \rightarrow ^1,^3\text{MLCT}$ influenciado pelo acoplamento spin-orbital, visando o desenvolvimento de compostos que possam atuar como Concentradores Solares Luminescentes (LSCs).

3.2 Objetivos Específicos

- Síntese dos dímeros precursores de Ir(III) $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2]$ com os ligantes 2-fenilpiridina (ppy) e 2-fenilquinolina (phq), benzo[h]quinolina (bzq) e 2-benzo[b]tiofen-2-ilpiridina (btpy).
- Síntese e caracterização de novos complexos heteroléticos luminescentes de Ir(III) com ligantes ancilares em ponte $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2\text{N}^{\wedge}\text{N}]$ ($\text{N}^{\wedge}\text{N} = \text{tpz/bqdc}$). Elucidação estrutural dos complexos e caracterização fotofísica do estado excitado.
- Elucidação do estado emissor híbrido $^3\text{LC} \rightarrow ^1,^3\text{MLCT}$ pela Teoria da Densidade Funcional Dependente do Tempo (TD-DFT) e relacionar com dados fotofísicos empíricos.
- Preparo de filmes de polimetilmetacrilato (PMMA) variando a concentração dos complexos heteroléticos de Ir(III). Avaliar as mudanças fotofísicas dos complexos de Ir(III) imobilizados nos filmes e o efeito da concentração nos processos de fotoluminescência.
- Síntese de um novo complexo heterobimetálico Ir(III)–Eu(III) com o complexo ligante Ir(pb). Caracterizações estruturais e de elucidação dos processos fotofísicos de transferência de energia e efeito adicional da constante de acoplamento spin-orbital do íon Eu(III) no estado híbrido $^3\text{LC} \rightarrow ^1,^3\text{MLCT}$.

4. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Os novos complexos heterolépticos de Ir(III) e heterobimetálico Ir(III)–Eu(III); e filmes foram caracterizados pelas seguintes técnicas fotofísicas:

4.1 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um Espectrofotômetro da marca Perkin Elmer modelo Frontier, equipado com módulo ATR de diamante; as medidas foram feitas no intervalo de 250 a 4000 cm^{-1} com resolução de $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ e 100 varreduras. Este equipamento pertence ao Laboratório de Catálise Organometálica e Materiais (LaCOM) sob responsabilidade dos Profs. Drs. Valdemiro Pereira de Carvalho Júnior e Beatriz Eleutério Góí, Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências e Tecnologia – UNESP Presidente Prudente.

4.2 Espectroscopia de Absorbância no Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

As medidas de espectroscopia de absorção no UV-Vis para os ligantes e complexos foram realizadas no espectrofotômetro da marca PerkinElmer modelo Lambda 25, feixe duplo. Para análise do perfil dos espectros e cálculo do coeficiente de absortividade foi escolhido o solvente diclorometano pela janela de absorção não prejudicar a análise e por ter apresentado bandas mais definidas. A relação de Tauc foi determinada em dimetilsulfóxido, mantendo o solvente DMSO para todos os demais estudos. Todas as medidas foram realizadas sob concentrações conhecidas de $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, medidas em cubetas de quartzo com 1 cm de caminho óptico, usando o solvente sem o analito na cubeta de referência. Os espectros dos filmes de PMMA foram obtidos usando como referência o filme de PMMA a 0%. Este equipamento encontra-se no Laboratório de Tecnologia de Borrachas e Aplicações (LTBA), sob responsabilidade do Prof. Dr. Aldo Eloizo Job, Departamento de Física da Faculdade de Ciências e Tecnologia – UNESP Presidente Prudente.

4.3 Espectroscopia de Fotoluminescência (EFL)

Os espectros de fotoluminescência dos complexos de Ir(III) e heterobimetálico Ir(III)–Eu(III) foram obtidos utilizando o Espectrofluorímetro Horiba Jobyn Yvon Fluorolog, equipado com CW e lâmpada de xenônio como fonte de excitação. Os experimentos de emissão resolvido no tempo para os complexos de Ir(III) foram adquiridos em mesmo equipamento com resolução temporal de nanossegundos com lazer

pulsado modelo Horiba Delta Diodo ($\lambda_{\text{exc}} = 370 \text{ nm}$, frequência = 20 kHz). Para investigar o tempo de vida do sistema heterobimetálico Ir(III) – Eu(III) foi utilizado ambos os métodos de excitação (lâmpada de Xe e laser pulsado). Os rendimentos quânticos dos complexos e filmes de PMMA com complexos de Ir(III) foram obtidos pelo método absoluto em esfera integradora recoberta com BaSO₄ modelo Horiba Quanta- ϕ . Todas as amostras dos complexos foram realizadas em solução de DMSO a $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ e para as medidas de rendimento quântico foi borbulhado nitrogênio por 5 min. para retirada do oxigênio. Estes equipamentos encontram-se no Instituto de Física de São Carlos (IFSC–USP) sob a responsabilidade da Profa. Dra. Andréa Stucchi de Camargo.

Os espectros de fotoluminescência dos filmes de PMMA com complexos de Ir(III) foram obtidos através do espectrômetro de fluorescência PerkinElmer LS 55, disponível no Laboratório de Luminescência em Materiais e Sensores, coordenado pela Profa. Dra. Ana Maria Pires e pelo Prof. Dr. Sergio A. M. Lima, Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências e Tecnologia – UNESP Presidente Prudente.

4.4 Espectrometria de Massas (MALDI-TOF)

Os espectros de massas MALDI-TOF foram obtidos no equipamento Espectrômetro Bruker Autoflex III Smartbean, equipado com um laser Nd:YAG modificado (330-360, 495-540, 808, 990-1080 nm). As medições foram realizadas no modo positivo usando configuração linear, com os seguintes parâmetros: tensão da fonte de íons 1 de 16,6 kV, tensão da fonte de íons 2 de 9 kV, 300 disparos de laser por espectro a uma taxa de 100 Hz. A matriz 1,5-diaminonaftaleno foi dissolvida em DCM (0,1 mg/mL) e aplicada no local contendo a amostra dos complexos também em DCM. As análises foram realizadas no Centro de Laboratórios Multiusuários (CELAM) do Instituto de Ciências Biológicas ICB – UFMG – Universidade Federal de Minas Gerais, sob supervisão do Professor Dr. Thiago Verano-Braga.

4.5 Ressonância Magnética Nuclear de ¹H

Os complexos heteroléticos de Ir(III) foram caracterizados por RMN-¹H, medidas realizadas no equipamento BRUKER AVANCE-III HD - 500 MHz (14,1 Teslas). Este equipamento se encontra no Laboratório de Química Orgânica Fina (LQOF) sob responsabilidade do Prof. Dr. Eduardo René Pérez González, Departamento

de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências e Tecnologia – UNESP Presidente Prudente.

4.6 Voltametria Cíclica (CV)

As medidas de CV foram coletadas usando um Potenciostato/Galvanostato PGSTAT204 com módulo de impedância, operando no *software* Mestre Nova 2.1.3. As medições foram coletadas a 25 °C em dimetilsulfóxido $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ ($0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) como eletrólito de suporte e ferroceno como padrão interno, sob atmosfera de nitrogênio, utilizando uma célula eletroquímica de 40 mL com um sistema de três eletrodos, sendo: 1) eletrodo de trabalho: disco de platina com diâmetro de 2 mm; 2) eletrodo auxiliar: fio de platina; 3) eletrodo de referência: Ag/AgCl em solução saturada de KCl. As medidas foram realizadas no Laboratório de Catálise Organometálica e Materiais (LaCOM), sob responsabilidade dos Profs Drs. Valdemiro Pereira de Carvalho Júnior e Beatriz Eleutério Góti, Faculdade de Ciências e Tecnologia – UNESP Presidente Prudente.

4.7 Análise Elementar

As medidas de análise elementar do complexo heterobimetálico $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-bqdc})\text{Eu}(\text{Cl})_3(\text{H}_2\text{O})_4]$ e complexo $[\text{Eu}_2(\text{bqdc})_3(\text{H}_2\text{O})_{10}]$ foram realizadas no equipamento Analisador elementar – Perkin Elmer 2400 series ii, podendo determinar carbono, nitrogênio, hidrogênio (CHN). Equipamento disponível no Instituto de Química – Universidade de São Paulo.

4.8 Cálculos Teóricos e *Softwares*

Cálculos teóricos baseados na densidade eletrônica foram realizados por meio do *software* Orca 5.0.3. A otimização das estruturas do estado fundamental foi realizada usando *software* GFNn-XTB acoplado no Orca 5.0.3 no nível da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) com o funcional $\omega\text{B97x-D4}$. Cálculos de TD-DFT foram realizados para investigar a natureza do estado excitado, estimar as energias e forças do oscilador dos estados singletos e tripletos. O funcional usado no cálculo foi o híbrido separado a longa distância $\omega\text{B97x-D3}$ usando a correção de dispersão D3 para dados de transferência de carga mais precisos. O conjunto de base Def2-TZVP foi usado em todos os cálculos juntamente com o efeito relativístico ZORA (aproximação relativística de ordem zero) aplicado no átomo de Ir(III) somente. Todos os cálculos também foram realizados em

dimetilsulfóxido como solvente, usando um modelo de solvatação conhecido como modelo contínuo polarizável tipo condutor (CPCM). Os resultados da densidade eletrônica foram plotados usando ChemCraft 1.8.

Para cálculos teóricos das taxas de decaimento radiativa e não radiativa utilizou-se o *software* OCTAVE 6.4.0 para resolver as funções com os dados dos elementos da matriz e funções de onda examinados no *software* MULTIWFN. Todos os *softwares* são de acesso livre, exceto ChemCraft 1.8. que possui licença paga.

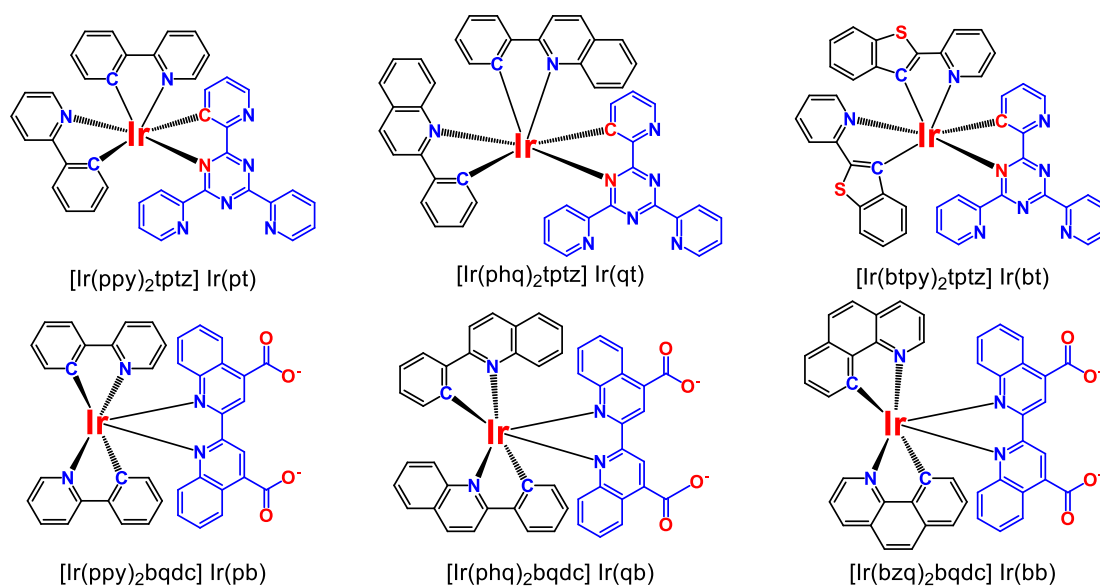
CAPÍTULO 2 – COMPLEXOS HETEROLÉPTICOS DE Ir(III)

1. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Todos os dímeros precursores propostos $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{ppy})_2]$, $[\text{Ir}(\text{phq})_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{phq})_2]$ e $[\text{Ir}(\text{bzq})_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{bzq})_2]$ foram sintetizados com sucesso. Além desses propostos, o dímero $[\text{Ir}(\text{btpy})_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{btpy})_2]$ de doação do Dr. Alberto Bossi, do Instituto de Ciências e Tecnologias Moleculares (ISTM) de Milão, Itália também foi utilizado para síntese dos complexos heterolépticos.

Também foram sintetizados com sucesso as séries de complexos heterolépticos catiônicos $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{tptz}]^+$, $[\text{Ir}(\text{phq})_2\text{tptz}]^+$, $[\text{Ir}(\text{btpy})_2\text{tptz}]^+$ e aniônicos $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{bqdc}]^-$, $[\text{Ir}(\text{phq})_2\text{bqdc}]^-$, $[\text{Ir}(\text{bzq})_2\text{bqdc}]^-$, configurando um conjunto promissor para investigar suas propriedades fotofísicas. As estruturas propostas de todos os complexos heterolépticos são apresentadas na Figura 13. Já na Figura 17, mais a frente tem-se fotografias do pó dos complexos (ii) e quando em solução DMSO (iii).

Figura 13: Série de complexos heterolépticos de Ir(III).



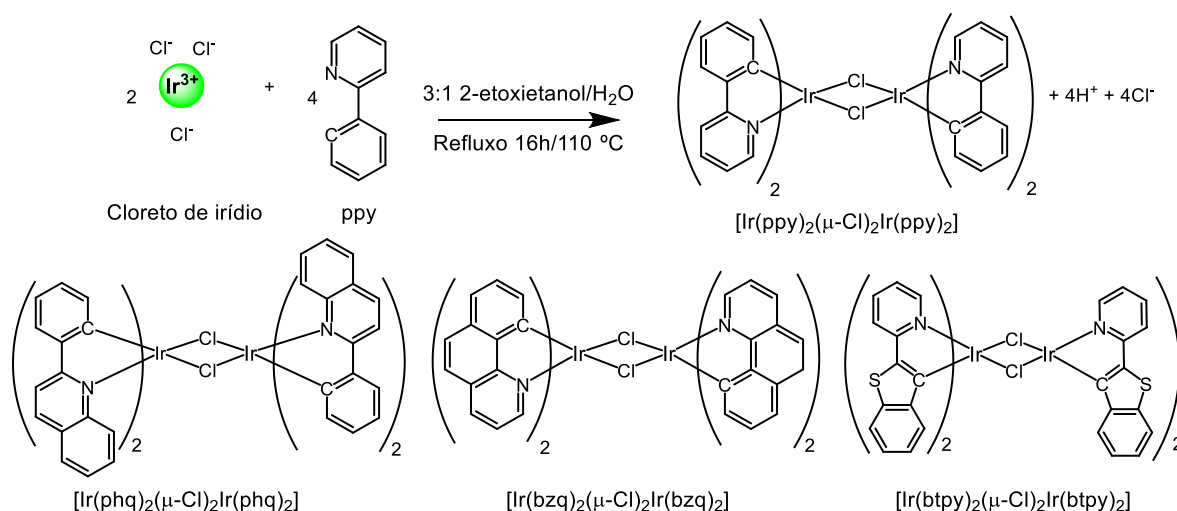
Fonte: Autoria própria.

O presente trabalho é compreendido em 3 etapas sintéticas fundamentais (i) síntese dos dímeros precursores $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2]$, (ii) síntese dos complexos heterolépticos de Ir(III), e (iii) síntese do complexo heterobimetálico Ir(III)–Eu com o complexo ligante Ir(pb), visando sua propriedade luminescente para a aplicação como LSCs.

1.1 Síntese dos Dímeros $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2]$ ($\text{C}^{\wedge}\text{N} = \text{ppy/phq/bzq/btpy}$)

A síntese dos dímeros precursores de irídio com os ligantes do tipo $\text{C}^{\wedge}\text{N}$ se baseou na síntese clássica de Nonoyama (1974⁵⁵, 1979⁵⁶). As massas do $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (153 mg, 0,434 mmol) e respectivos ligantes ppy (156 μL , 190 mg, 1,08 mmol), (phq = 223 mg, 1,08 mmol), bzq (190 mg, 1,08 mmol) foram dissolvidas em uma mistura 3/1 (v/v) de 2-etoxietanol/água (30 mL). A reação se processou sob refluxo por 16 horas em agitação e aquecimento a uma temperatura de 110 °C (Esquema de síntese, Figura 14). Ao final, a reação foi resfriada a temperatura ambiente e adicionada água para forçar a precipitação dos dímeros. O precipitado foi filtrado a pressão reduzida e lavado com várias porções de água (5 mL) e pequenas porções de éter etílico a frio. Complexo (Rendimento), coloração do pó: $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{ppy})_2]$ (89,6%), amarela; $[\text{Ir}(\text{phq})_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{phq})_2]$ (74,0%), vermelha; $[\text{Ir}(\text{bzq})_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{bzq})_2]$ (80,2%), verde.

Figura 14: Esquema da síntese dos dímeros precursores $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2]$ ($\text{C}^{\wedge}\text{N} = \text{ppy/phq/bzq/btpy}$).



Fonte: Autoria própria.

1.2 Síntese dos Complexos Heterolépticos $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2\text{tptz}]$ e $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2\text{bqdc}]$

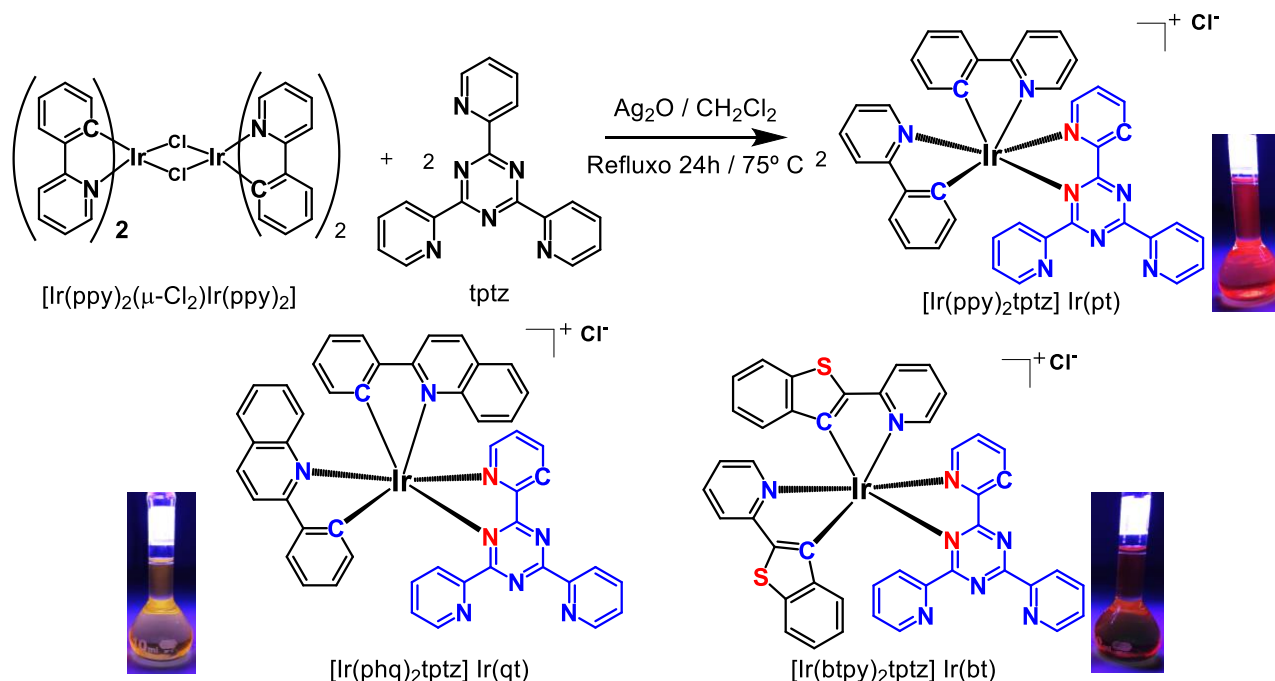
Seis complexos heterolépticos de Ir(III) foram sintetizados, partindo dos precursores $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{ppy})_2]$, $[\text{Ir}(\text{phq})_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{phq})_2]$, $[\text{Ir}(\text{bzq})_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{bzq})_2]$ e $[\text{Ir}(\text{btpy})_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{btpy})_2]$ com os ligantes em ponte tptz e bqdc. O esquema da síntese dos complexos heterolépticos $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2\text{tptz}]$ ($\text{C}^{\wedge}\text{N} = \text{ppy/phq/btpy}$), está ilustrado na Figura 15.

Síntese do complexo [Ir(ppy)₂tptz]Cl, Ir(pt): Inicialmente, a massa de 67 mg (0,062 mmol) do dímero organometálico ciclometalado [Ir(ppy)₂(μ-Cl)₂Ir(ppy)₂] foi solubilizada em diclorometano (15 mL) e transferida para balão de fundo redondo. Em seguida, foi adicionado ao balão 47 mg (0,150 mmol) de excesso do 2,4,6-Tris(2-piridil)-s-triazina (tptz) solubilizado em diclorometano (15 mL). Na tentativa de forçar a coordenação C^N do ligante em ponte tptz utilizou-se 35 mg (0,150 mmol) de Ag₂O. O óxido de prata tem como função auxiliar na ciclometalação e retirada dos cloretos, via muito utilizada em sistemas contendo carbenos⁵⁷. O sistema reacional foi mantido sob refluxo a 75 °C por 24 horas. Após o término da reação a solução foi mantida em aquecimento para evaporação do solvente ao mínimo e acrescido hexano para forçar a precipitação. O precipitado foi filtrado a pressão reduzida e lavado com porções de água e hexano. O complexo foi purificado por coluna cromatográfica com sílica gel e etanol como eluente, obtendo um pó de coloração alaranjada. Rendimento: 68,3%.

Síntese do complexo [Ir(phq)₂tptz]Cl, Ir(qt): O dímero organometálico ciclometalado [Ir(phq)₂(μ-Cl)₂Ir(phq)₂], 70 mg (0,055 mmol), foi solubilizado em diclorometano (15 mL) e transferido para o balão de fundo redondo. Em seguida, 45 mg (0,144 mmol) de excesso do 2,4,6-Tris(2-piridil)-s-triazina (tptz), inicialmente solubilizado em diclorometano (15 mL), foi gotejado à solução do dímero. A massa de 33 mg (0,142 mmol) de Ag₂O foi adicionada ao sistema. As condições de síntese e purificação foram idênticas às realizadas para o complexo de Ir(pt), obtendo um pó de coloração alaranjada. Rendimento: 60,4%.

Síntese do complexo [Ir(btpy)₂tptz]Cl, Ir(bt): O complexo Ir(bt) foi sintetizado de acordo com o mesmo procedimento anterior da série com tptz. As massas do dímero [Ir(btpy)₂(μ-Cl)₂Ir(btpy)₂] de 66 mg (0,051 mmol) e do ligante N^N, 40 mg (0,128 mmol), foram solubilizadas e mantidas no sistema reacional com adição de Ag₂O 27 mg (0,117 mmol). Após os procedimentos de purificação, o complexo foi isolado como um pó amarelado. Rendimento: 73,5%.

Figura 15: Esquema da síntese dos complexos heterolépticos entre os dímeros $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2]$ ($\text{C}^{\wedge}\text{N}$ = ppy/phq/btpy) com o ligante em ponte tptz via coordenação pelo sítio $\text{N}^{\wedge}\text{N}$. Fotografias das soluções de complexos sob luz UV ($\lambda_{\text{máx}} = 350 \text{ nm}$).



Fonte: Autoria própria.

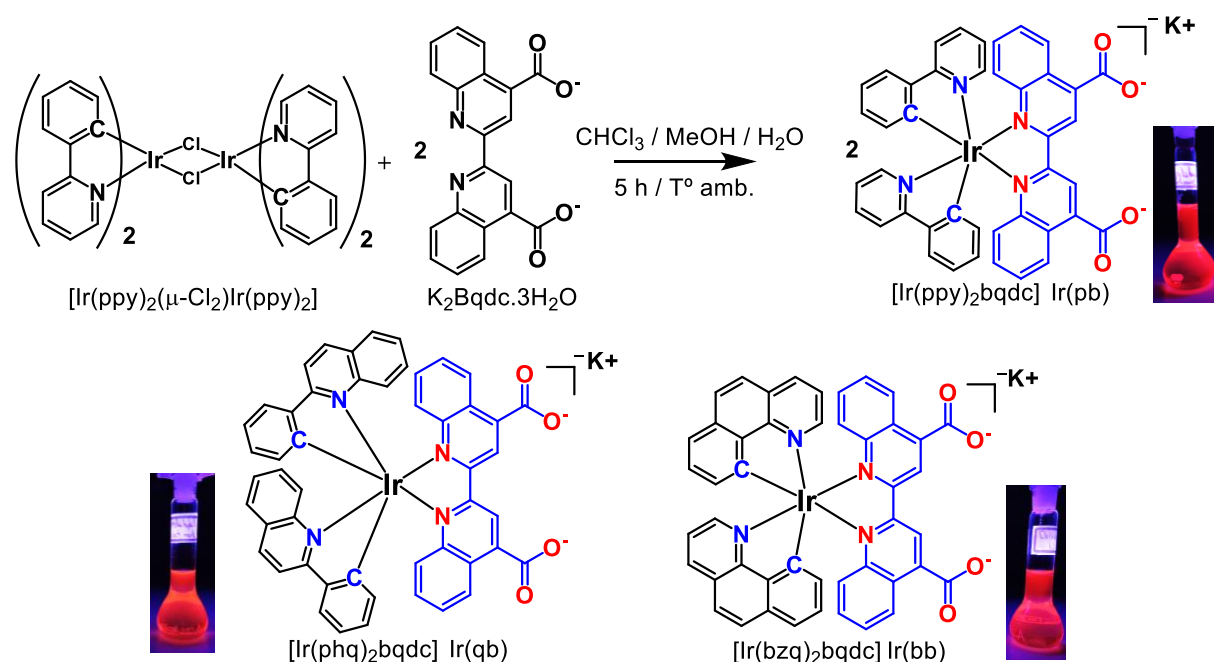
As sínteses dos complexos heterolépticos $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2\text{bqdc}]$ ($\text{C}^{\wedge}\text{N}$ = ppy/phq/bzq) se basearam na síntese proposta por Canisares (2019) em sua dissertação, e esquematizado na Figura 16.

Síntese do complexo $\text{K}[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{bqdc}]$, $\text{Ir}(\text{pb})$: Inicialmente a massa de 120 mg (0,112 mmol) do dímero ciclometalante $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{ppy})_2]$, foi dissolvida em clorofórmio (10 mL) e transferida para balão de fundo redondo. Em seguida, 265 mg (0,560 mmol) de excesso do ligante Tri-hidrato de 2,2'-biquinolina-4,4'-dicarboxilato dipotássico (bqdc) foi solubilizado em água (10 mL) e usado metanol (10 mL) para manter o sistema monofásico. Por fim, a solução do ligante ancilar foi gotejada lentamente à solução amarelada do dímero; após alguns minutos a solução ficou avermelhada com forte emissão vermelha sob luz UV. A mistura reacional foi agitada durante 5h à temperatura ambiente. Após evaporação lenta dos solventes, adicionou-se hexano para precipitar o complexo e filtrou-se sob pressão reduzida. O produto foi purificado em cromatografia em coluna com sílica gel como fase estacionária e etanol como eluente, o complexo de $\text{Ir}(\text{pb})$ foi obtido como um pó vermelho escuro. Rendimento: 83,6%.

Síntese do complexo $K[Ir(phq)_2bqdc]$, $Ir(qb)$: O dímero precursor de Ir(III) $[Ir(phq)_2(\mu-Cl)_2Ir(phq)_2]$ 50 mg (0,04 mmol) foi dissolvido em clorofórmio (10 mL) e o ligante bqdc 93 mg (0,200 mmol) de excesso, em solução de MeOH/H₂O. Após a adição do ligante bqdc, à solução, esta mudou de cor para vermelho, mantendo a reação à temperatura ambiente por 5 horas. Após remoção do solvente adicionou-se hexano para provocar a formação do precipitado de coloração avermelhada. O complexo foi purificado por coluna cromatográfica com etanol como eluente. O complexo de $Ir(qb)$ foi obtido na forma de pó. Rendimento: 69,0%.

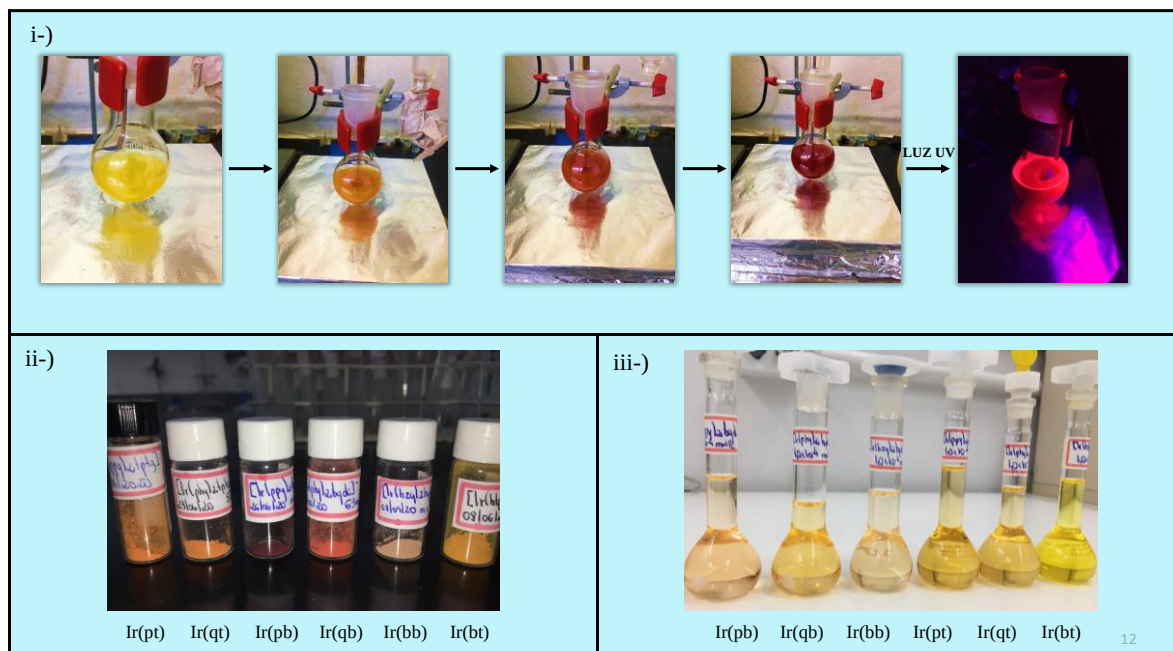
Síntese do complexo $K[Ir(bzq)_2bqdc]$, $Ir(qb)$: O composto $Ir(bb)$ foi sintetizado de acordo com o mesmo procedimento anterior. A massa do dímero $[Ir(bzq)_2(\mu-Cl)_2Ir(bzq)_2]$ foi de 50 mg (0,05 mmol) e o ligante N[^]N, 93 mg (0,250 mmol). Após os procedimentos de purificação, o complexo foi isolado como um pó marrom escuro. Rendimento: 50,0%.

Figura 16: Esquema da síntese do complexo heteroléptico entre os dímeros $[Ir(C^AN)_2(\mu-Cl)_2Ir(C^AN)_2]$ (C^AN = ppy/phq/bzq) com o ligante em ponte bqdc via coordenação pelo sítio N[^]N. Fotografias das soluções de complexos sob luz UV (λ_{max} = 350 nm).



Fonte: Autoria própria.

Figura 17: Formação do complexo heteroléptico 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 $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ sob luz branca (iii).



Fonte: Autoria própria.

Durante o texto foram utilizadas duas nomenclaturas para distinguir os complexos heterolépticos. A primeira nomenclatura se baseia nas siglas utilizadas dos ligantes ciclometalantes e a segunda de forma contraída.

- $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{tptz}]^+ - \text{Ir}(\text{pt})$
- $[\text{Ir}(\text{phq})_2\text{tptz}]^+ - \text{Ir}(\text{qt})$
- $[\text{Ir}(\text{btpy})_2\text{tptz}]^+ - \text{Ir}(\text{bt})$
- $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{bqdc}]^- - \text{Ir}(\text{pb})$
- $[\text{Ir}(\text{phq})_2\text{bqdc}]^- - \text{Ir}(\text{qb})$
- $[\text{Ir}(\text{bzq})_2\text{bqdc}]^- - \text{Ir}(\text{bb})$

2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.1 Elucidação Estrutural dos Complexos de Ir(III)

Todos os complexos heteroléticos de Ir(III) com variação dos ligantes ciclometalantes organometálicos e ancilar foram caracterizados por técnicas para elucidação estrutural: Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR – ATR), Espectrometria de Massas MALDI – TOF e Espectroscopia de Ressonância Magnética de ^1H .

2.1.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR-ATR)

A Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho fornece importantes indicativos da formação dos complexos por meio dos deslocamentos dos modos vibracionais de estiramento e deformação angular dos ligantes. Os espectros obtidos dos complexos e seus respectivos dímeros, ligantes precursores e auxiliares são apresentados na seção da Figura 18 à Figura 23. Os principais modos vibracionais estão destacados nos espectros dos complexos, bem como dos precursores.

A coordenação ao íon irídio(III) proporciona modificações nas vibrações das ligações, indicando a ligação a um determinado sítio de coordenação. Analisando os modos vibracionais característicos da coordenação do ligante ciclometalante pelo modo $\text{C}^{\wedge}\text{N}$ dos ligantes ppy, phq, btpy e bzq⁵ para a formação do dímero e complexo heterolético final, conclui-se que houve fortes indicativos da formação dos complexos. O modo de estiramento $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{AR}}$ e $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{AR}}$ do anel piridínico exibe deslocamentos no espectro do complexo em relação ao ligante livre. Como exemplo, o espectro do complexo Ir(pt), Figura 18, apresenta bandas referentes ao estiramento da ligação $\text{C}=\text{C}$ e $\text{N}=\text{N}$ do anel piridínico em 1606 e 1477 cm^{-1} , respectivamente. No ligante livre ppy esses modos são atribuídos às bandas em 1599 e 1468 cm^{-1} .

Os mesmos deslocamentos referentes a estes modos vibracionais são observados para todos os complexos, indicando a coordenação $\text{C}^{\wedge}\text{N}$ dos ligantes ciclometalantes. Na Tabela 2 são atribuídos os principais modos vibracionais dos compostos. Vale ressaltar que não foi possível obter espectros do ligante livre btpy, visto que este ligante foi uma doação ao laboratório já complexado na forma do dímero. Para isto foi usado como parâmetro os modos vibracionais do dímero $[\text{Ir}(\text{btpy})_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{btpy})_2]$ em 1619 e 1445 cm^{-1} e no complexo Ir(bt) em 1603 e 1477 cm^{-1} , Figura 20. Outro importante modo vibracional neste complexo é a deformação angular fora do plano da ligação carbono –

enxofre do anel tiofeno, $\omega(\text{C-S})_{\text{tiofeno}}$, cuja banda sofre deslocamento de 754 cm^{-1} no dímero para 762 cm^{-1} no complexo.

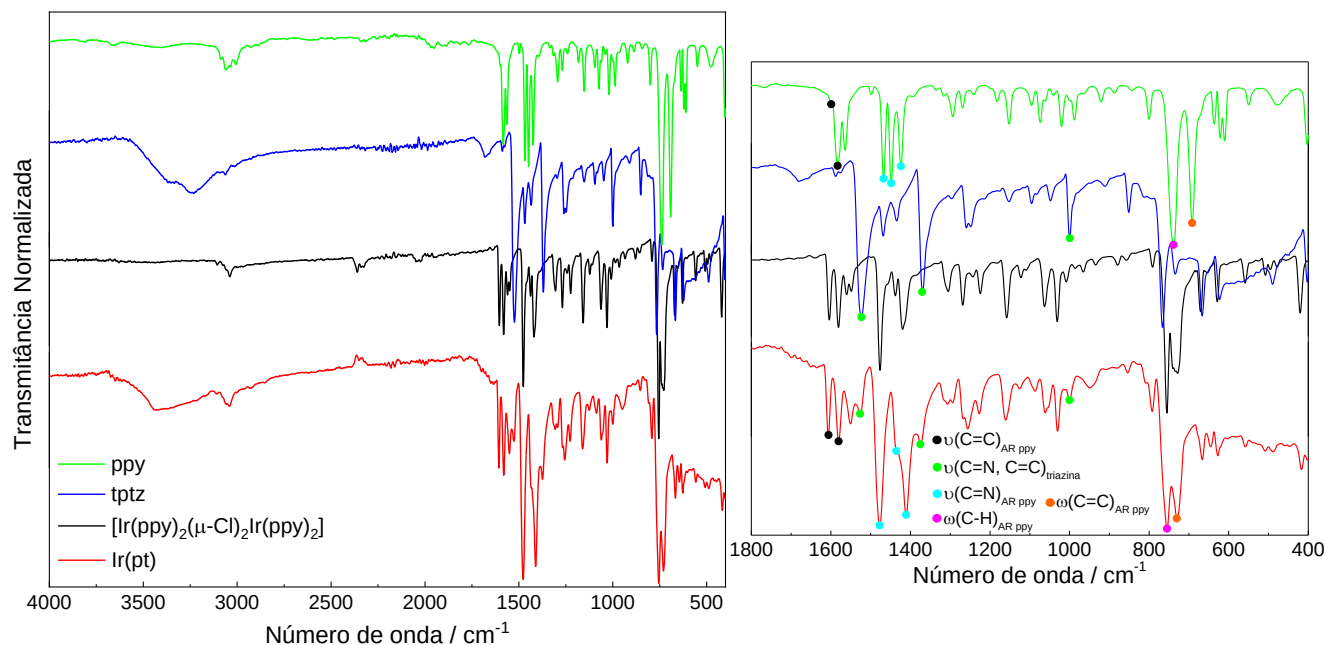
Avaliando a estrutura dos ligantes ancilares em ponte tptz e bqdc, os sítios C[^]N, N[^]N e até mesmo o carboxilato (COO⁻) do bqdc e N[^]N[^]N do sítio triazina no tptz, todos eles são prováveis pontos de coordenação. Embora os dados obtidos por FTIR forneçam indicativos da formação dos complexos, não é possível afirmar conclusivamente em qual sítio coordenante ocorreu a ligação. Entretanto, em complexos de Ir(III) o ligante ancilar geralmente favorece a coordenação N[^]N, está será considerada aqui como principal hipótese.

Como exemplo, são observados pequenos deslocamentos do modo vibracional de estiramento $\nu(\text{C=N}, \text{C=C})_{\text{triazina}}$ referente ao ligante tptz livre⁵⁸. Para o tptz livre as três bandas desse modo em 1526 , 1374 e 1000 cm^{-1} sofrem pequenos deslocamentos, no complexo Ir(pt) para 1523 , 1370 e 999 cm^{-1} , embora esta última esteja dentro da resolução da medida que foi de 2 cm^{-1} , Figura 18. Verifica-se um pequeno deslocamento do modo vibracional do sistema triazina, sugerindo que não houve coordenação no sítio N[^]N[^]N, em contrapartida aos maiores deslocamentos das ligações C=N e N=N do anel piridínico que indica se tratar do sítio coordenante ao Ir(III).

A mesma análise do ligante ancilar para formação do complexo heteroléptico pode ser feita com a série do bqdc^{59,60}. Os modos vibracionais importantes que indicam a coordenação do modo N[^]N neste ligante são as vibrações das ligações C=N e N=N do sistema aromático quinolínico. A rigidez do sistema provoca alteração da energia necessária para a ligação sofrer vibração; no caso do ligante livre são atribuídas três bandas em 1576 , 1499 e 1447 cm^{-1} , já para o complexo Ir(pb) há deslocamentos para maiores energias em 1580 , 1510 e 1455 cm^{-1} , Figura 21.

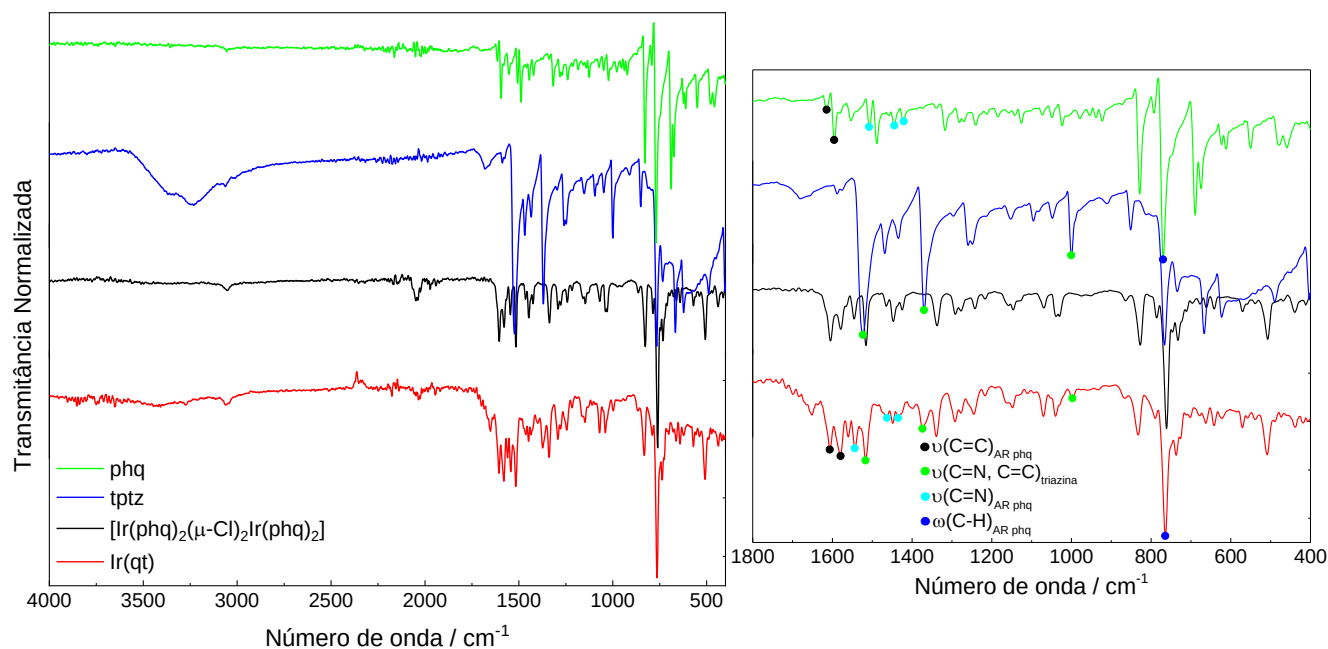
São verificados deslocamentos referentes ao grupo carboxilato, modos vibracionais de estiramento antissimétrico $\nu(\text{COO}^-)_{\text{as}}$ em 1543 cm^{-1} e estiramento simétrico $\nu(\text{COO}^-)_{\text{s}}$ em 1370 cm^{-1} no ligante livre bqdc. No complexo é atribuído o modo antissimétrico em 1558 cm^{-1} e simétrico em 1382 cm^{-1} . Importante destacar que essa mudança não confirma que houve coordenação do íon irídio ao sítio carboxilato, visto que no ligante livre pode haver influência de forças intermoleculares que são modificadas no complexo final, e não necessariamente haver a coordenação neste sítio. Esse deslocamento, por sua vez, pode ter sido provocado pela saída dos contra íons potássio do ligante livre após a coordenação ao Ir(III) pelo sítio N[^]N.

Figura 18: Espectros vibracionais na região no infravermelho 4000 – 400 cm^{-1} e espectro ampliado na região de 1800 – 400 cm^{-1} do complexo Ir(pt) e seus respectivos ligantes precursores e dímero.



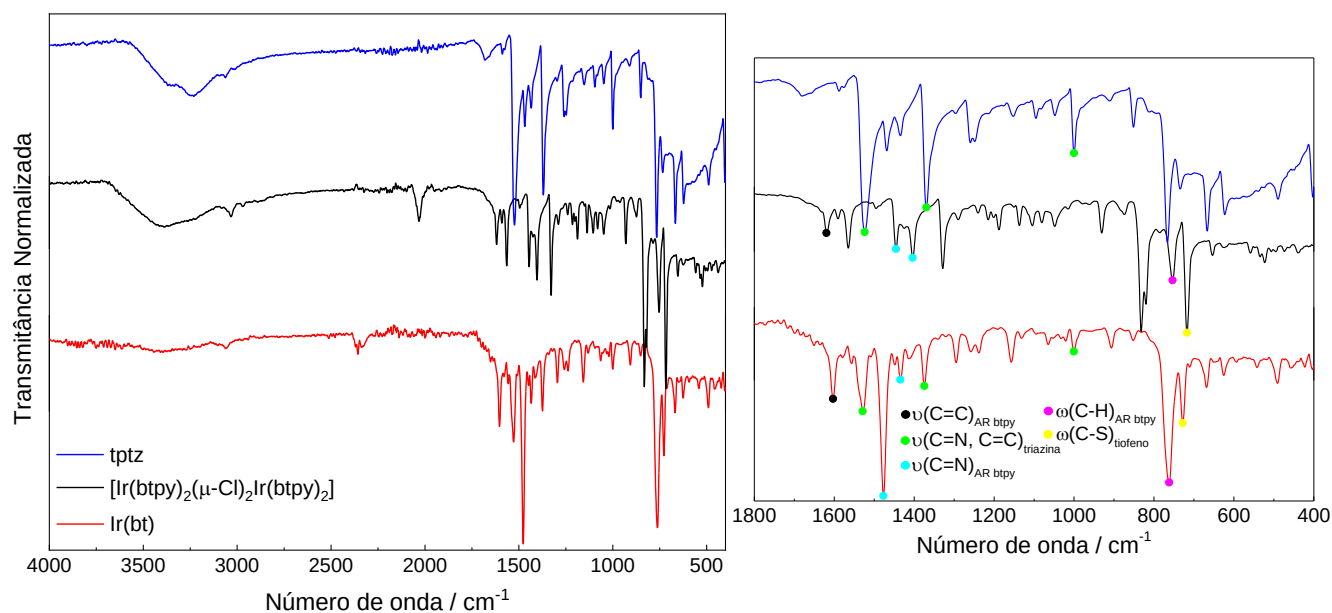
Fonte: Autoria própria.

Figura 19: Espectros vibracionais na região no infravermelho 4000 – 400 cm^{-1} e espectro ampliado na região de 1800 – 400 cm^{-1} do complexo Ir(qt) e seus respectivos ligantes precursores e dímero.



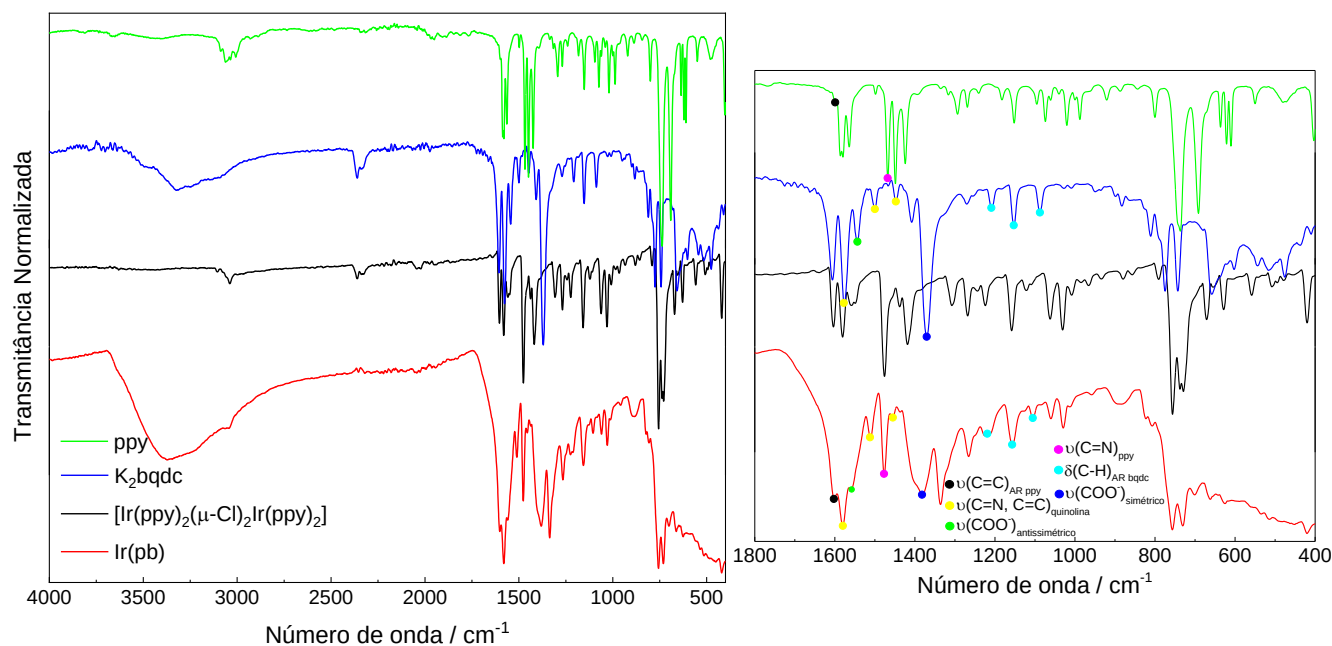
Fonte: Autoria própria.

Figura 20: Espectros vibracionais na região no infravermelho 4000 – 400 cm^{-1} e espectro ampliado na região de 1800 – 400 cm^{-1} do complexo Ir(bt) e seus respectivos ligantes precursores e dímero.



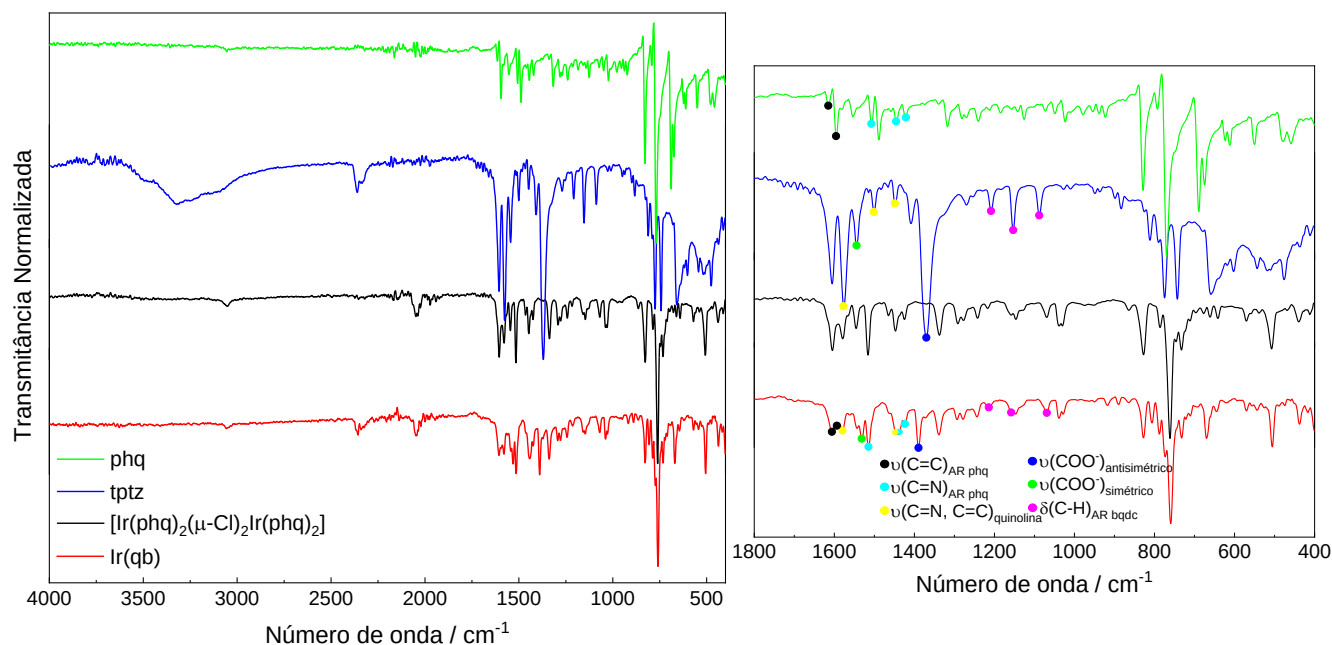
Fonte: Autoria própria.

Figura 21: Espectros vibracionais na região no infravermelho 4000 – 400 cm^{-1} e espectro ampliado na região de 1800 – 400 cm^{-1} do complexo Ir(pb) e seus respectivos ligantes precursores e dímero.



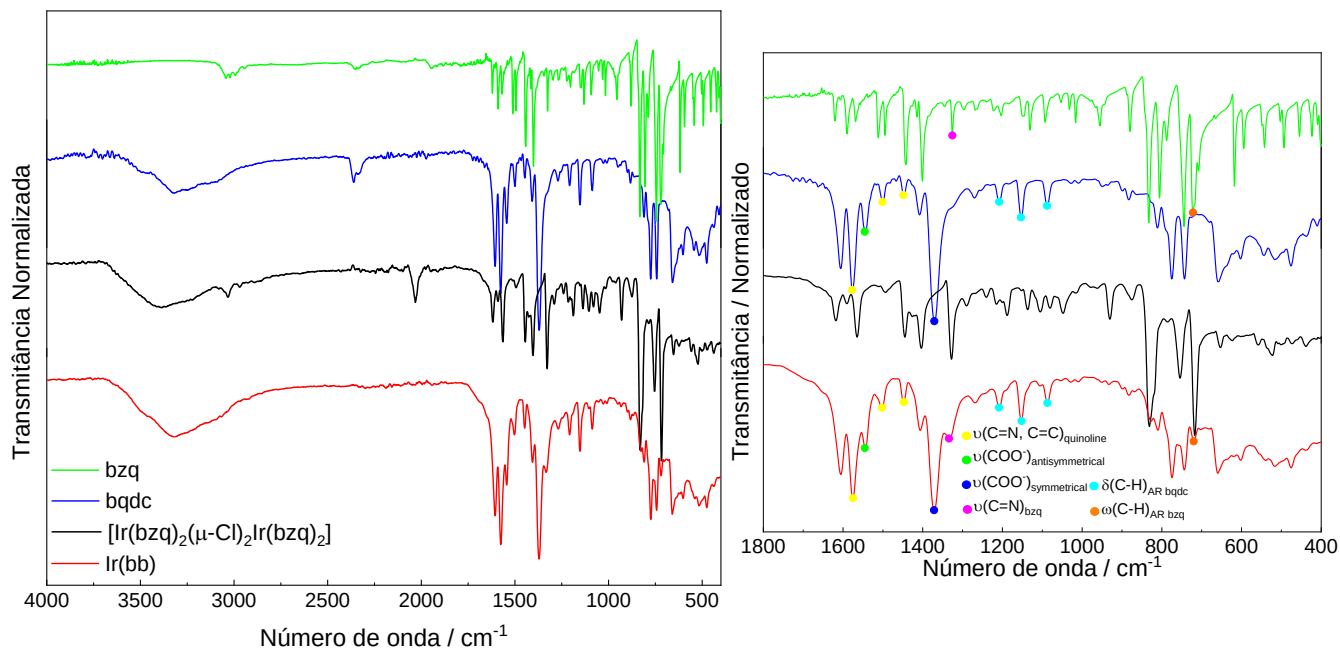
Fonte: Autoria própria.

Figura 22: Espectros vibracionais na região no infravermelho 4000 – 400 cm^{-1} e espectro ampliado na região de 1800 – 400 cm^{-1} do complexo Ir(qb) e seus respectivos ligantes precursores e dímero.



Fonte: Autoria própria.

Figura 23: Espectros vibracionais na região no infravermelho 4000 – 400 cm^{-1} e espectro ampliado na região de 1800 – 400 cm^{-1} do complexo Ir(bb) e seus respectivos ligantes precursores e dímero.



Fonte: Autoria própria.

Na Tabela 2 são apresentados os principais modos vibracionais dos complexos e precursores que nos fornecem informações da formação dos complexos e modo de coordenação pelos deslocamentos observados.

Tabela 2: Atribuição dos modos vibracionais dos espectros no infravermelho dos complexos de Ir(III) e seus respectivos ligantes precursores, em número de onda (cm^{-1}). ν = estiramento; δ = deformação angular no plano, ω = deformação angular fora do plano.

Atribuição	Ir(pt)	ppy	tptz
$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{AR ppy}}$	1606	1599	-
	1580	1583	-
	1523	-	1526
$\nu(\text{C}=\text{N}, \text{C}=\text{C})_{\text{triazina}}$	1370	-	1374
	999	-	1000
	1477	1468	-
$\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{AR ppy}}$	1436	1448	-
	1411	1424	-
$\omega(\text{C}-\text{H})_{\text{AR ppy}}$	738	755	-
$\omega(\text{C}=\text{C})_{\text{AR ppy}}$	692	730	-
Atribuição	Ir(qt)	phq	tptz
$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{AR phq}}$	1606	1614	-
	1580	1595	-
	1516	-	1526
$\nu(\text{C}=\text{N}, \text{C}=\text{C})_{\text{triazina}}$	1374	-	1374
	997	-	1000
	1543	1507	-
$\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{AR phq}}$	1463	1444	-
	1435	1421	-
$\omega(\text{C}-\text{H})_{\text{AR phq}}$	764	770	-
Atribuição	Ir(bt)	dímero	tptz
$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{AR btpy}}$	1603	1619	-
	1528	-	1526
$\nu(\text{C}=\text{N}, \text{C}=\text{C})_{\text{triazina}}$	1374	-	1374
	1000	-	1000
$\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{AR btpy}}$	1477	1445	-
	1434	1404	-
$\omega(\text{C}-\text{H})_{\text{AR btpy}}$	762	754	-
$\omega(\text{C}-\text{S})_{\text{tiofeno}}$	728	717	-
Atribuição	Ir(pb)	ppy	K ₂ bqdc
$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{AR ppy}}$	1602	1599	-
	1580	-	1576
$\nu(\text{C}=\text{N}, \text{C}=\text{C})_{\text{quinolina}}$	1510	-	1499
	1455	-	1447
$\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{AR ppy}}$	1477	1468	-
$\nu(\text{COO}^-)_{\text{antissimétrico}}$	1558	-	1543
$\nu(\text{COO}^-)_{\text{simétrico}}$	1382	-	1370
	1219	-	1208
$\delta(\text{C}-\text{H})_{\text{AR bqdc}}$	1157	-	1153
	1105	-	1087
Atribuição	Ir(qb)	phq	K ₂ bqdc
$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{AR phq}}$	1606	1615	-
	1593	1595	-

$\nu(\text{C}=\text{N}, \text{C}=\text{C})_{\text{quinolina}}$	1579		1576
	1447	-	1499
			1447
$\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{AR phq}}$	1514	1507	
	1437	1445	-
	1423	1422	
$\nu(\text{COO}^-)_{\text{antissimétrico}}$	1579	-	1543
$\nu(\text{COO}^-)_{\text{simétrico}}$	1389	-	1370
	1214		1208
$\delta(\text{C-H})_{\text{AR bqdc}}$	1158	-	1153
	1070		1087
Atribuição	Ir(bb)	Dímero	K ₂ bqdc
	1575		1576
$\nu(\text{C}=\text{N}, \text{C}=\text{C})_{\text{quinolina}}$	1502	-	1499
	1448		1447
$\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{AR bzq}}$	1333	1328	-
$\nu(\text{COO}^-)_{\text{antissimétrico}}$	1544	-	1543
$\nu(\text{COO}^-)_{\text{simétrico}}$	1373	-	1370
	1208		1208
$\delta(\text{C-H})_{\text{AR bqdc}}$	1152	-	1153
	1087		1087
$\omega(\text{C-H})_{\text{AR bzq}}$	720	717	-

Fonte: Autoria própria.

2.1.2 Espectrometria de Massas (MALDI-TOF)

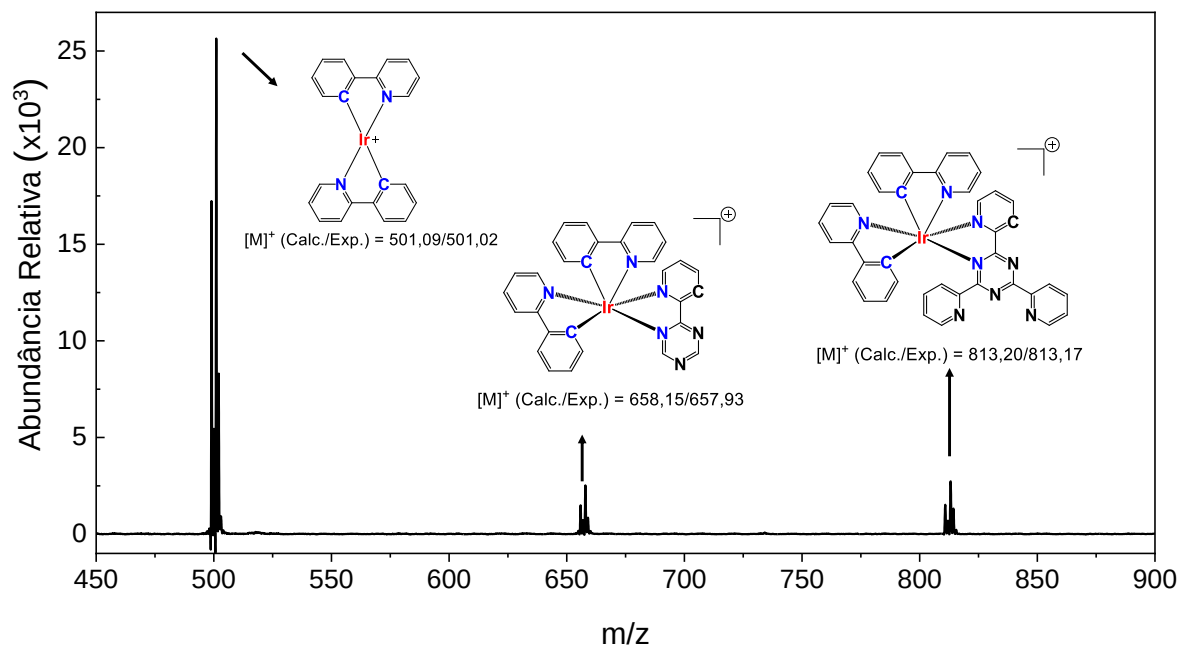
Todos os complexos heteroléticos de Ir(III) tiveram as massas moleculares propostas dos seus respectivos íons confirmadas por MALDI-TOF. Vale ressaltar que ambos os ligantes em ponte tptz e bqdc possuem muitos sítios de coordenação e por essa técnica também não foi possível elucidar o modo de coordenação do Ir(III) aos ligantes em ponte.

O complexo Ir(pt) apresenta pico molecular em m/z igual à 813,17; Figura 24, massa que condiz com a estequiometria proposta. Entretanto, não é possível afirmar que o modo de coordenação é $\text{C}^{\wedge}\text{N}$ ou $\text{N}^{\wedge}\text{N}$, visto que a m/z do complexo Ir(pt) $\text{C}^{\wedge}\text{N}$ é 812,20 e do $[\text{Ir}(\text{pt})]^+ \text{N}^{\wedge}\text{N}$ é 813,20, mas ao ser protonado para detecção o complexo com o modo $\text{C}^{\wedge}\text{N}$ soma-se à massa do íon H^+ . Nas figuras da série com o ligante tptz, escolhemos representar o modo de coordenação pelo $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ uma vez que é mais estável a formação por esse modo, como já justificado anteriormente ao discutir os espectros no IV.

De acordo com o fragmentograma apresentado é possível verificar quais fragmentos manifestam certa estabilidade. O fragmento mais estável é quando o complexo perde o ligante em ponte tptz e fica somente com dois ligantes ppy em $[\text{M}^+]$ 501,09 m/z , embora esse argumento seja fraco, o fato de o ligante tptz ser removido mais facilmente fornece um indício de que a coordenação se dá pelo modo $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ uma vez que

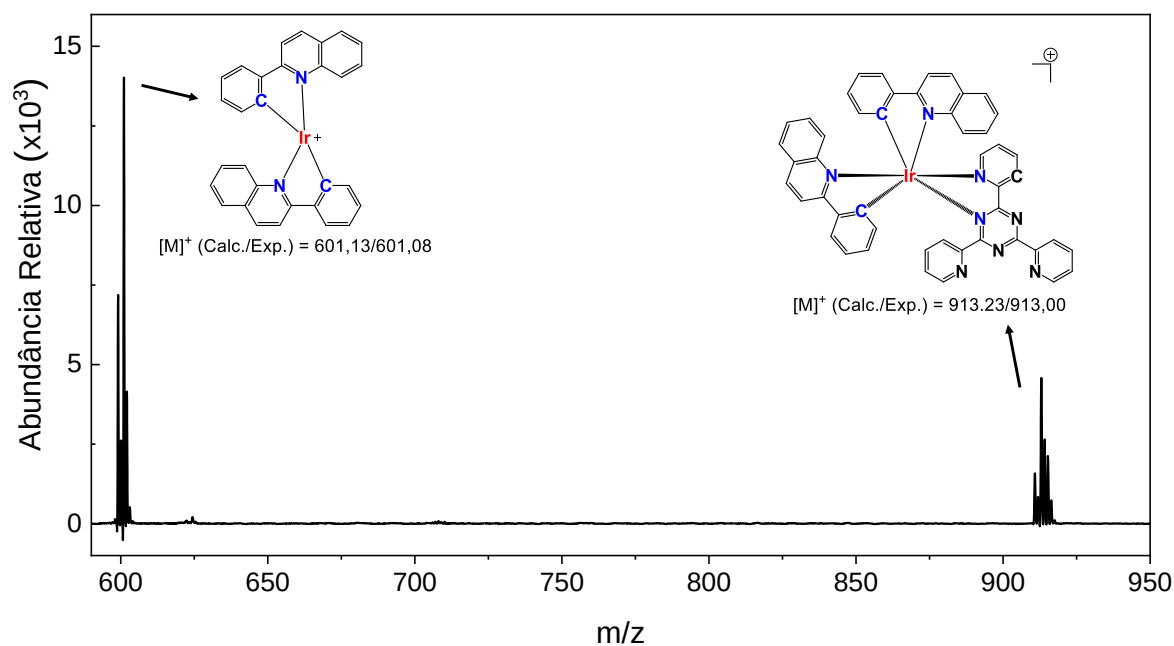
a ligação C[^]N é mais forte que a ligação N[^]N. Os complexos Ir(qt), Figura 25, e Ir(bt), Figura 26, também apresentam picos dos íons moleculares que condizem com as estruturas propostas em 913,00 m/z e 926,12 m/z, respectivamente.

Figura 24: Espectro de massas MALDI-TOF do complexo heteroléptico Ir(pt).



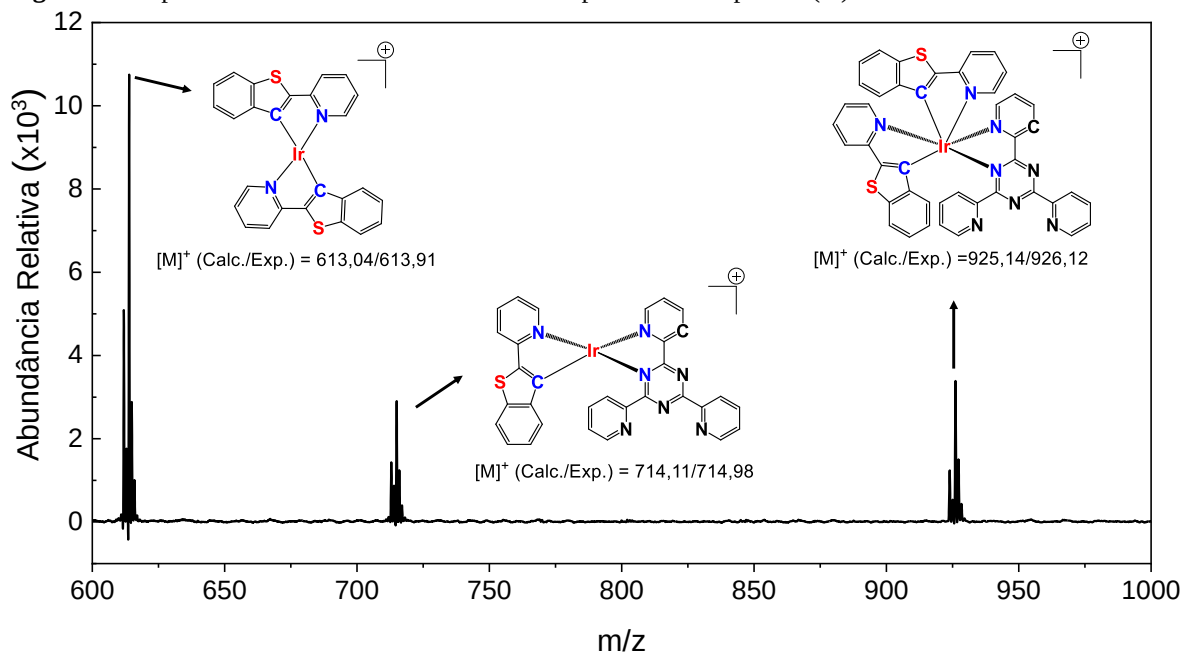
Fonte: Autoria própria.

Figura 25: Espectro de massas MALDI-TOF do complexo heteroléptico Ir(qt).



Fonte: Autoria própria.

Figura 26: Espectro de massas MALDI-TOF do complexo heteroléptico Ir(bt).

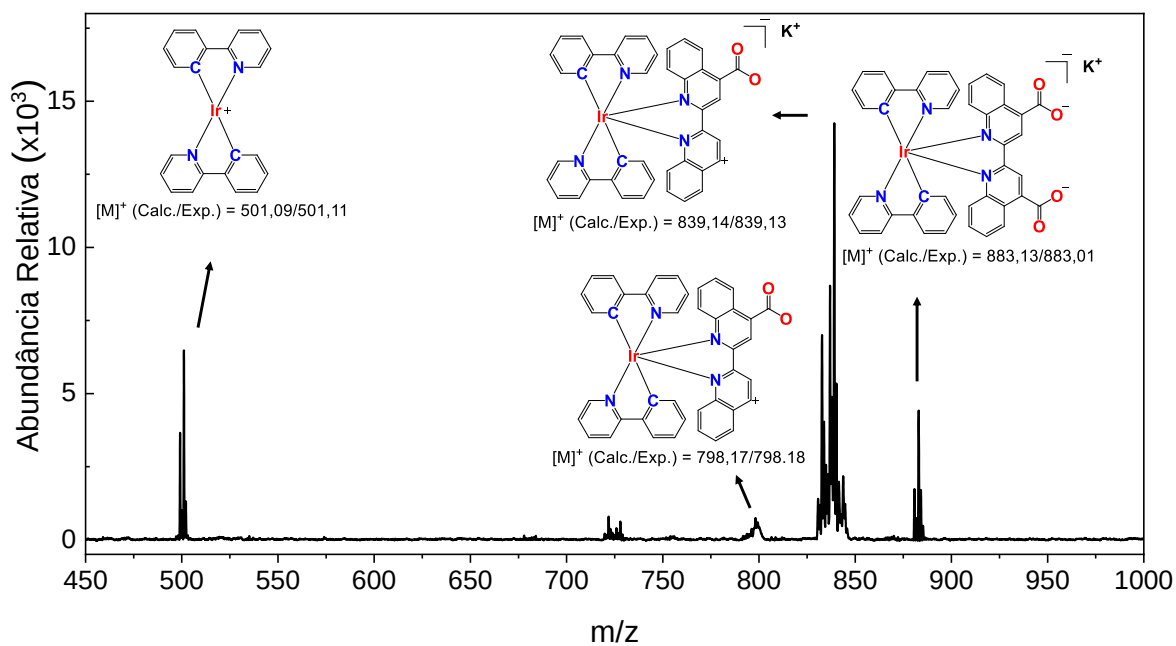


Fonte: Autoria própria.

O complexo Ir(pb) com ligante em ponte contendo dois grupos carboxilatos apresenta o pico do íon molecular com relação m/z igual à 883,01; Figura 27, correspondendo ao complexo com um íon potássio como contra-íon, visto que o complexo final é aniônico; além do pico em $[M]^+$ 839,13 m/z fragmento sem íons K^+ . Em 798,18 m/z referente ao complexo, a perda de um grupo carboxilato, é uma indicação de pouca estabilidade. Pelo fragmentograma é possível verificar estabilidade até o fragmento em 501,11 m/z , correspondente ao Ir(III) com dois ligantes ppy. Embora isso não seja uma prova do modo de coordenação, é sabido que a coordenação $N^{\wedge}N$ é mais fraca do que a coordenação pelo modo $C^{\wedge}N$, portanto, podemos indiretamente inferir que a saída prioritária do ligante em ponte ocorre devido ao modo de coordenação se dar pelo sítio $N^{\wedge}N$ do bqdc.

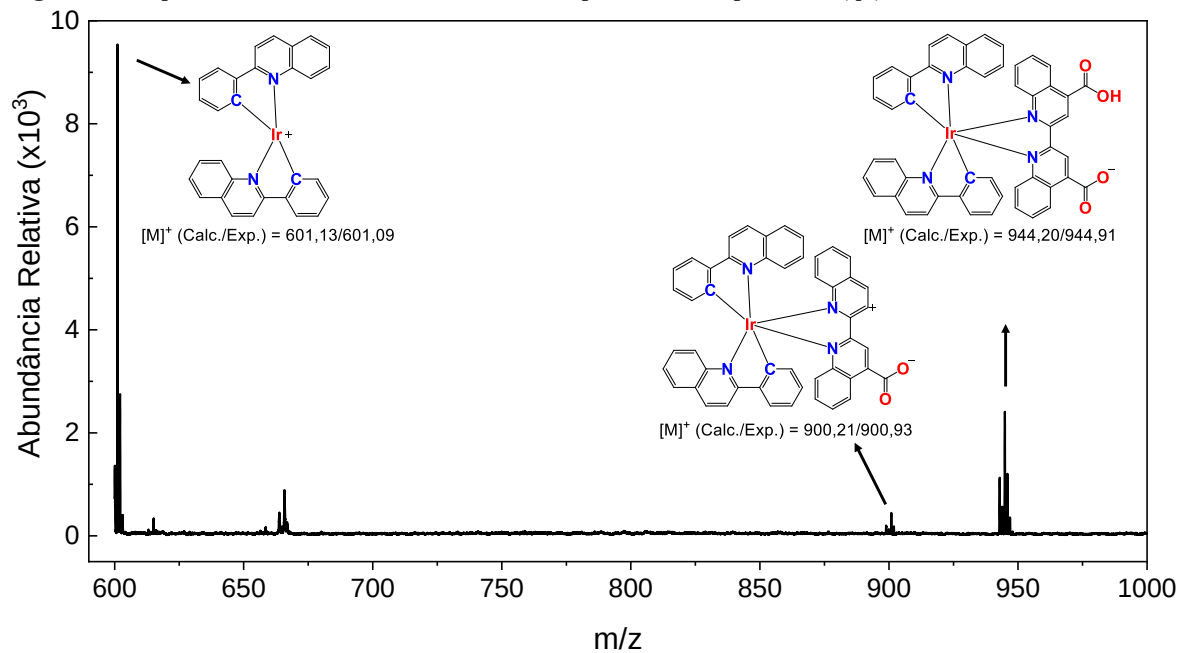
Já no fragmentograma do complexo Ir(qb), Figura 28, que apresenta o pico do íon molecular em 944,91 m/z , correspondente ao complexo sem o íon K^+ , verifica-se fragmentos em 900,93 m/z referentes ao complexo sem um grupo carboxilato e em 601,09 m/z referente ao fragmento estável de Ir(III) com dois ligantes phq. Já o fragmentograma do complexo Ir(bb), Figura 29, exhibe a mesma característica de fragmentos, em 931,12 m/z com o íon K^+ , bem como o pico sem este íon em 891,78 m/z e sem um dos carboxilatos em 887,29 m/z . Por fim, o fragmento do metal Ir(III) com dois ligante bzq é observado em 549,19 m/z .

Figura 27: Espectro de massas MALDI-TOF do complexo heteroléptico K[Ir(pb)].



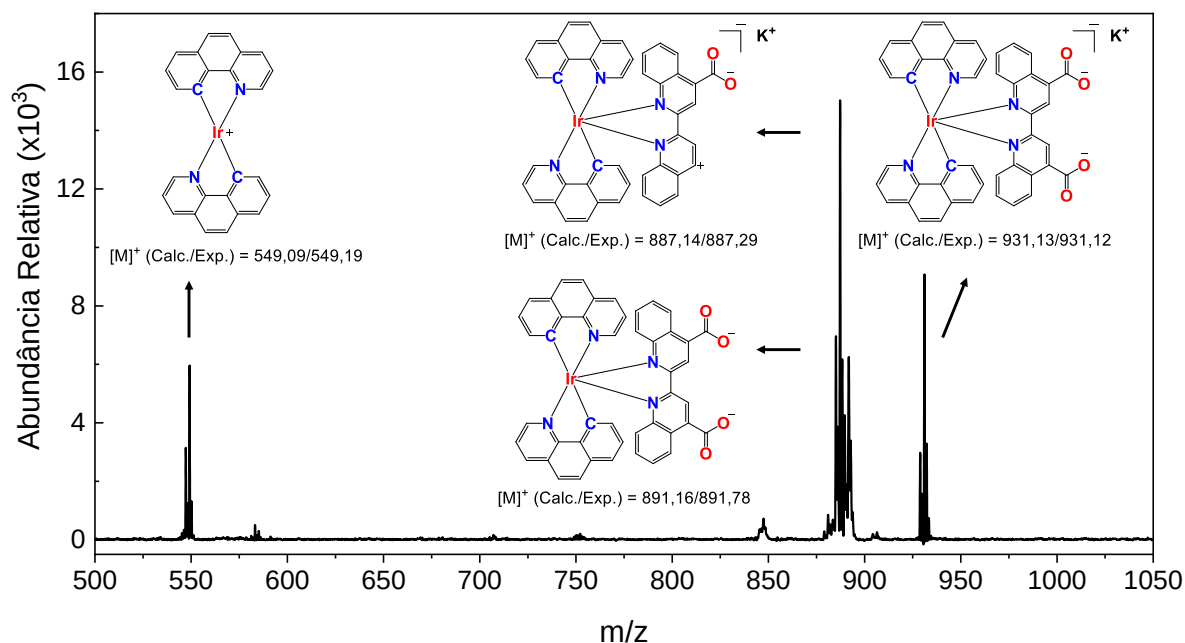
Fonte: Autoria própria.

Figura 28: Espectro de massas MALDI-TOF do complexo heteroléptico K[Ir(qb)].



Fonte: Autoria própria.

Figura 29: Espectro de massas MALDI-TOF do complexo heteroléptico K[Ir(bb)].



Fonte: Autoria própria.

2.1.3 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (^1H -RMN)

Por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear do Hidrogênio (^1H -RMN) foi possível atribuir todos os hidrogênios para a série com o bqdc, Ir(pb), Ir(qb) e Ir(bb). Entretanto, a série com o tptz, Ir(pt), Ir(qt) e Ir(bb), sofreu alguns problemas de purificação e solubilidade com os solventes deuterados, os espectros não puderam contribuir para elucidação da estrutura e as medidas deverão ser refeitas.

A técnica se baseia no estudo das propriedades de *spin* nuclear dos átomos e explora os efeitos de um campo magnético nos núcleos. Está relacionado com as transições induzidas pelas radiofrequências entre estados quantificados de *spin* dos núcleos orientados num campo magnético. As transições são influenciadas pelo ambiente químico em torno do núcleo do átomo, possuindo valores característicos e bem definidos de deslocamentos químicos (δ/ppm)⁶¹.

O íon irídio(III) possui uma polarizabilidade relativamente alta, quando há a formação da ligação coordenada entre os átomos Ir–C e Ir–N toda a densidade eletrônica é afetada, quando comparado aos ligantes livres. Essa análise foi feita por meio dos espectros de ^1H -RMN dos ligantes na forma livre, espectros disponíveis no Anexo Figura A 1 à Figura A 4, com seus respectivos complexos.

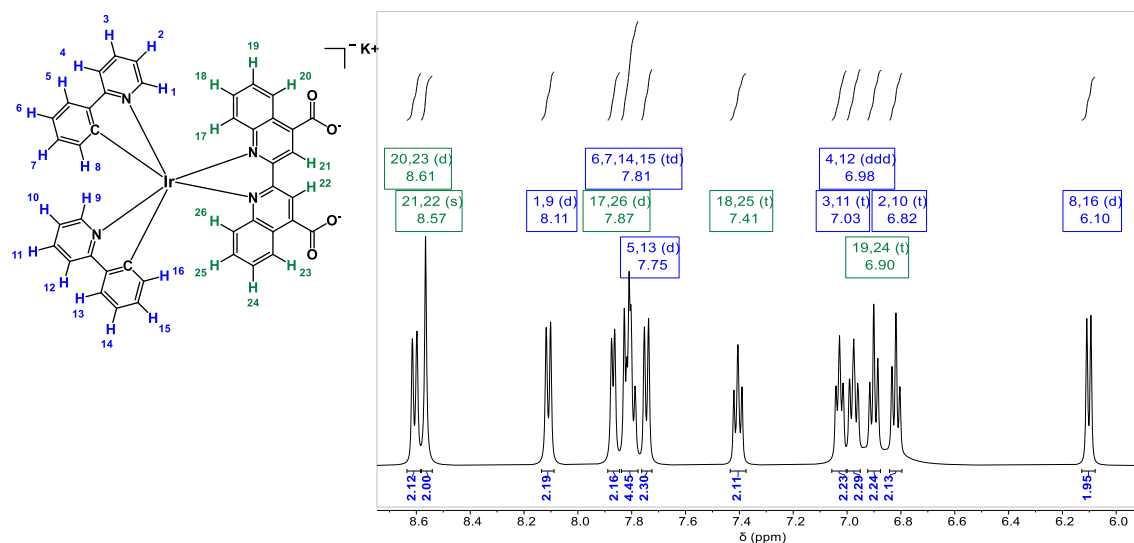
Exemplificando no espectro do complexo Ir(pb), os deslocamentos referentes aos hidrogênios mais ácidos, próximos aos carboxilatos, são detectado em 8,61 (d, $J = 8,4$ Hz,

H: 20 e 23) e 8,57 (s, H: 21 e 22) ppm. Já no ligante bqdc livre, os deslocamentos desses hidrogênios são observados em 8,77 e 8,80 ppm, respectivamente. Em átomos com elevado número atômico as constantes de blindagem no RMN influenciam fortemente os átomos leves vizinhos, ou seja, os efeitos do acoplamento spin-orbital do Ir(III) afetam a blindagem sofrida pelos átomos vizinhos. O caráter de retro-doação π M–L aumenta o compartilhamento do orbital $5d$ do metal, aumentando a densidade eletrônica das ligações adjacentes e a blindagem sofrida pelos hidrogênios⁶².

Essa análise é mais bem exemplificada quando comparado os deslocamentos dos hidrogênios adjacentes ao nitrogênio do sítio de coordenação C^N do ligante ppy. No complexo Ir(pb) o sinal em 8,11 ppm é atribuído aos hidrogênios H1 e H9; já para o ligante ppy livre, o sinal encontra-se em 8,67 ppm. A ligação Ir–N com contribuição por retro-doação $\pi 5d$ leva à blindagem induzida por acoplamento spin-orbital.

Ainda considerando os H1 e H9 da estrutura do complexo, podemos inferir mais uma informação relevante sobre a questão de isomeria deste composto. Como observamos um único dubleto em 8,11 ppm, com integral relativa correspondendo aos dois prótons, podemos afirmar que eles são equivalentes, o que só pode ser verdade caso os nitrogênios dos ligantes organometálicos C^N estiverem em posição trans. Assim, podemos concluir que neste complexo temos um isômero trans N–N. As atribuições dos δ (ppm) de todos os hidrogênios para cada complexo foram realizadas e estão apresentadas nas Figuras 30 para Ir(pb), Figura 31 para Ir(qb) e Figura 32 para Ir(bb). A análise da influência do metal no ambiente químico após a coordenação seguiu o mesmo padrão para um menor deslocamento químico ao comparar com o ligante livre. Vale ressaltar que para clareza e facilidade de interpretação, os picos do solvente e de ligante livre foram removidos dos espectros apresentados nas Figuras a seguir.

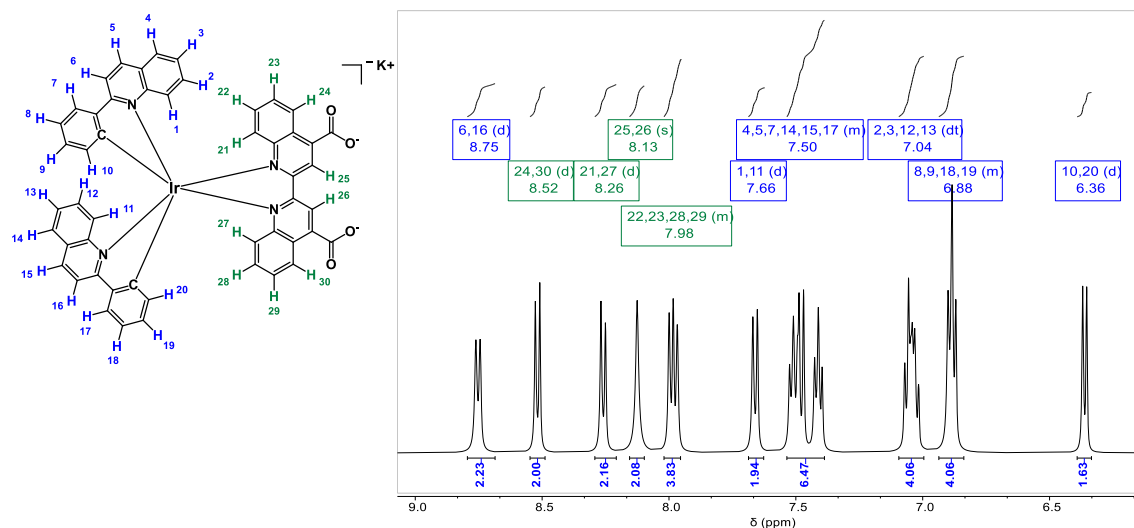
Figura 30: Espectro de ^1H -RMN para Ir(pb) em DMSO- d_6 . (500 MHz, T = 298 K).



Fonte: Autoria própria.

Complexo Ir(pb): ^1H -RMN (500 MHz, DMSO- d_6 , δ ppm): 8,61 (d, J = 8,4 Hz, 2H), 8,57 (s, 2H), 8,11 (d, J = 8,0 Hz, 2H), 7,87 (d, J = 5,9 Hz, 2H), 7,81 (td, J = 8,7; 3,0 Hz, 4H), 7,75 (d, J = 7,8 Hz, 2H), 7,41 (t, J = 7,6 Hz, 2H), 7,03 (t, J = 6,7 Hz, 2H), 6,98 (ddd, J = 8,6; 6,7; 1,6 Hz, 2H), 6,90 (t, J = 7,5 Hz, 2H), 6,82 (t, J = 7,4 Hz, 2H), 6,10 (d, J = 7,6 Hz, 2H).

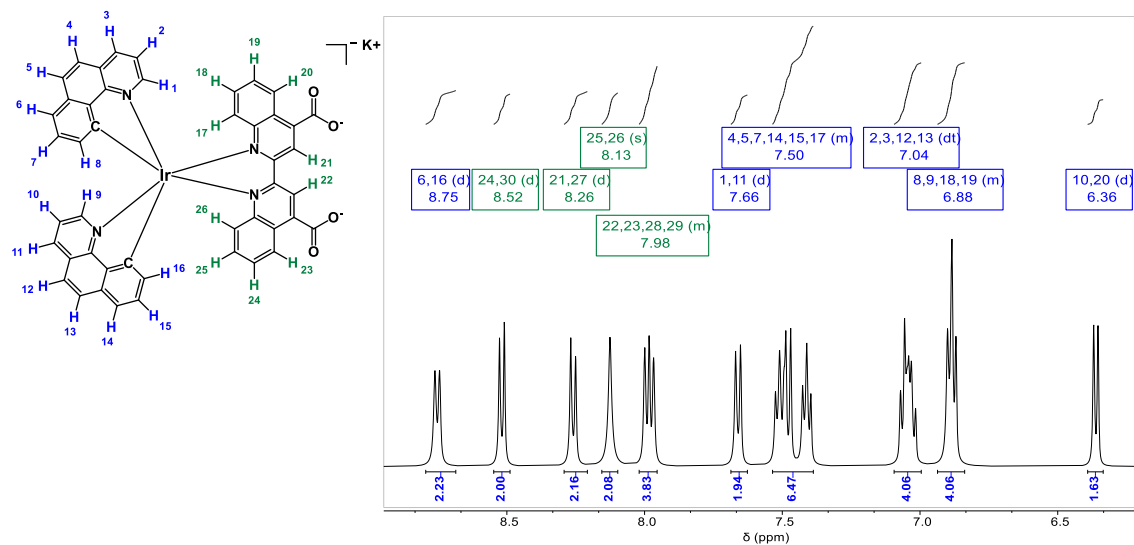
Figura 31: Espectro de ^1H -RMN para Ir(qb) em DMSO- d_6 . (500 MHz, T = 298 K).



Fonte: Autoria própria.

Complexo Ir(qb): ^1H -RMN (500 MHz, DMSO- d_6 , δ ppm): 8,75 (d, J = 8,5 Hz, 2H), 8,52 (d, J = 8,8 Hz, 2H), 8,26 (d, J = 8,8 Hz, 2H), 8,13 (s, 2H), 8,02 – 7,95 (m, 4H), 7,66 (d, J = 8,9 Hz, 2H), 7,54 – 7,45 (m, 6H), 7,04 (dt, J = 12,4; 7,4 Hz, 4H), 6,94 – 6,84 (m, 4H), 6,36 (d, J = 7,8 Hz, 2H).

Figura 32: Espectro de ^1H -RMN para Ir(bb) ($\text{K}[\text{Ir}(\text{bzq})_2(\text{bqdc})]$) em DMSO-d_6 . (500 MHz, T = 298 K).



Fonte: Autoria própria.

Complexo Ir(bb): ^1H -RMN (500 MHz, DMSO-d_6 , δ ppm): 8,69 (s, 2H), 8,59 (dd, J = 8,5; 1,6 Hz, 1H), 8,52 (d, J = 8,4 Hz, 2H), 8,30 (d, J = 5,7 Hz, 2H), 7,86 (dt, J = 10,6; 8,9 Hz, 8H), 7,46 (d, J = 7,9 Hz, 2H), 7,34 (t, J = 6,8 Hz, 2H), 7,06 (t, J = 7,6 Hz, 1H), 6,77 (ddd, J = 8,6; 6,7; 1,6 Hz, 2H), 5,97 (d, J = 7,2 Hz, 2H).

2.2 Propriedades Fotofísicas dos Complexos de Ir(III)

Todos os complexos de Ir(III) sintetizados tiveram suas propriedades fotofísicas estudadas pelas técnicas de Espectroscopia na região do UV-Vis para obtenção de espectros de absorção e investigar as transições nesses complexos. Pela técnica de Voltametria Cíclica foi determinada a energia dos orbitais HOMO e LUMO experimentais. Por Espectroscopia de Fotoluminescência foi realizado todo o estudo para fornecer informações acerca das propriedades luminescentes desses complexos, como espectros de excitação e de emissão, rendimentos quânticos absolutos e tempos de vida de decaimento do estado excitado. Todos os dados empíricos foram discutidos e relacionados com os cálculos teóricos obtidos por TD-DFT.

2.2.1 Espectros de Absorção (UV-Vis)

Os complexos heteroléticos de Ir(III) são caracterizados por possuírem fortes absorções na região que se estende do ultravioleta ao visível, absorções provenientes de transições de natureza singleto e tripleto. Centradas no Ligante $^1,^3LC \pi \rightarrow \pi^*$, Transferência de Carga Metal-Ligante $^1,^3MLCT d\pi(Ir) \rightarrow \pi^*_{N\wedge N}$, Transferência de Carga Ligante-Metal $^1,^3LMCT \pi_{N\wedge N} \rightarrow d\pi(Ir)$, e Transferência de Carga Ligante-Ligante $^1,^3LLCT \pi_{C\wedge N} \rightarrow \pi^*_{N\wedge N}$ ^{3,35,42}. As transições de caráter tripleto são provenientes de transições proibidas por spin, entretanto, o forte acoplamento spin-orbital do Ir(III) entre os estados de multiplicidades tripleto e singleto torna a transição mais permitida, aumentando a absorvidade molar das transições tripleto⁶³.

Os complexos heteroléticos de Ir(III) apresentam altos coeficientes de absorções na região de 225 nm a 600 nm, calculados a $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ em diclorometano. A forte mudança das absorções ficam evidentes ao comparar os ligantes livres e após a coordenação do Ir(III) ($\xi = 4430 \text{ cm}^{-1}$), com o incremento de absorções na região 300 - 600 nm.

Inicialmente serão analisados os complexos da série $[Ir(C\wedge N)_2tptz]$ ($C\wedge N = ppy, phq$ e $btpy$). Na Figura 33 são apresentados os espectros do complexo Ir(pt) e os respectivos ligantes ppy, tptz e o dímero precursor $[Ir(ppy)_2(\mu-Cl)_2Ir(ppy)_2]$. É possível observar deslocamentos e o surgimento de bandas na região de 225 nm a 600 nm, indicando a coordenação ao ligante ciclometalante ppy e auxiliar tptz. A região de maior energia (225 – 300 nm) é atribuída às bandas referentes às transições permitidas por spin $^1LC \pi \rightarrow \pi^*$ de origem dos ligantes⁶⁴. É possível verificar o deslocamento de duas bandas, uma em 228 nm e outra em 263 nm, para o complexo Ir(pt), e nos ligantes livres essa

transição ocorre em 230 nm para ambos os ligantes e 270 nm e 271 nm para o ppy e tptz, respectivamente. Há, portanto, um aumento da energia desta transição.

A segunda região, 300 nm a 400 nm, apresenta bandas de menor intensidade, são as bandas referentes às transições do tipo MLCT singlete ($d\pi(\text{Ir}) \rightarrow \pi^*_{\text{tptz}}$) e LLCT também singlete ($\pi_{\text{ppy}} \rightarrow \pi^*_{\text{tptz}}$)⁶⁴. Como é possível observar essa transição não ocorre para os ligantes livres, comprovando a formação do complexo. Como mencionado o Ir(III) relaxa as regras de seleção de spin, tornando as transições de caráter tripleto mais suscetíveis de ocorrer. Isso é observado na região do visível de menor energia (400 nm a 600 nm) onde são encontradas bandas de menor intensidade de caráter tripleto ³LC, ³LLCT e ³MLCT³³. Vale ressaltar que nos complexos heteroléticos há uma maior intensidade relativa das bandas de caráter tripleto em relação aos dímeros.

Analizando os espectros de absorbância dos complexos Ir(qt), Figura 34, e Ir(bt), Figura 35 verifica-se que diferentemente do complexo Ir(pt) a componente ¹LC sofre deslocamentos para menor energia, como por exemplo em 279 nm para Ir(qt) e 282 nm para Ir(bt); já no ligante ocorre em 271 nm. Na região MLCT observa-se grandes absorções, assim como para o Ir(pt). Entretanto, no complexo Ir(bt) nota-se que a coordenação no ligante tptz causa um aumento da contribuição nas transições centradas no ligante, frente à MLCT do dímero. Estes resultados confirmam que para este complexo as transições LC são predominantes.

Quando é analisada a série $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2\text{bqdc}]$, Figura 36 - Figura 38, a mesma análise pode ser feita, apresentando importantes deslocamentos e surgimentos de bandas quando comparados aos respectivos precursores. Na região ¹LC há deslocamentos em 229 nm e 273 nm para o complexo Ir(pb), e nos ligantes livres em 230 nm e 270 nm para ambos ppy e bqdc. A contribuição da componente MLCT apresenta maior coeficiente de absorção para a série com o bqdc, isso pode ser justificado por uma maior transferência de carga pelos grupos carboxilatos presente na molécula.

Figura 33: Espectros de absorção na região do UV-Vis para o complexo Ir(pt) e ligantes precursores.

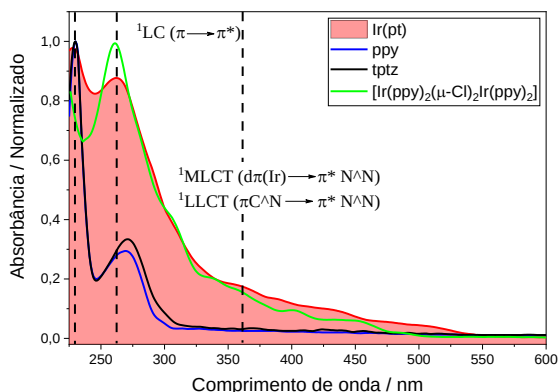


Figura 34: Espectros de absorção na região do UV-Vis para o complexo Ir(qt) e ligantes precursores.

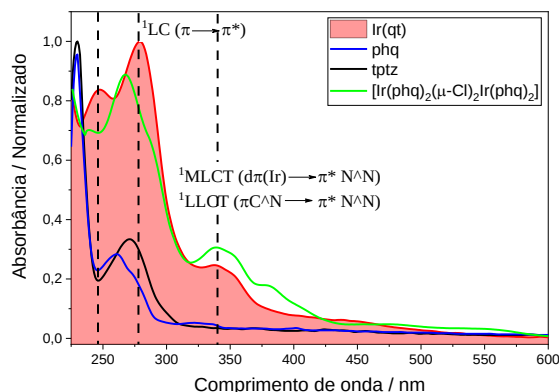


Figura 35: Espectros de absorção na região do UV-Vis para o complexo Ir(bt) e ligantes precursores.

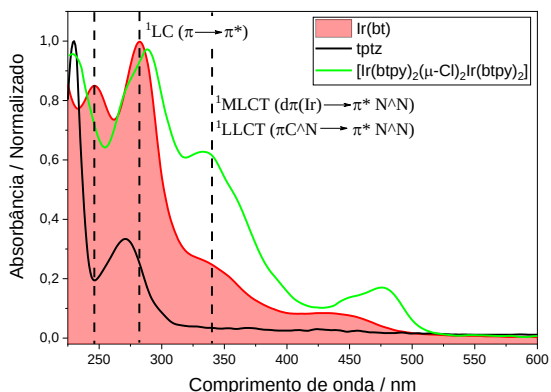


Figura 36: Espectros de absorção na região do UV-Vis para o complexo Ir(pb) e ligantes precursores.

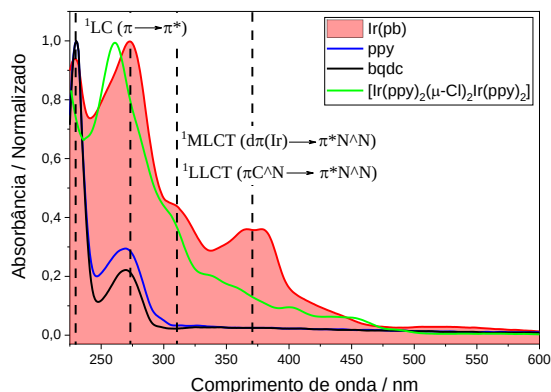


Figura 37: Espectros de absorção na região do UV-Vis para o complexo Ir(qb) e ligantes precursores.

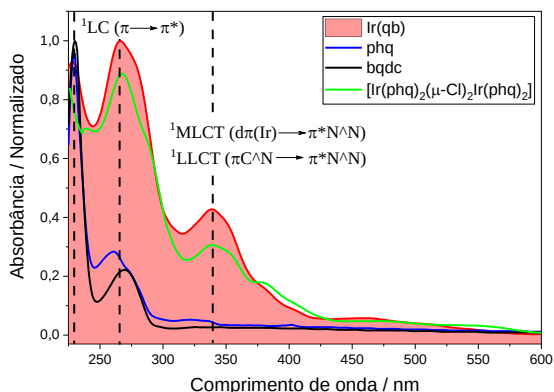
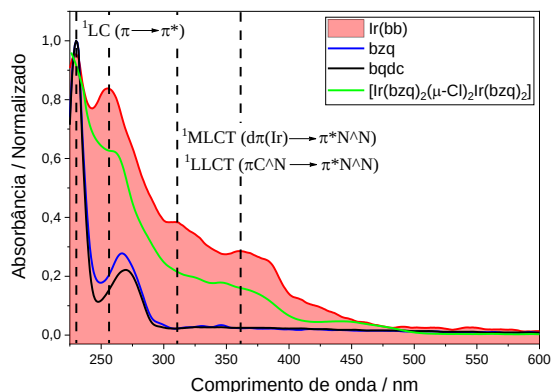


Figura 38: Espectros de absorção na região do UV-Vis para o complexo Ir(bb) e ligantes precursores.



Fonte: Autoria própria.

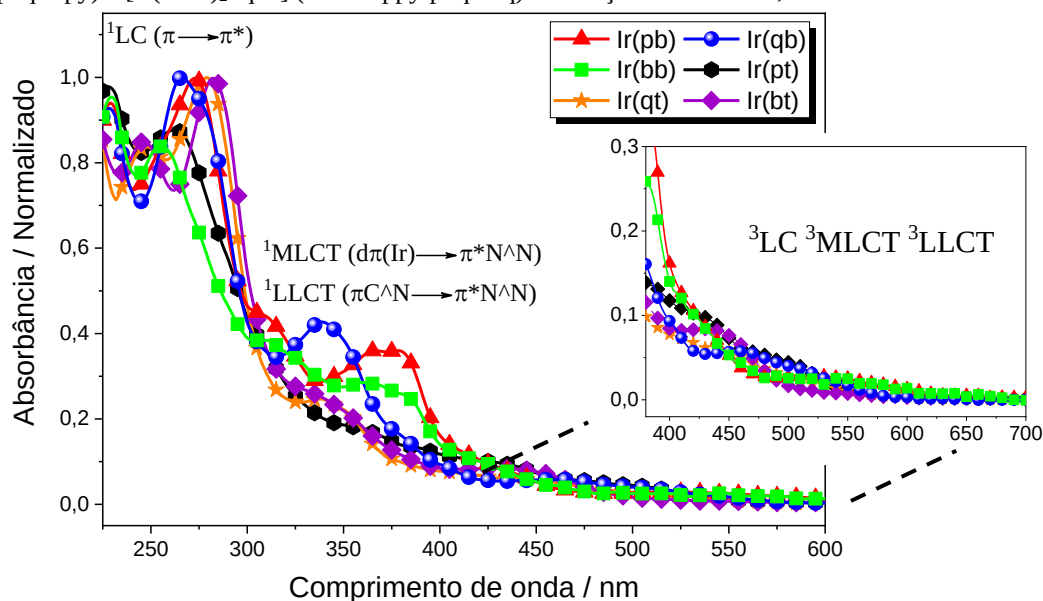
Ao comparar os espectros de absorção dos complexos de forma normalizada, verifica-se grandes deslocamentos na transição atribuída $^1\text{LC } \pi \rightarrow \pi^*$ dos ligantes, região de 225 nm a 300 nm, Figura 39. Essa transição é responsável pela promoção dos elétrons de um orbital π da insaturação para um orbital π antiligante, requerendo uma energia

maior e aparecendo em comprimentos de onda menores. Essa transição sofre muita interferência dos sistemas insaturados.

Ainda considerando os espectros da Figura 39, pode-se fazer uma análise da influência dos ligantes ciclometalantes C[^]N estando fixo o ligante auxiliar bqdc. Há duas bandas referentes à transição Centrada no Ligante em 229 e 279 nm, Ir(pb); 228 e 266 nm, Ir(qb); 230 e 256 nm, Ir(bb). Atribui-se a primeira banda à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do ligante bqdc que conforme se mantém fixo, não há grandes deslocamentos. Já a segunda transição comprova-se ser de caráter centrado no ligante ciclometalante que foi variado, $\pi \rightarrow \pi^*_{ppy/phq/bzq}$, havendo deslocamentos para maiores energias, visto que há um aumento da rigidez dos anéis aromáticos, observado no Ir(bb).

No espectro analisado verifica-se que as transições que ocorrem na região de 300 a 400 nm, transições de Transferência de Carga Metal-Ligante ($^1MLCT\ d\pi(Ir) \rightarrow \pi^*_{tpz/bqdc}$), e Transferência de Carga Ligante-Ligante ($^1LLCT\ \pi_{ppy/phq/bzq/btpy} \rightarrow \pi^*_{tpz/bqdc}$), são mais sensíveis e observa-se maiores deslocamentos e intensidades relativas quando comparado entre a série de complexos. Como é possível observar a série de complexos com ligante ancilar bqdc apresenta a componente MLCT com maiores absortividades e o perfil da transição mais definido. Isso pode ser justificado pela presença dos grupos carboxilatos que podem melhor acomodar a densidade da transferência de carga.

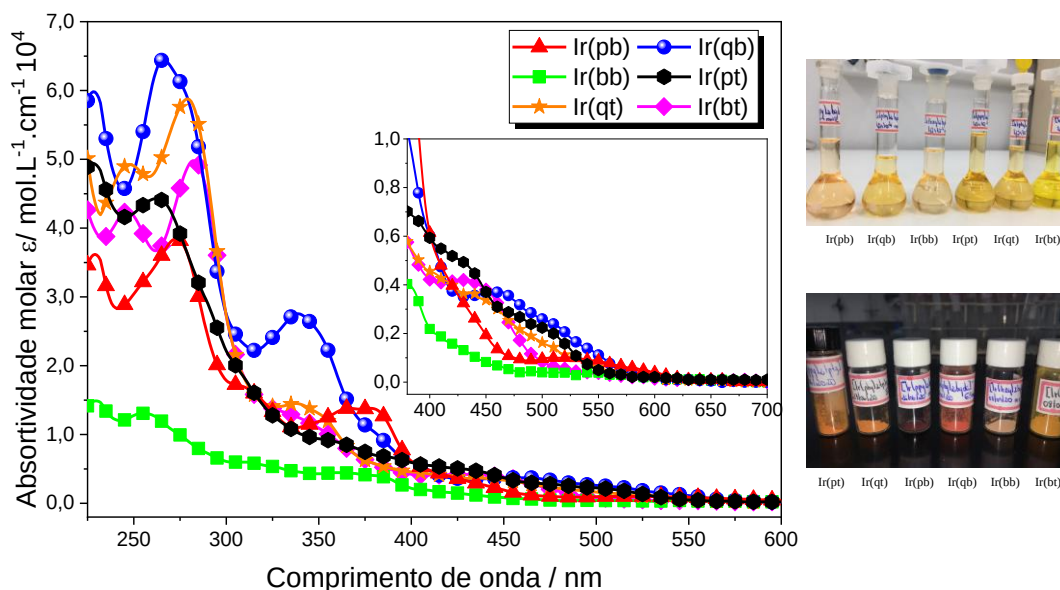
Figura 39: Espectros de absorção na região do UV-Vis para a série de complexos de $[Ir(C^{\wedge}N)_2tpzt]$ ($C^{\wedge}N = ppy/phq/btpy$) e $[Ir(C^{\wedge}N)_2bqdc]$ ($C^{\wedge}N = ppy/phq/bzq$). Absorções em DCM $1,0 \times 10^{-5}\ mol \cdot L^{-1}$.



Fonte: Autoria própria.

Os complexos de Ir(III) são caracterizados por possuírem intensas bandas de absorção que se estendem do UV ao visível com altas absorvidades molares. Isso resulta em compostos fortemente coloridos que podem ser fortes candidatos para compor uma camada emissiva de um LSC devido às intensas bandas com altos rendimentos quânticos de emissão na região do *deep-red* e NIR de interesse. Na Figura 40 é possível observar os espectros de absorção na região do UV-Vis dos complexos de Ir(III) em relação a absorvidade molar (ϵ) calculada em solução de DCM $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Altas absorvidades molares para a banda relativa à transição ^1LC foram determinadas, variando entre $1,48 \times 10^4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ para o complexo Ir(bb) a $6,45 \times 10^4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ para Ir(qb).

Figura 40: Absorvidade 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).



Fonte: Autoria própria.

As bandas detectadas na região entre 300 e 600 nm, ampliação na Figura 40, atribuídas às transições MLCT singleto e tripleto, que são responsáveis pela manifestação de cor e luminescência nos compostos, apresentaram altas absorvidades molares. O complexo Ir(pb), por sua vez apresenta forte absorção da componente $^1\text{MLCT}$ em 374 nm ($1,4 \times 10^4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). De fato, na literatura⁶⁵ é citado que normalmente essa transição exibe valores de ϵ entre $0,2 - 1,0 \times 10^4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Já a absorção de mais baixa energia de caráter T_1 , assumindo-se como predominantemente $^3\text{MLCT}$, é de baixa intensidade ($\epsilon \approx 10^3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)¹⁰ e varia de acordo com o grau de influência do SOC, por exemplo,

Ir(pb) 524 nm ($1,0 \times 10^3 \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). O forte SOC do Ir(III) relaxa essas transições, tornando-as mais prováveis de ocorrer, o que também facilita o Cruzamento Intersistema entre os estados nominalmente S_1 e T_1 ⁶⁶.

Ao analisar-se os espectros dos complexos Ir(qt) e Ir(qb), verifica-se que estes apresentaram os maiores valores de absorvidades molares, provavelmente devido à presença de ligantes com um alto grau de insaturação, como é o caso dos ligantes phq e bqdc com um grande sistema de conjugação π dos anéis quinolínicos. Como mencionado, os complexos da série $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2\text{bqdc}]$ exibem os maiores valores de absorção referentes às transições MLCT, justificado pela presença de dois grupos carboxilatos disponível para comportar a densidade de carga. Na Tabela 3 estão resumidas as principais transições e o coeficiente de absorvidade molar no UV-Vis para a série de complexos de Ir(III).

Tabela 3: Atribuições no UV-Vis para os complexos heteroléticos de Ir(III). $\lambda(\text{nm})$ ($\epsilon/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

Complexo	$^1\text{LC } \lambda_{(\text{nm})} (\epsilon)$	$^1\text{MLCT } \lambda_{(\text{nm})} (\epsilon)$	$^3\text{LC}/^3\text{MLCT } \lambda_{(\text{nm})} (\epsilon)$
Ir(pt)	228 ($4,9 \times 10^4$); 263 ($4,4 \times 10^4$)	360 ($8,9 \times 10^3$)	430 ($5,0 \times 10^3$); 502 ($2,2 \times 10^3$)
Ir(qt)	247 ($4,9 \times 10^4$); 279 ($5,9 \times 10^4$)	338 ($1,5 \times 10^4$);	437 ($3,7 \times 10^3$)
Ir(bt)	246 ($4,2 \times 10^4$); 283 ($4,9 \times 10^4$)	333 ($1,3 \times 10^4$)	433 ($4,2 \times 10^3$)
Ir(pb)	229 ($3,6 \times 10^4$); 272 ($3,8 \times 10^4$)	312 ($1,7 \times 10^4$); 374 ($1,4 \times 10^4$)	524 ($1,0 \times 10^3$)
Ir(qb)	228 ($5,9 \times 10^4$); 266 ($6,4 \times 10^4$)	339 ($2,7 \times 10^4$)	464 ($3,7 \times 10^3$); 512 ($2,3 \times 10^3$)
Ir(bb)	230 ($1,5 \times 10^4$); 256 ($1,3 \times 10^4$)	311 ($5,80 \times 10^3$); 361 ($4,45 \times 10^3$)	-

Fonte: Autoria própria.

2.2.2 Propriedades Eletroquímicas e Determinação do HOMO e LUMO

As propriedades eletroquímicas dos complexos Ir(pb), Ir(qb) e Ir(bb) foram investigadas em dimetilsulfóxido (DMSO) por voltametria cíclica com ferroceno/ferroceno como padrão interno. Foram priorizadas as medidas eletroquímicas com a série $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2\text{bqdc}]$ por apresentarem uma maior pureza. Os processos redox investigados na faixa de -1,25 V – 1,5 V são mostrados na Figura 41 (a.1, b.1, c.1) e o processo considerado reversível atribuído ao par $\text{Ir}^{4+}/\text{Ir}^{3+}$ na faixa de - 1,10 V – 0,40 V são mostrados na Figura 41 (a.2, b.2, c.2).

Todos os complexos apresentam processo anódico semelhante de caráter irreversível entre 0,9 e 1,2 V. O pico de oxidação é atribuído ao orbital HOMO com forte contribuição dos ligantes, não ficando evidente o processo anódico. A energia HOMO de cada complexo Ir(III) foi estimada a partir do início do pico de oxidação, pois neste processo o elétron é removido do orbital HOMO de maior energia.

Pela Equação 11, E_{onset} é o início do primeiro pico de oxidação após a onda interna do par redox Fc^+/Fc ser considerada, assumindo um valor de 5,10 V no vácuo⁶⁷. Enquanto o pico de oxidação do complexo Ir(bb) aparece em 1,093 V, valor de potencial mais positivo que os complexos Ir(pb) e Ir(qb), indicando uma maior estabilidade do orbital HOMO, já que HOMO é uma combinação antiligante entre os orbitais do metal Ir(t_{2g}) e dos ligantes $\pi_{\text{C}^{\wedge}\text{N}/\text{N}^{\wedge}\text{C}}$ com a mesma simetria⁹. Isso está de acordo com a parcela de contribuição do OM do Ir(III)-ligantes determinado pelos cálculos de TD-DFT, Tabela 7. Verifica-se que o ligante bzq apresenta a maior contribuição no orbital HOMO (ppy: 39,28%; phq: 41,63%; bzq: 45,16%), indicando que a ressonância deste ligante aumenta a estabilidade do HOMO.

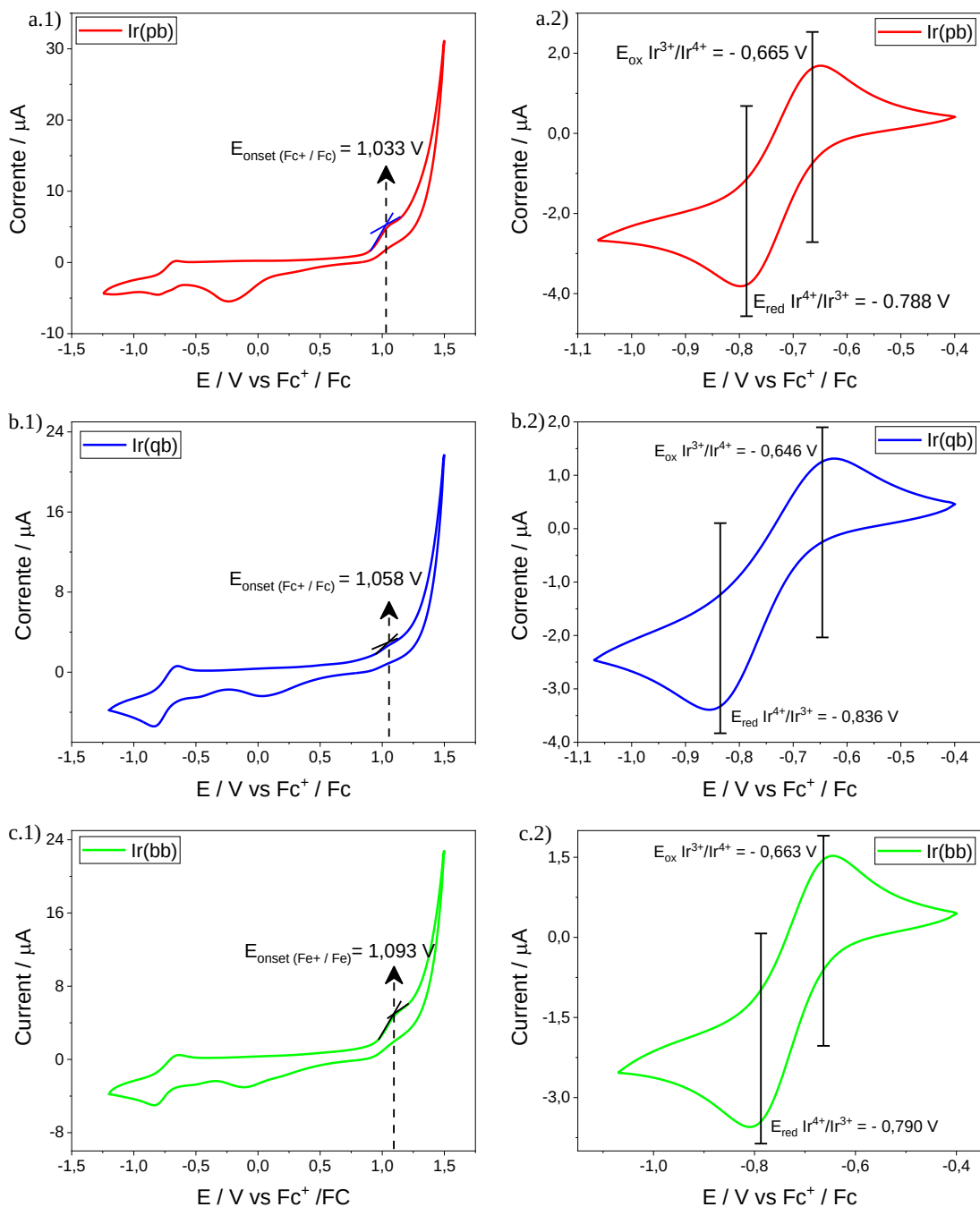
$$E_{\text{HOMO}} = (E_{\text{onset}} + 5,1) \text{ eV (Equação 11)}$$

O LUMO foi determinado pela Equação 12, onde E_g é o gap óptico estabelecido pela correlação de Tauc⁶⁸ através do espectro de absorção λ_{onset} dos complexos (Figura 42 em solução de DMSO). O gráfico de Tauc foi determinado pela Equação 13, onde h é a constante de Plank, ν é a frequência da radiação, α é uma correção para a absorbância ($\alpha = 2,3A/d$, onde A é a absorbância e d é o caminho óptico), e n foi $\frac{1}{2}$ considerando apenas as transições singleto permitidas.

$$E_{\text{LUMO}} = (E_{\text{HOMO}} + E_g) \text{ eV (Equação 12)}$$

$$\alpha h\nu = (h\nu - E_g)^n \text{ (Equação 13)}$$

Figura 41: 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).

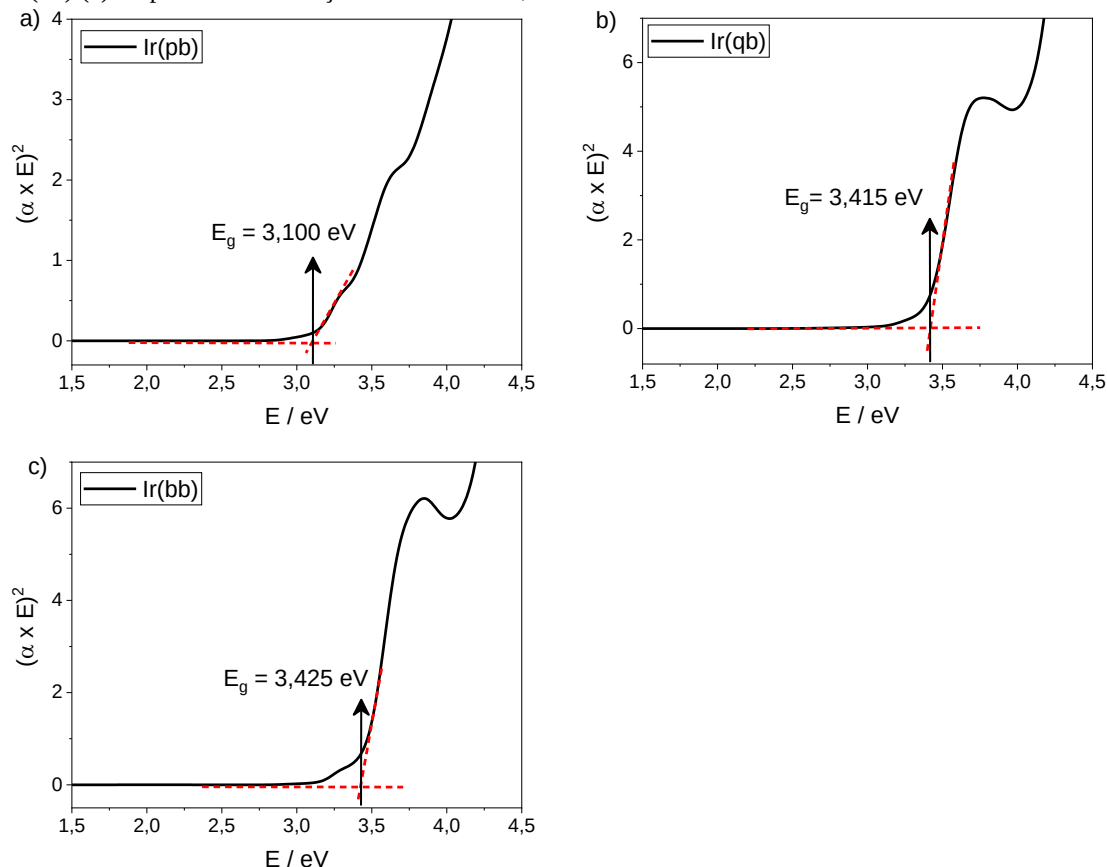


Fonte: Autoria própria.

Os resultados eletroquímicos são mostrados na Tabela 4. Enquanto a energia do LUMO no complexo Ir(pb) aparece em $-3,033 \text{ eV}$, potencial mais negativo que favorece a estabilização do LUMO comparado aos complexos Ir(qb) e Ir(bb). De acordo com os cálculos da Tabela 7, o LUMO tem maior contribuição do ligante ancilar bqdc. Portanto,

no complexo Ir(pb) a energia LUMO contém uma maior contribuição do ligante bqdc
Ir(pb): 78,99%; Ir(qt): 67,15%; Ir(bb): 69,20%.

Figura 42: 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 $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.



Fonte: Autoria própria.

O *band gap* E_g do HOMO-LUMO calculado concorda com os dados experimentais de emissão mais deslocada para o *deep-red* ($\lambda = 645 \text{ nm}$) no sistema do complexo Ir(pb), Figura 47. A contribuição dos ligantes ciclometalantes C^N não são significativas para causar grandes variações do HOMO. Enquanto a energia do LUMO apresenta maior perturbação devido às contribuições dos ligantes N^N, principalmente do ancilar bqdc. A alta ressonância dos anéis de quinolínicos estabiliza ainda mais o LUMO em Ir(pb), enquanto neste complexo o LUMO é mais puramente do bqdc.

Tabela 4: Propriedades eletroquímicas e energias calculadas dos orbitais de fronteira do Ir(III).

Complex	$E_{\text{onset}}(\text{Fc}^+/\text{Fc})$ [V]	HOMO [eV]	LUMO [eV]	E_g [eV]
Ir(pb)	1,033	-6,133	-3,033	3,100
Ir(qb)	1,058	-6,158	-2,743	3,415
Ir(bb)	1,093	-6,193	-2,768	3,425

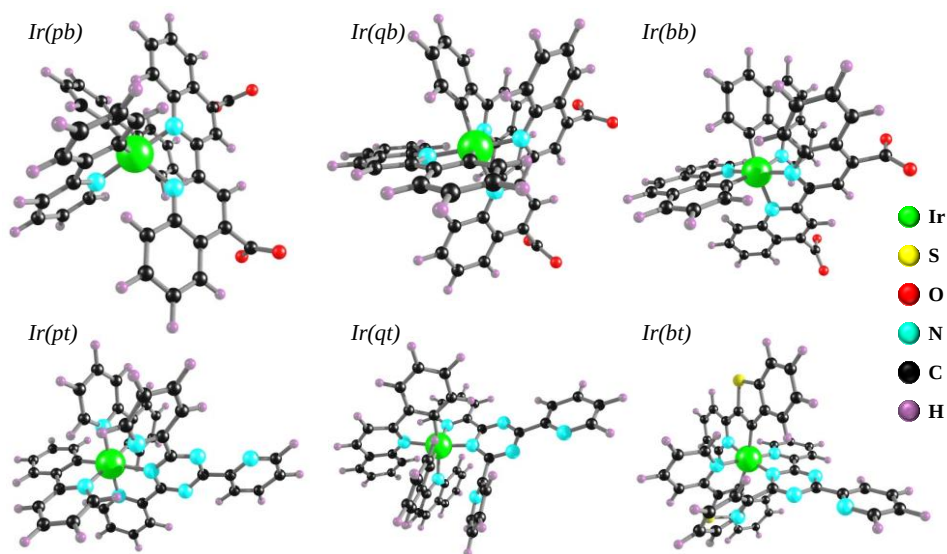
Fonte: Autoria própria.

2.2.3 Cálculos: Teoria da Densidade Funcional Dependente do Tempo (TD-DFT)

Para complementar os dados fotofísicos experimentais obtidos e auxiliar na elucidação dos processos eletrônicos desta série de complexos, cálculos teóricos baseados na teoria da densidade funcional, DFT (do inglês DFT – *Density Functional Theory*) foram realizados. Para a identificação e estudos dos estados excitados os cálculos foram executados pelo módulo da teoria da densidade funcional dependente do tempo (do inglês: TD-DFT – *Time-Dependent Density Functional Theory*), em que os estados são obtidos pelo formalismo de Casida. Os cálculos foram feitos por meio de colaboração com o mestrando Leonardo Figueiredo Saraiva.

Inicialmente, a geometria do estado fundamental dos complexos de Ir(III) foram otimizadas utilizando o método DFT (*Density Functional Theory*) por meio do *software* auxiliar semiempírico GFNn-XTB acoplado ao Orca 5.0.3 com o funcional ω B97x-D4 e base Def2-TZVP. Na Figura 43 é possível observar a geometria otimizada para a série [Ir(C[^]N)₂bqdc] e Ir(C[^]N)₂tptz].

Figura 43: Geometrias otimizadas utilizando GFNn-XTB acoplado ao Orca 5.0.3 com o funcional ω B97x-D4.



Fonte: Autoria própria.

Os cálculos realizados com o funcional ω B97x-D3 levou a resultados satisfatórios referentes aos espectros de absorção dos complexos, considerando para os cálculos que os ligantes são de campo forte, portanto, o Ir(III) possui multiplicidade singlete, o que é bastante razoável considerando que o Ir tem configuração d^6 e está no sexto período e em geometria octaédrica deve apresentar os seis elétrons emparelhados no orbital t_{2g} conferindo um estado de multiplicidade singlete. Anterior à realização da determinação do estado excitado, foram feitos cálculos do módulo *BrokenSymmetry* e *Flip-Spin* para compreender se o complexo assumia configuração de campo forte ou de campo fraco. Os resultados indicaram que o mesmo era mais estável assumindo a configuração de campo forte. Entretanto, o efeito do acoplamento spin-orbital do Ir(III) não foi incluído para o cálculo de *BrokenSymmetry*, mas foi levado em consideração para obter a mistura dos estados excitados. Na Tabela 5 são listadas as quatro raízes (estados) calculadas por TD-DFT e a correspondente transição com maior contribuição para o estado.

Tabela 5: Atribuição das principais transições, energia e força do oscilador para a transição correspondente calculada por TD-DFT com funcional híbrido ω B97x-D3.

	Estado	Transição / %	Energia / eV(nm)	Força do Oscilador
Ir(pb)	1	HOMO→LUMO (83,4)	3,236 (383,1)	0,0600
	2	HOMO-1→LUMO (70,4)	3,453 (359,0)	0,1335
	3	HOMO-2→LUMO (63,2)	3,646 (340,0)	0,0138
	4	HOMO→LUMO+1 (71,9)	3,907 (317,3)	0,1321
Ir(qb)	1	HOMO→LUMO (80,4)	3,259 (380,4)	0,0376
	2	HOMO-1→LUMO (69,8)	3,515 (352,7)	0,1538
	3	HOMO→LUMO+1 (68,3)	3,630 (341,5)	0,1679
	4	HOMO-2→LUMO (44,1)	3,720 (333,3)	0,0020
Ir(bb)	1	HOMO→LUMO (75,6)	3,254 (381,0)	0,0640
	2	HOMO-1→LUMO (62,1)	3,437 (360,7)	0,1586
	3	HOMO-2→LUMO (52,4)	3,654 (339,3)	0,0295
	4	HOMO→LUMO+1 (56,7)	3,859 (321,3)	0,1112
Ir(pt)	1	HOMO→LUMO (71,2)	3,309 (374,7)	0,0040
	2	HOMO-1→LUMO (40,0)	3,588 (345,5)	0,1101
	3	HOMO→LUMO+1 (51,3)	3,701 (335,0)	0,0618
	4	HOMO-3→LUMO+1 (46,0)	3,818 (324,7)	0,0593
Ir(qt)	1	HOMO→LUMO (35,1)	3,276 (378,4)	0,0059
	2	HOMO-1→LUMO (34,0)	3,492 (355,1)	0,1159
	3	HOMO-3→LUMO (26,5)	3,593 (345,1)	0,2403
	4	HOMO-1→LUMO+3 (47,7)	3,693 (335,7)	0,0897
Ir(bt)	1	HOMO→LUMO (57,9)	3,161 (392,2)	0,0031
	2	HOMO-1→LUMO (50,3)	3,302 (375,4)	0,2117
	3	HOMO→LUMO+2 (58,0)	3,538 (350,4)	0,4057
	4	HOMO-1→LUMO+3 (53,5)	3,711 (334,1)	0,4061

Fonte: Autoria própria.

Os dados obtidos por TD-DFT estão de acordo com os espectros de absorção experimentais, visto que na região do espectro em estudo estão localizadas as transições $^1\text{MLCT}$. Quando são analisados os dados experimentais do complexo Ir(pb), é possível atribuir três componentes principais em $\lambda = 312, 366$ e 379 nm. Por meio do método TD-DFT utilizando o funcional $\omega\text{B97X-D4}$ essas absorções concordam com os dados experimentais, visto que as componentes ocorrem em $\lambda = 317, 359$ e 383 nm. A análise correspondente ao estado de menor energia da transição HOMO $\rightarrow$ LUMO fornece importantes informações acerca dos processos resultantes de luminescência.

O complexo Ir(bt) apresenta a menor energia da transição HOMO $\rightarrow$ LUMO em 392 nm, quando comparado ao complexo Ir(pt) (374 nm), sendo possível aferir que a variação do ligante ciclometalante altera significativamente as contribuições para as absorções. Pela Tabela 8 verifica-se que no complexo Ir(bt) seus respectivos ligantes btpy e tptz possuem uma maior contribuição para o HOMO ($78,58\%$) e LUMO ($62,36\%$), respectivamente; quando comparado ao complexo Ir(pt) e os seus ligantes ppy e tptz a contribuição no HOMO ($54,81\%$) e LUMO ($60,45\%$) é menor.

Como já mencionado as transições calculadas por TD-DFT levaram em consideração o SOC. Com isso, uma matriz de acoplamento entre estados singletos e tripletos foi gerada, onde seus elementos foram listados (Tabela B 1 a Tabela B 6). Por meio destes elementos de matriz é possível verificar um alto acoplamento no eixo z dos estados de multiplicidades T e S, que indica a soma de diferentes estados de spin. Em complexos de Ir(III) as transições não surgem de estados puros, mas de estados híbridos gerados pelo SOC de níveis de multiplicidade distintos. Portanto, a contribuição da multiplicidade para estado foi calculada a partir dos autovalores dos elementos da matriz SOC. Os dados para cada complexo estão descritos na Tabela 6, onde o estado fundamental é escrito como 0.

Por meio dos dados teóricos, comprova-se que para todos os complexos analisados os estados excitados não provêm de um estado puro, mas sim de uma mistura entre T e S. Uma análise comparativa do Estado 1 entre a série do $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2\text{bqdc}]$ com $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2\text{tptz}]$ evidencia que há uma maior contribuição tripleto para a série do $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2\text{tptz}]$. Já para a série $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2\text{bqdc}]$, observa-se uma maior contribuição singleto no estado híbrido. Isso evidencia que houve um maior Cruzamento Intersistema S $\rightarrow$ T para os complexos Ir(pt), Ir(qt) e Ir(bt), resultados que concordam com os tempos de vida experimentais que serão apresentados no próximo item.

Tabela 6: Composição de multiplicidade de cada estado listado usando funcional híbrido a longa distância ω B97x-D3.

	Ir(pb)	Ir(qb)	Ir(bb)
Estado	Composição da Multiplicidade / %		
0	S ₀ (99,8)	S ₀ (99,9)	S ₀ (99,9)
1	S ₂ (78,7) T ₄ (18,9)	S ₁ (84,2) T ₄ (12,6)	S ₁ (92,4) T ₃ (1,75)
2	S ₁ (82,4) T ₄ (10,2)	S ₂ (89,1) T ₄ (8,62)	S ₂ (97,2)
3	S ₃ (94,8) T ₄ (2,7)	S ₃ (98,0)	S ₃ (97,9)
4	S ₄ (99,9)	S ₄ (99,7)	S ₄ (99,8)
	Ir(pt)	Ir(qt)	Ir(bt)
Estado	Composição da Multiplicidade / %		
0	S ₀ (99,8)	S ₀ (99,9)	S ₀ (99,9)
1	T ₄ (51,2) T ₄ (34,2)	T ₄ (62,8) T ₂ (23,8)	T ₄ (50,6) T ₃ (23,6)
2	S ₂ (87,01) S ₃ (5,6)	S ₁ (82,5) T ₂ (12,7)	S ₂ (91,1) T ₄ (7,64)
3	S ₃ (91,6) S ₂ (4,00)	S ₂ (88,9) T ₄ (8,80)	S ₃ (99,9)
4	S ₃ (93,3) S ₁ (2,0)	S ₄ (99,3)	S ₄ (99,9)

Fonte: Autoria própria.

Geralmente em complexos de Ir(III), o HOMO é uma combinação do orbital $d(\text{Ir})-\pi\text{C}^{\wedge}\text{N}$ com interações eletrônicas $d-\pi$ estendidas por meio da forte ligação covalente entre Ir-C. Já o LUMO é um orbital mais puramente do ligante ancilar $\pi^*\text{N}^{\wedge}\text{N}$, gerando uma transição predominantemente $^1\text{MLCT Ir}-\pi\text{C}^{\wedge}\text{N}\rightarrow\pi^*\text{N}^{\wedge}\text{N}$ com uma certa contribuição $^1\text{LLC C}^{\wedge}\text{N}\rightarrow\pi^*\text{N}^{\wedge}\text{N}^9$. A contribuição do irídio(III) e dos ligantes ciclometalantes (ppy, phq, bzq e btpy) e ancilares (bqdc e tptz) foi determinada por métodos teóricos-computacionais com o mesmo funcional ω B97x-D4 e os dados obtidos encontram-se nas Tabelas 7 e 8.

Os dados sumarizados, Tabelas 7 e 8, auxiliam na atribuição das transições que ocorrem entre os orbitais de fronteira, como MLCT ou LC, e quais ligantes contribuem para o OM. Para todos os complexos há uma contribuição majoritariamente do Ir(III) e ligantes ciclometalantes $\text{C}^{\wedge}\text{N}$ no HOMO, essa contribuição é maior para a série do $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2\text{tptz}]$ com uma participação mais pura dos ligantes. Isto é verificado ao variar o ligante ancilar no caso do Ir(pb): 39,28% e Ir(pt): 54,81%; Ir(qb): 41,63% e Ir(qt): 62,44%. Por consequência isso pode ser justificado por uma menor participação do ligante ancilar tptz no HOMO.

Tabela 7: Contribuição do metal e de cada ligante para a composição dos orbitais moleculares em destaque para a série $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2\text{bqdc}]$.

Orbital	Ir(pb)			Ir(qb)			Ir(bb)		
	Composição OM / %								
	Ir(III)	ppy	bqdc	Ir(III)	phq	bqdc	Ir(III)	bzq	bqdc
LUMO+1	6,38	78,91	14,71	17,85	71,36	13,79	2,21	70,81	26,98
LUMO	3,45	18,56	78,99	3,68	29,21	67,15	4,44	26,36	69,20
HOMO	38,64	39,28	22,07	38,69	41,63	19,69	36,89	45,16	17,95
HOMO-1	28,43	46,92	24,64	24,04	41,19	34,78	31,70	43,17	25,13
HOMO-2	40,44	40,77	18,79	24,38	55,08	20,54	19,70	13,37	60,93

Fonte: Autoria própria.

Tabela 8: Contribuição do metal e de cada ligante para a composição dos orbitais moleculares em destaque para a série $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2\text{tptz}]$.

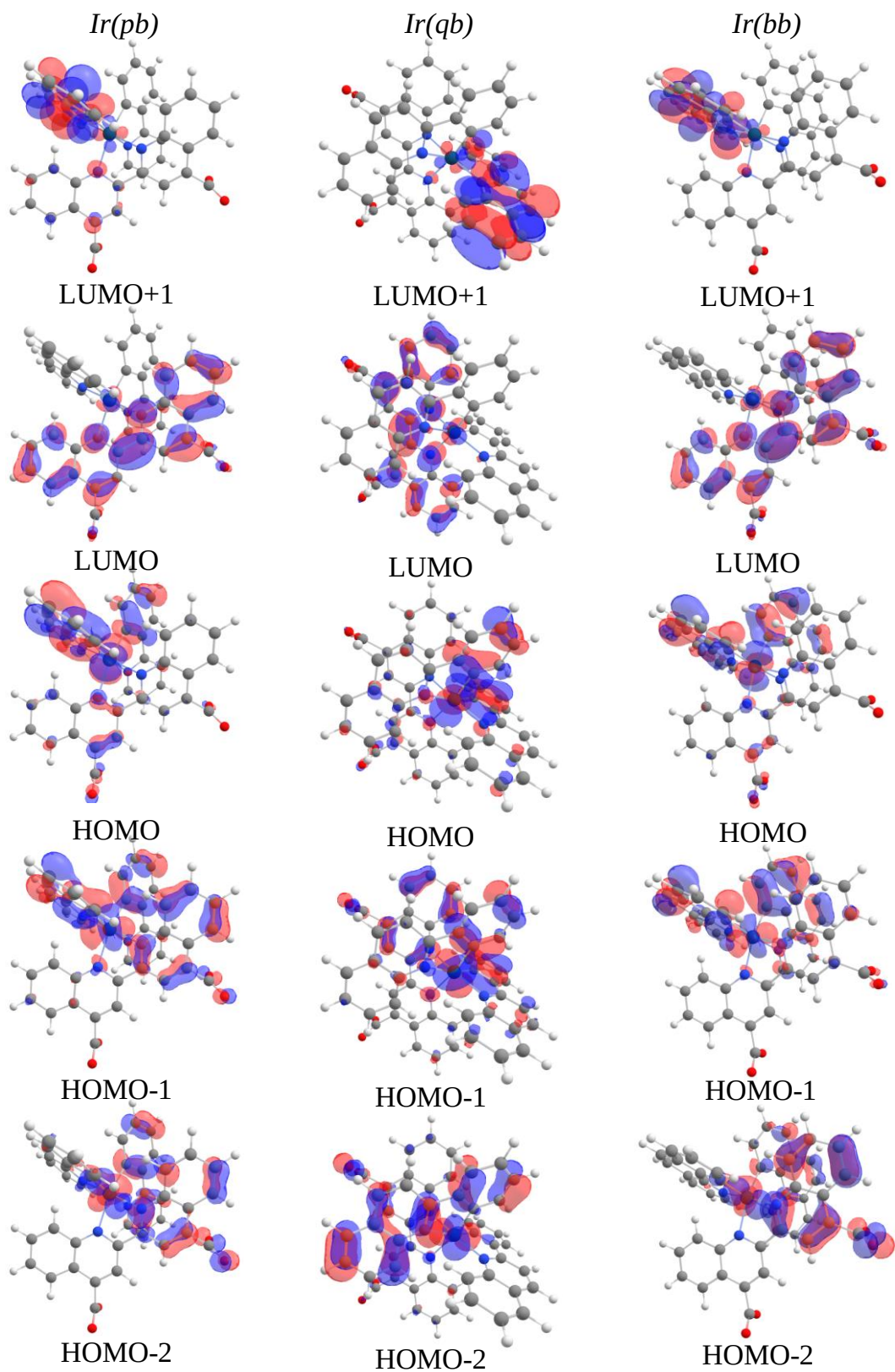
Orbital	Ir(qt)			Ir(bt)		
	Composição OM / %					
	Ir(III)	phq	tptz	Ir(III)	btpy	tptz
LUMO+3	7,38	89,17	3,45	10,42	72,16	17,42
LUMO+2	12,74	79,75	7,51	3,57	67,38	29,05
LUMO	13,16	18,91	67,93	7,83	29,81	62,36
HOMO	28,25	62,44	9,31	14,07	78,58	7,35
HOMO-1	23,66	62,96	13,38	14,81	81,59	3,60

Ir(pt)			
Orbital	Composição OM / %		
	Ir(III)	ppy	tptz
LUMO+1	4,81	26,81	68,38
LUMO	16,14	23,37	60,49
HOMO	39,33	54,81	5,86
HOMO-1	36,30	54,67	9,03
HOMO-3	49,54	41,35	9,11

Fonte: Autoria própria.

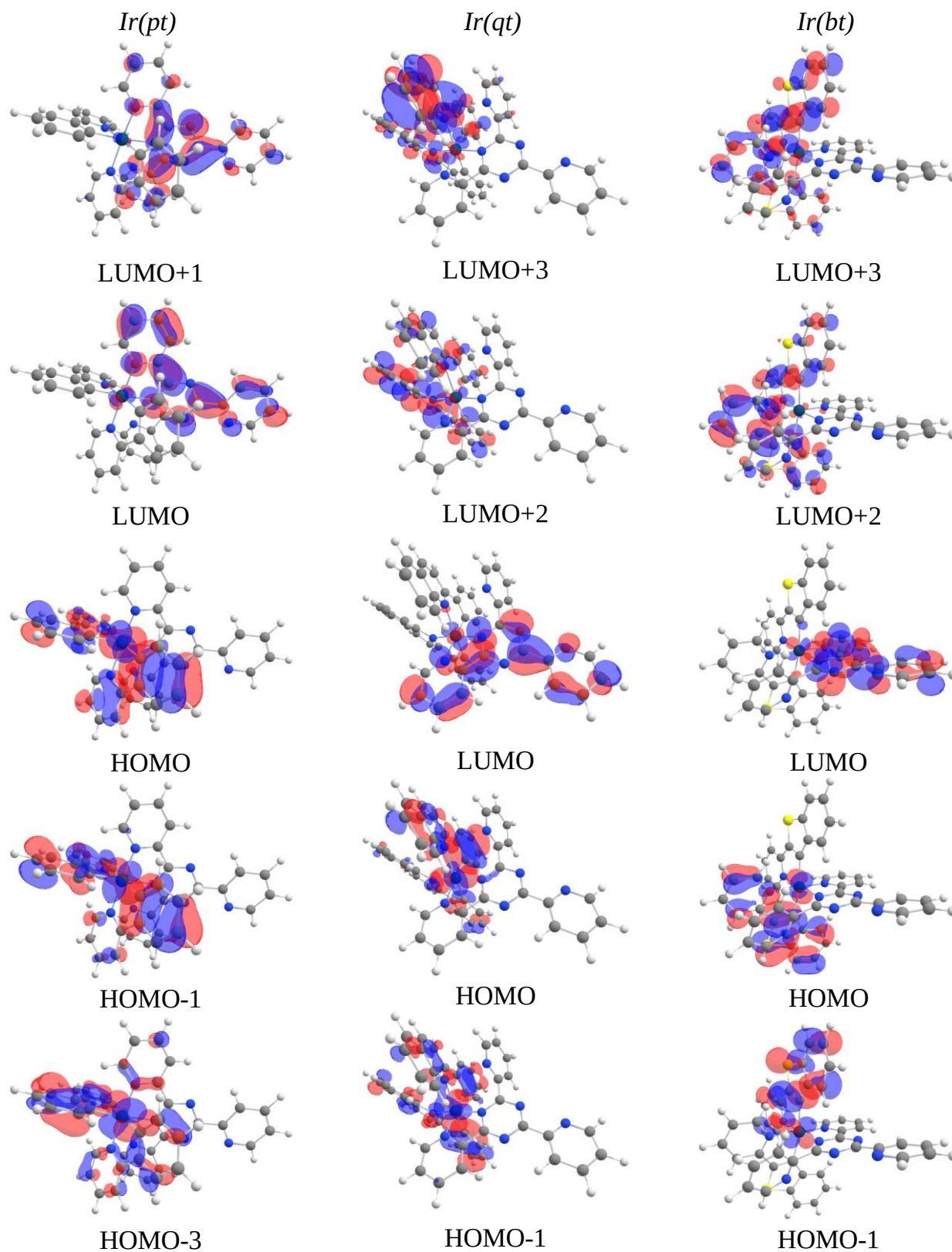
Pelas representações dos orbitais de fronteira para a série do $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2\text{bqdc}]$, Figura 44, e $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2\text{tptz}]$, Figura 45, evidencia-se a contribuição de cada ligante e Ir(III) nos OM. Nota-se que no HOMO-LUMO a distribuição eletrônica nos sistemas insaturados tem maior contribuição do ligante $\text{C}^{\wedge}\text{N}$ no HOMO e ligante $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ no LUMO.

Figura 44: 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.



Fonte: Autoria própria.

Figura 45: Principais distribuições dos HOMOs e LUMOs da série de complexos $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2\text{tpzt}]$ calculados usando TD-DFT e $\omega\text{B97x-D3}$ como funcional.

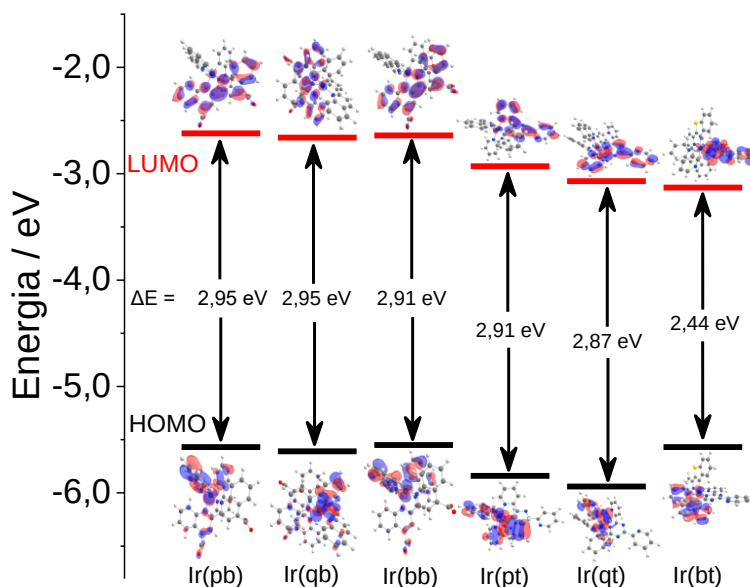


Fonte: Autoria própria.

A energia do *band gap* HOMO-LUMO teórico para todos os complexos foi estimada utilizando o mesmo funcional, Figura 46. De uma maneira geral, verifica-se uma variação discreta entre os valores de *gap* do conjunto de complexo, com exceção do Ir(bt) com o menor *gap* de 2,44 eV. Como mencionado na seção introdutória, a energia do HOMO e do LUMO é fortemente influenciada pela natureza dos ligantes e quando conectada com os dados de contribuição é possível fazer algumas inferências sobre as energias do *band gap*.

Na série do $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2\text{tpzt}]$ as energias do LUMO diminuem ao decorrer da série; devido ao aumento da retirada de elétrons do ligante $\text{N}^{\wedge}\text{N}$, enquanto o aumento da contribuição por parte do ligante tptz favorece a diminuição dessa energia. Essa análise fica evidente por meio da contribuição do Ir(III) no LUMO, cuja participação sofre uma diminuição com o decorrer da série, Ir(pt): 16,14%; Ir(qt): 16,16% e Ir(bt): 7,83%. A contribuição dos ligantes $\text{C}^{\wedge}\text{N}$ no HOMO aumenta ao percorrer na série, Ir(pt): 54,81%; Ir(qt): 62,44% e Ir(bt): 78,58%. Observa-se um maior caráter retirador de densidade eletrônica do ligante phq e doador do ligante btpy.

Figura 46: *Band gap* teórico dos complexos de Ir(III) calculado entre os orbitais HOMO e LUMO usando funcional híbrido a longa distância $\omega\text{B97x-D3}$.

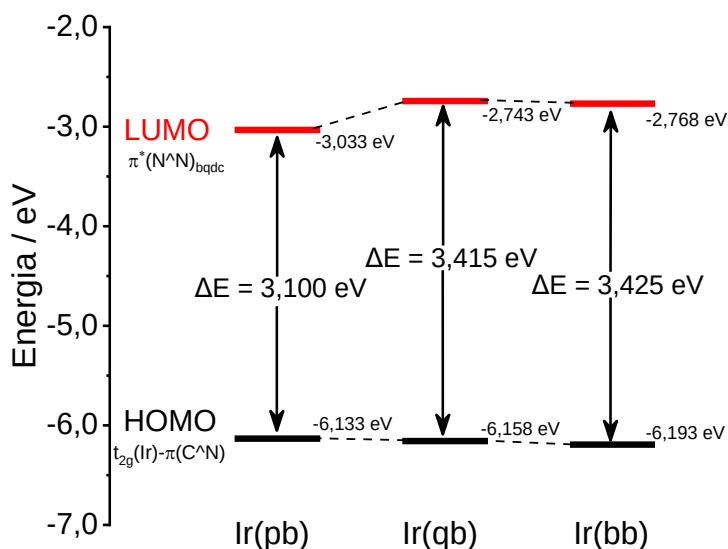


Fonte: Autoria própria.

Os dados teóricos do *band gap* concordam com os experimentais para a série do $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2\text{bqdc}]$, onde há um aumento das energias do LUMO. O LUMO possui participação majoritariamente do ligante ancilar bqdc, um fraco doador de densidade

eletrônica. Na Figura 47 é apresentado o *band gap* experimental, e analisando o perfil das energias do LUMO verifica-se um aumento ao decorrer na série. Isso concorda com os dados teóricos onde para o Ir(bb) o ligante bqdc possui uma menor participação no LUMO, Ir(pb): 78,99%; Ir(qt): 67,15%; Ir(bb): 69,20%, frente ao aumento da participação do Ir(III), Ir(pb): 3,45%; Ir(qt): 3,68%; Ir(bb): 4,44%, comprovando uma maior doação de densidade eletrônica para o Ir(III).

Figura 47: *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.



Fonte: Autoria própria.

2.2.4 Fotoluminescência (EFL) dos Complexos de Ir(III)

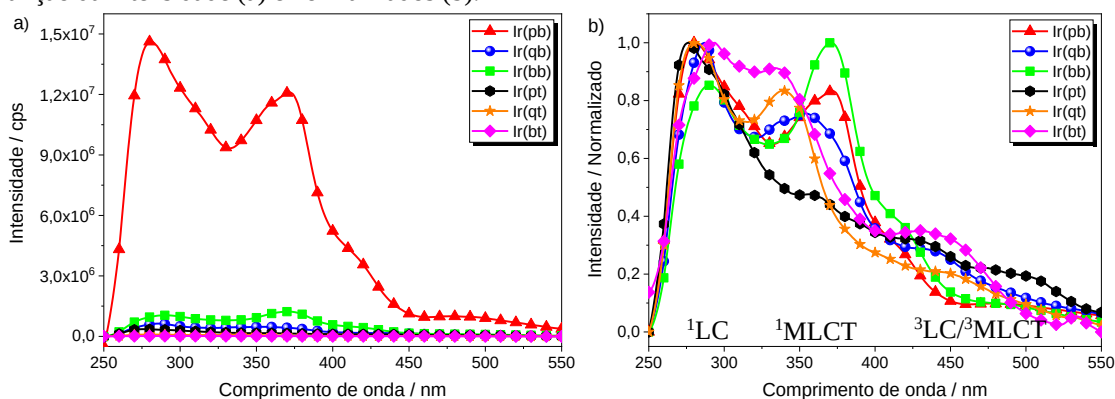
Como mencionado, os complexos de Ir(III) apresentam altos rendimentos quânticos (Φ) devido aos processos eletrônicos de alta eficiência de população do estado excitado emissivo que é proveniente de um estado híbrido ^3LC - $^{1,3}\text{MLCT}$, estado misto este formado através da forte influência do acoplamento spin-orbital nas componentes de transferência de carga ^3LC e $^{1,3}\text{MLCT}$.

Os resultados de espectroscopia de fotoluminescência mostraram que os complexos de Ir(III) sintetizados apresentam bandas largas de excitação que se estendem do ultravioleta ao visível (250 nm – 550 nm). Os espectros foram obtidos em solução aerada de DMSO a $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ a 298 K, Figura 48. Observa-se três principais bandas de excitação que são provenientes dos estados excitados singletos e tripletos de Transferência de Carga Centrado no Ligante ($^{1,3}\text{LC}_{\text{N}^{\wedge}\text{N}}$) e Transferência de Carga Metal-

Ligante ${}^1,3\text{MLCT}_{\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N}) \rightarrow \text{N}^{\wedge}\text{N}}$, perfil parecido com os espectros de absorção. Estados excitados estes que resultam em luminescência com tempo de vida de decaimento variável, a depender da mistura entre os estados e suas respectivas contribuições no estado emissivo híbrido ${}^3\text{LC}-{}^1,3\text{MLCT}$ ⁶⁹.

A região de mais alta energia entre 250 – 325 nm responsável pela promoção do elétron nos orbitais do ligante ($\pi \rightarrow \pi^*$), é atribuída à transição singlete ${}^1\text{LC}$. A região intermediária do ultravioleta (325 – 400 nm) é possível atribuir à transição eletrônica ${}^1\text{MLCT}$, transição de média intensidade. As transições de caráter tripleto, ${}^3\text{LC}$ e ${}^3\text{MLCT}$, proibidas pela regra de seleção de spin, se encontram na região de mais baixa energia do espectro (400 – 550 nm) com intensidades razoáveis, comprovando o efeito SOC em misturar essas transições.

Figura 48: Espectros de excitação na região de 250 nm – 550 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 nm e Filtro 430 nm. Espectros em função da intensidade (a) e normalizados (b).



Fonte: Autoria própria.

Analisando a intensidade relativa dos espectros, Figura 48(a), verifica-se que o complexo Ir(pb), curva vermelha, exibe uma maior intensidade de excitação, e portanto, dentro da série, é o mais eficiente com uma ampla região de excitação que se estende até a região do verde de mais baixa energia. Já quando se normaliza os espectros, Figura 48(b), observa-se que as bandas referentes às transições S_1 e T_1 MLCT sofrem maiores deslocamentos, visto serem são mais sensíveis ao meio e ao caráter estrutural dos complexos. Por exemplo, quando é analisada a variação do ligante auxiliar nos complexos Ir(pt) e Ir(pb), a estrutura do ligante influencia na estabilidade do orbital d do íon irídio(III). O ligante bqdc apresenta maior caráter doador, isso desestabiliza o orbital d ,

diminuindo a energia da transição MLCT. Como observado no espectro de excitação a transição apresenta bandas em 367 nm para Ir(pt) e 373 nm para Ir(pb).

Os espectros de emissão dos complexos monitorando a excitação em 370 nm, Figura 49, exibem bandas largas de emissão, na sua maioria com perfil não estruturado, que se estendem até a região do *deep-red*, com máximos desde 594 nm, Ir(qt), a 645 nm, Ir(pb). Novamente, o espectro de emissão do complexo Ir(pb) é o que exibe a maior intensidade relativa de emissão, sendo o de maior brilho visualmente a olho nu, com um alto rendimento quântico absoluto, cujos valores serão apresentados a seguir.

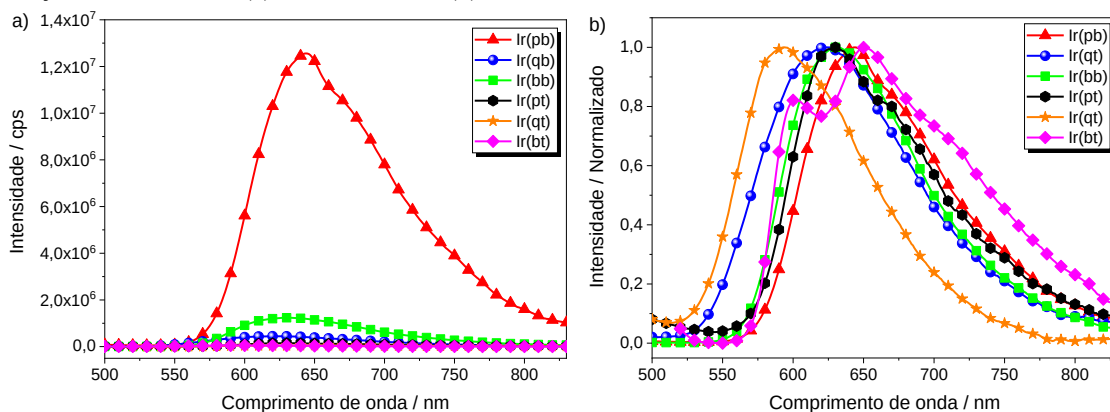
Para o complexo Ir(bt) observa-se bandas mais estruturadas de caráter vibrônico, características de processos fosforescentes provenientes da transição com maior contribuição do ^3LC . Em contrapartida, para os demais complexos a banda de emissão única e alargada é proveniente de processos de maior caráter $^3\text{MLCT}$. Esses processos sofrem interferência do meio, como solvente, concentração, temperatura e viscosidade, visto que o estado emissivo sempre se dá a partir do nível energético de menor energia, segundo a regra de Kasha³⁵.

O nível emissivo de menor energia provem de processos majoritariamente fosforescentes de caráter ^3LC e $^3\text{MLCT}$, a depender das contribuições no estado híbrido final. Por sua vez, estes níveis podem se interconverter dependendo do meio, mudando o perfil espectral⁴⁰. Entretanto, esses processos fosforescentes podem sofrer misturas quando há uma forte influência do acoplamento spin-orbital. A função de onda total é resultado da mistura de estados tripletos:

$$\Psi_{T_1} = \alpha \Psi_{^3\text{MLCT}} + \beta \Psi_{^3\text{LC}} \text{ (Equação 14)}$$

As componentes α e β são coeficientes normalizados que representam a taxa de contribuição de cada transição tripleto na função de onda total. A componente α é a participação da transição $^3\text{MLCT}$ e β a transição ^3LC . A função de onda resultante é a contribuição de cada transição, portanto, a depender das condições do meio o perfil eletrônico sofre mudanças. As transições de caráter MLCT sofrem maior influência do meio, como o efeito rigidocrômico, devido às transições MLCT sofrerem uma grande mudança de momento de dipolo elétrico devido ao deslocamento de carga do metal para o ligante⁷. Isso é melhor observado quando os complexos foram imobilizados nos filmes de PMMA, cujos resultados estão apresentados no próximo Capítulo 4.

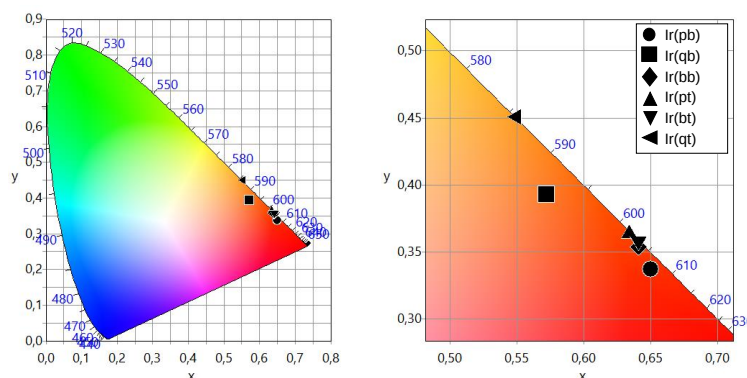
Figura 49: Espectros de emissão na região de 500 nm – 850 nm para a série de complexos de Ir(III). Espectros em DMSO a $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 298 K. $\lambda_{\text{ex}} = 370 \text{ nm}$, Fenda 2,0 nm e Filtro 430 nm. Espectros em função da intensidade (a) e normalizados (b).



Fonte: Autoria própria.

Por meio do *software* ColorCalculator 7.77 foi possível determinar o diagrama de cor (CIE 1931) dos complexos de Ir(III). Exibindo uma cor predominante na região do vermelho para todos os complexos, Figura 50.

Figura 50: Diagrama de cor (CIE 1931) dos complexos de Ir(III).



Fonte: Autoria própria

Na Tabela 9 estão resumidos os principais parâmetros de fotoluminescência dos complexos de Ir(III). Os rendimentos quânticos (Φ) dos complexos foram determinados pelo método absoluto, utilizando esfera de integração recoberta por BaSO_4 modelo Horiba Quanta- ϕ . Os rendimentos foram determinados em solução de DMSO $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ com excitação das amostras em $\lambda_{\text{ex}} = 370 \text{ nm}$. O rendimento quântico em complexos de Ir(III) sofre forte desativação do estado excitado pela molécula de oxigênio, uma vez que ambos apresentam multiplicidade tripleto, portanto foram medidos os rendimentos em solução inicialmente aerada, e após o borbulhamento de gás N_2 por 5 min.

Tabela 9: Parâmetros do estado excitado dos complexos investigados em DMSO $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ a 298 K.

Complexo	$^1\text{LC}_{/\text{nm}}$	$^1\text{MLCT}_{/\text{nm}}$	$^3\text{LC}/^3\text{MLCT}_{/\text{nm}}$	$\lambda_{/\text{nm}}$	$\text{SWHM}^*_{/\text{nm}}$	$\Phi(\text{O}_2); (\text{N}_2)\%$
Ir(pt)	276	358	426, 475	630	595-707	1,4; 2,9
Ir(qt)	281	339	444	594	557-662	0,5; 1,9
Ir(bt)	293	335	430	651	586-741	0,2; 0,7
Ir(pb)	280	372	414, 477	645	603-714	8,7; 12,8
Ir(qb)	287	355	433	625	570-695	5,0; 16,1
Ir(bb)	290	371	418, 482	632	589-699	10,6; 17,8

Fonte: Autoria própria. *Intervalo espectral à meia altura. Do inglês: *Spectral Window at Half Maximum*.

Comparando-se os resultados de rendimentos quânticos, Tabela 9, verifica-se uma alta sensibilidade ao oxigênio, comprovando que a desativação da luminescência deve gerar oxigênio singleto ($^1\text{O}_2$) no meio. Na literatura os complexos de Ir(III) são muito estudados para aplicação como sensores de oxigênio⁷⁰ e para geração de $^1\text{O}_2$ *in situ*, interessantes para terapia fotodinâmica⁷¹.

A série do $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2\text{bqdc}]$ é a que exibe os maiores rendimentos quânticos absolutos, e nela, o Ir(bb) com 17,8% de rendimento é o mais eficiente, corroborando com os dados anteriormente discutidos. Isso pode estar relacionado ao fato de que neste complexo os anéis aromáticos no bqz apresentam um anel fundido, aumentando a rigidez na molécula, consequentemente diminuindo as perdas não radiativas e a desativação por vibração.

Quando analisamos a série do $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2\text{tptz}]$, Tabela 9, verifica-se baixos rendimentos quânticos, com processos não radiativos predominantes. Nestes complexos os processos de desativação são maiores, além do fato que o estado emissor nesta série apresenta um maior caráter ^3LC , resultando em baixos rendimentos quânticos quando comparado ao estado predominantemente $^3\text{MLCT}$ ³⁵. Na Figura 51 é possível observar a emissão dos complexos de Ir(III) com forte emissão na região do vermelho.

Figura 51: Fotografia dos complexos sob luz UV ($\lambda_{\text{máx}} = 350 \text{ nm}$) em solução de DMSO $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.



Fonte: Autoria própria.

2.2.5 Taxas de Decaimento Experimental e Teórico do Estado Híbrido

O decaimento do estado excitado para as duas séries de complexos de Ir(III) foi investigado por meio de experimentos de espectros de emissão resolvidos no tempo, com resolução temporal em nanossegundos com laser pulsado modelo Horiba Delta Diodo ($\lambda_{\text{exc}} = 370 \text{ nm}$, frequência = 20 kHz) soluções aerada em DMSO $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ a 298 K.

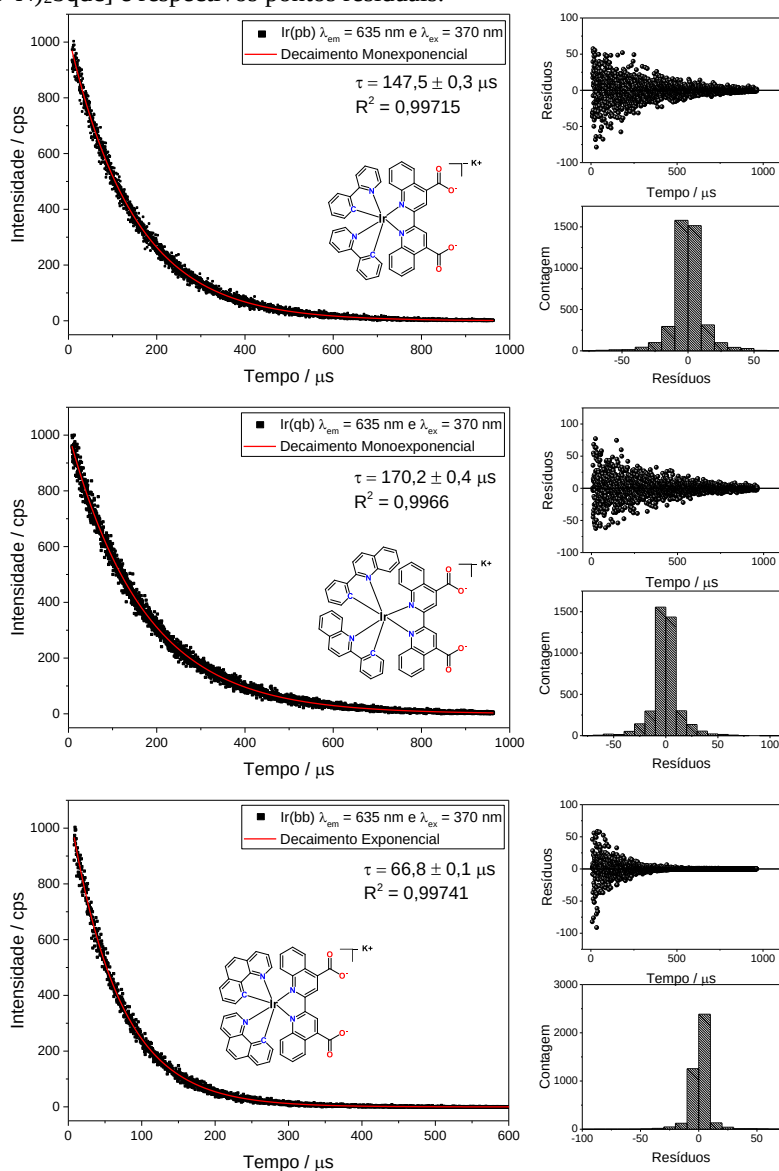
Como mencionado o estado emissor de menor energia em complexos de Ir(III) é predominantemente T_1 , com contribuições ^3LC e $^3\text{MLCT}$, este último carregando uma mistura $^1\text{MLCT}$, conforme a influência do acoplamento spin-orbital. O estudo dos tempos de vida fornece ricas informações acerca do estado excitado híbrido ^3LC - $^1,^3\text{MLCT}$, podendo relacionar com os dados teóricos de TD-DFT.

As curvas de decaimento do estado excitado estão apresentadas na Figura 52 para a série do $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2\text{bqdc}]$ e na Figura 53 para $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2\text{tptz}]$. Os tempos de vida foram encontrados por meio de um ajuste monoexponencial para todas as curvas. Os complexos apresentam longos tempos de vida quando comparados à literatura, um forte indício da contribuição SOC em resultar processos fosforescentes $S_1 \rightarrow T_1$, de maior caráter ^3LC .

Realizando uma análise do decaimento do estado excitado da série $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2\text{bqdc}]$ nota-se que o Ir(bb) apresenta o menor tempo de vida, 68,8 μs , quando comparado ao Ir(pb): 147,5 μs e Ir(qb): 170,2 μs . Em complexos de Ir(III) uma maior contribuição $^3\text{MLCT}$ aumenta as taxas radiativas, com maior rendimento quântico de emissão. Em contrapartida, uma maior contribuição ^3LC exibe tempos de vida mais longos e menor rendimento quântico. Isso acontece devido as misturas por SOC direto entre $^3\text{MLCT}$ e $^1\text{MLCT}$, conseqüentemente, ocorre uma grande diminuição nos tempos de vida de luminescência e um aumento concomitante na eficiência da fosforescência⁷². Portanto, é possível inferir que o complexo Ir(bb) apresenta maior contribuição $^3\text{MLCT}$, que os demais de sua série.

Esses resultados de tempo de vida concordam com os dados teóricos onde foi calculado uma maior contribuição de estados S_1 na composição do estado misturado (Tabela 6) quando comparado aos complexos Ir(pb) e Ir(qb). Os dados de rendimentos quânticos também concordam com um estado de maior caráter $^3\text{MLCT}$ para Ir(bb).

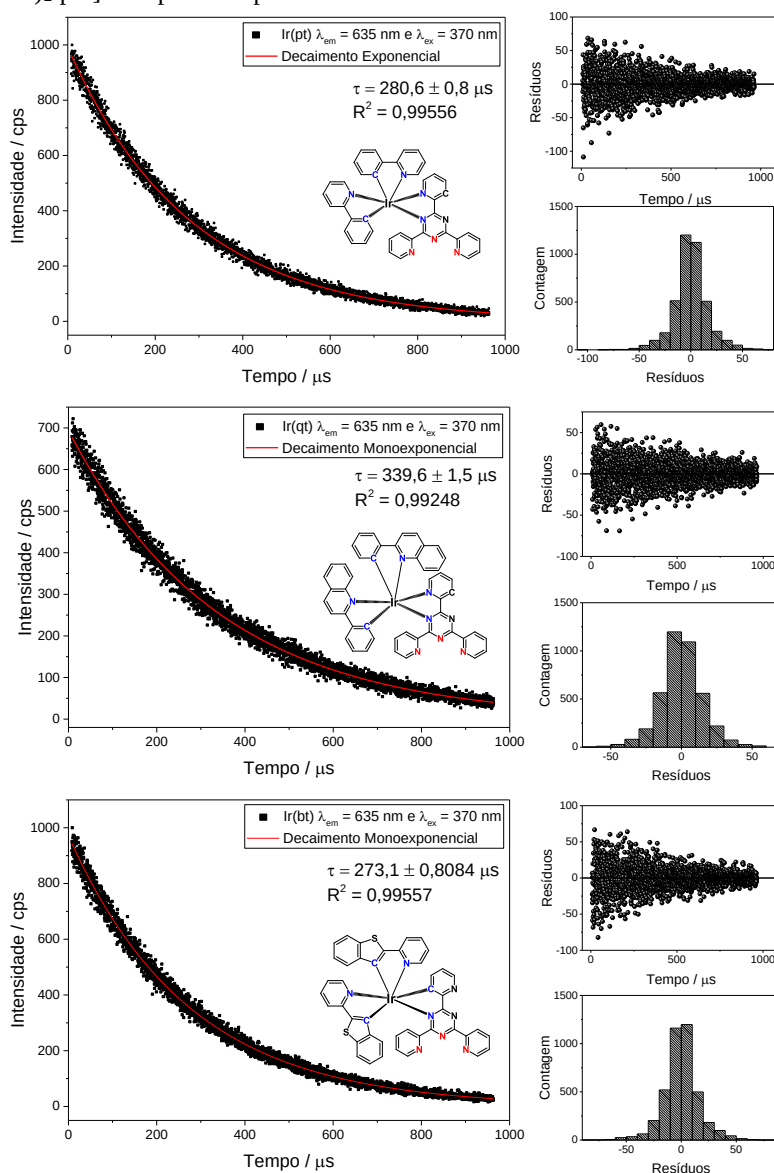
Figura 52: Curvas de decaimento monoexponencial do estado emissor para os complexos da série de complexo $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2\text{bqdc}]$ e respectivos pontos residuais.



Fonte: Autoria própria.

Verifica-se que a série do $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2\text{tptz}]$ apresenta longos tempos de vida de emissão Ir(pt): 280,6 μs ; Ir(qt): 339,6 μs e Ir(bt): 273,1 μs sendo o complexo Ir(qt) com um estado tripleto de longa duração. Na literatura há poucos trabalhos com complexos de Ir(III) com tempos de vida tão longos como os relatados nesta série do $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2\text{tptz}]$. Sistemas com alta conjugação π de anéis aromáticos podem favorecer o estado emissor ^3LC ; como no exemplo da literatura, o complexo $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy-BODIPY})]^+$ emissor no NIR apresenta um tempo de vida 156,5 μs ⁷³. Esses dados corroboram com a afirmação de que para esta série o estado emissor é mais predominantemente ^3LC , estado de menor energia centrado no ligante.

Figura 53: Curvas de decaimento monoexponencial do estado emissor para os complexos da série de complexo $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2\text{tpzt}]$ e respectivos pontos residuais.



Fonte: Autoria própria.

As constantes de decaimento radiativas e não radiativas experimentais foram calculadas para todos os complexos. As constantes de decaimento fornecem informações acerca dos processos resultantes em luminescência e também as perdas não radiativas. As constantes foram calculadas pelas equações a seguir³⁴, inicialmente na Equação 15, calcula-se a constante de decaimento observável k_{obs} que nada mais é o inverso do tempo de vida τ_{obs} . Na Equação 16 a constante de decaimento radiativa k_r é calculada multiplicando o

k_{obs} pelo rendimento quântico. Por fim na Equação 17, a constante de decaimento não radiativa k_{nr} é encontrada subtraindo o k_{obs} por k_r .

$$k_{obs} = \frac{1}{\tau_{obs}} \text{ (Equação 15)}$$

$$\Phi = \frac{k_r}{k_{obs}} \text{ (Equação 16)}$$

$$k_{obs} = k_r + k_{nr} \text{ (Equação 17)}$$

Foram calculadas as constantes de decaimento teóricas para fazer uma análise comparativa com os dados experimentais. O coeficiente de emissão espontânea de Einstein pode ser empregado para calcular a constante das taxas radiativas k_r entre estados tripletos e singletos. A Equação 18 representa a expressão da constante de decaimento radiativa⁷⁴.

$$K_r^a(T_m \rightarrow S_0) = \frac{\eta^2}{1.5} \left\{ \sum_n \frac{|\langle T_m^a | H_{SOC} | S_0 \rangle|}{\chi_n^2 |(\chi_n - 1)|} f_n^{\frac{1}{2}} \right\}^2 \text{ (Equação 18)}$$

$$\chi_n = \frac{E(S_0)}{E(T_m)} \text{ (Equação 19)}$$

Nesta expressão, f_n denota a força do oscilador associado as transições $T_m \rightarrow S_0$, η é o índice de refração do meio, que é tomado o valor de 1,479 para o solvente DMSO. O termo $\langle T_m^a | H_{SOC} | S_0 \rangle$ são os elementos da matriz de acoplamento spin-orbital, que estão listados no Anexo B – Tabelas de Elementos da Matriz de Acoplamento Spin-Orbital para cada complexo. Para resolver as funções utilizou-se o *software* OCTAVE 6.4.0 para calcular as constantes de decaimento radiativa com os valores examinados no *software* MULTIWFN⁷⁵, utilizado para analisar os elementos da matriz e as funções de onda encontradas.

Estudos anteriores⁷⁴ mostram que grandes valores da matriz de acoplamento spin-orbital não significam necessariamente um alto valor de k_r . Para aumentar a grandeza da constante de decaimento radiativa de acordo com a Equação 18, quatro fatores devem ser considerados. O primeiro fator é a menor energia do estado excitado tripleto $E(T_1)$, o

momento dipolar de transição de $T_m \rightarrow S_0$, o elemento de matriz acoplado a spin-orbital SOC e a energia dos níveis desdobrados. Assim, para aumentar k_r , os três primeiros fatores devem ser maximizados e o último deve ser minimizado⁷⁴.

O cálculo das constantes teóricas de decaimento não radiativa k_{nr} é um procedimento bastante complicado e, portanto, geralmente são estimados empiricamente a partir da lei do *gap* de energia. A Equação 20 mostra a dependência da taxa de decaimento não radiativa com fatores específicos.

$$k_{nr}(T_m \rightarrow S_0) \propto \exp\{-\beta[\Delta E(T_m \rightarrow S_0)]\} \quad (\text{Equação 20})$$

O parâmetro β depende da distorção estrutural sofrida pelo S_0 mínimo (estado fundamental) ao relaxar para a geometria do estado emissor T_1 . Quanto maior for as distorções sofridas, maior serão os valores de k_{nr} ⁷⁶. De acordo com a Equação 20, os valores aumentam exponencialmente com a diminuição do gap energético. Além disso, a taxa de decaimento não radiativa é frequentemente calculada pela Regra de Ouro de Fermi⁷⁷ no limite da aproximação de Condon, que é mostrada na Equação 21.

$$k_{nr}(T_m \rightarrow S_0) = \frac{\langle T_m | H_{SOC} | S_0 \rangle^2}{\hbar^2} \int f(t) \exp\left\{-\frac{i|E_{V_T}(T_m) - E_{V_S}(S_0)|}{\hbar} t\right\} dt \quad (\text{Equação 21})$$

O termo $f(t)$ é a média dos fatores de Franck-Condon dependentes da temperatura a 298 K. V_T e V_S são os números quânticos vibracionais coletivos dos estados, enquanto $E_{V_T}(T_m) - E_{V_S}(S_0)$ é a diferença de energia entre o estado vibrônico excitado e fundamental, respectivamente.

A constante de decaimento não radiativa teórica foi determinada a partir de uma versão reduzida da Equação 21, uma vez que seu resultado vem de considerações derivadas de aproximações para facilitar o cálculo, que não é direto quanto a taxa de decaimento radiativa. A primeira consideração é que a transição MLCT deve causar uma mudança na densidade eletrônica tanto no íon metálico quanto no ligante, sob o mesmo padrão regular $\omega_j^S \neq \omega_j^{S(T)}$. A segunda consideração é que o fator Huang-Rhys para os modos vibracionais de baixa frequência ($S \gg 1$), designa os modos vibracionais característicos de alta frequência do ligante ($1700 > \omega_{hf} > 1000 \text{ cm}^{-1}$) e os modos de baixa frequência ($\omega_{lf} < 1000 \text{ cm}^{-1}$), respectivamente⁷⁴. Assim, os modos de baixas

frequências devem ser tratados no limite do acoplamento vibracional forte. Por outro lado, no limite de acoplamento vibracional fraco, requer que o fator Huang-Rhys possua valores $S < 1$ ou $K_B T \ll \hbar \omega_M$. Por fim, o cálculo foi realizado para os modos de baixa frequência, que não requerem o fator Huang-Rhys.

A Tabela 10 apresenta as constantes de decaimento radiativa e não radiativa (s^{-1}), tempo de vida (μs) e rendimento quântico (%) experimentais e teóricas.

Tabela 10: Cálculos das constantes teórica e experimental da taxa de decaimento radiativa (k_r) e não radiativa (k_{nr}); tempo de vida (τ) e rendimento quântico (Φ) para cada complexo de Ir(III).

Complexo		$k_r / 10^3 s^{-1}$	$k_{nr} / 10^3 s^{-1}$	$\tau / \mu s$	$\Phi / \%$
Ir(pb)	Exp	0,60	6,30	145,5±0,3	8,7
	Teo	0,43	5,78	161,0	6,9
Ir(qb)	Exp	0,30	5,60	170,2±0,4	5,0
	Teo	0,41	4,90	188,6	7,7
Ir(bb)	Exp	1,60	13,40	66,8±0,1	10,6
	Teo	1,49	11,06	79,7	11,9
Ir(pt)	Exp	0,050	3,55	280,6±0,8	1,4
	Teo	0,080	4,07	240,9	1,9
Ir(qt)	Exp	0,015	2,89	339,6±1,5	0,5
	Teo	0,036	3,93	252,2	0,9
Ir(bt)	Exp	0,0073	3,69	273,1±0,8	0,2
	Teo	0,018	5,69	175,2	0,3

Fonte: Autoria própria.

Os cálculos teóricos das constantes de decaimento radiativa e não radiava aproximaram dos resultados experimentais, fornecendo importantes informações acerca das transições $T_1 \rightarrow S_0$ com contribuição do acoplamento spin-orbital entre $\langle T_1 | SOC | S_0 \rangle$ sob influência do Ir(III). A aproximação dos dados teóricos com os experimentais também fornece confiabilidade dos cálculos de TD-DFT para além das estruturas eletrônicas e transições.

Verifica-se que a série com $[Ir(C^{\wedge}N)_2bqdc]$ apresentou maiores k_r quando comparado a série do $[Ir(C^{\wedge}N)_2tptz]$, os dados das taxas de decaimento concordam com os resultados obtidos até aqui, visto que a série do tptz possui um estado emissor predominantemente ^3LC . Este estado apresenta um k_r menor e uma razão $\frac{k_{nr}}{k_r}$ muito grande. Isso pode ser justificado pela natureza do ligante ancilar tptz, com um maior sistema π -conjugado dos anéis aromáticos. Como por exemplo ao variar o ligante ancilar no caso dos complexos Ir(pb) e Ir(pt), k_r, k_{nr} , razão / $10^3 s^{-1}$. Ir(pb): 0,60; 6,30; 10,5 e Ir(pt): 0,050; 3,55; 71,0.

3. CONCLUSÕES PARCIAIS

Todos os dímeros precursores propostos no trabalho $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2]$ ($\text{C}^{\wedge}\text{N}$ = ppy, phq, bzq e btpy) foram sintetizados com sucesso assim como seus respectivos complexos heteroléticos, ou seja, as duas séries com os ligantes ancilares $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2\text{bqdc}]$ e $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2\text{tpzt}]$, apresentando um conjunto promissor de complexos com interessantes propriedades fotofísicas.

A série do $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2\text{bqdc}]$ teve suas estruturas confirmadas por ^1H -RMN, onde foi possível atribuir todos os hidrogênios. Todos os complexos heteroléticos tiveram sua formação confirmada por Espectrometria de Massas MALDI-TOF, obtendo o pico do íon molecular $[\text{M}]^+$, além das fragmentações que indicam a estequiometria proposta. Por FTIR foi possível atribuir deslocamentos dos modos vibracionais que indicam a formação dos complexos heteroléticos. Como exemplo, deslocamentos nos estiramentos das ligações C=C, C=N dos anéis piridínicos dos ligantes ciclometalantes, bem como deslocamento nos estiramentos das ligações C=C, C=N do anel quinolínico.

Por meio dos espectros de absorção verificou-se que a série de complexos de Ir(III) apresenta altas absorvidades molares na região de interesse no UV-Visível (225-600 nm). Analisando os deslocamentos entre a série de complexos, observou-se que transições ^1LC , ^3LC , $^1\text{MLCT}$ e $^3\text{MLCT}$ sofreram deslocamentos com variação dos ligantes ciclometalantes e ancilares. As transições de caráter MLCT apresentam uma maior sensibilidade ao meio e a estrutura dos ligantes, sendo a série $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2\text{bqdc}]$ com o maior coeficientes de absorção nesta região, o que pode ser justificado pela presença dos grupos carboxilatos capazes de comportar a densidade de carga.

Através da Voltametria Cíclica foi possível obter experimentalmente os orbitais de fronteira HOMO/LUMO e, com auxílio do UV-Vis, o *band gap* para a série $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2\text{bqdc}]$. Os dados eletroquímicos calculados concordaram com os cálculos teóricos, onde verificou empiricamente e teoricamente que a contribuição do ligante bqdc afetou as energias do LUMO. Já a variação da contribuição do ligante ciclometalante alterou as energias do HOMO. Por meio dos estudos teóricos do HOMO/LUMO para todos os complexos verificou-se que as menores energia do LUMO para a série do $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2\text{tpzt}]$ é justificada pelo caráter mais retirador de elétrons do tpzt.

Os complexos heteroléticos neste trabalho apresentaram intensas bandas de excitação que estendem no UV-Vis (250 nm – 550 nm), confirmando que esses materiais podem ser excitados também em comprimentos de onda de baixa energia, e aproveitar a parcela visível do espectro solar. Os complexos apresentaram emissão intensa na região

do *deep-red* com máximos de emissão entre 594 nm, Ir(qt) a 645 nm, Ir(pb). Os complexos da série $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2\text{bqdc}]$ apresentaram processos de luminescência mais eficientes, exibindo os maiores rendimentos quânticos.

Através do estudo das constantes de decaimento do estado excitado foi possível elucidar os processos fotofísicos desses complexos. As duas séries de complexos $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2\text{bqdc}]$ e $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2\text{tptz}]$ apresentaram distintas propriedades do estado emissor de mais baixa energia, a série do bqdc exibiu altos rendimentos quânticos, menor tempo de vida e altas constantes de decaimento, concordando com dados teóricos que para esta série há uma maior contribuição $^3\text{MLCT}$ no estado emissor. Já a série do tptz todos os dados experimentais e teóricos concordam que o nível emissor apresenta maior contribuição ^3LC .

CAPÍTULO 3 – COMPLEXO HETEROBIMETÁLICO Ir(III) – Eu(III)

Este capítulo aborda o procedimento de síntese e caracterizações fotofísicas de um novo complexo heterobimetálico $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-bqdc})\text{Eu}(\text{Cl})_3(\text{H}_2\text{O})_4]$ denominado por Ir(pb)-Eu(III), afim de investigar as propriedades fotofísicas deste sistema heterobimetálico e comparar com o sistema monometálico de Ir(III) e Eu(III). Foi escolhido o complexo ligante Ir(pb) devido a este complexo heteroléptico apresentar as melhores propriedades luminescentes dentre a série abordada no Capítulo 2, como a emissão mais deslocada no *deep-red*, altas intensidades de emissão, bons rendimentos quânticos e maior solubilidade em etanol. A escolha do íon Eu(III) como lantanídeo é justificada pelo Eu(III) ser considerado uma sonda espectroscopia, apresenta o nível emissor $^5\text{D}_0$ capaz de ser sensibilizado, emissão característica no visível com linhas estreitas e decaimento do estado excitado com longos tempos de vida na ordem de 10^{-6} a 10^{-3} segundos, podendo ser facilmente detectado.

1. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

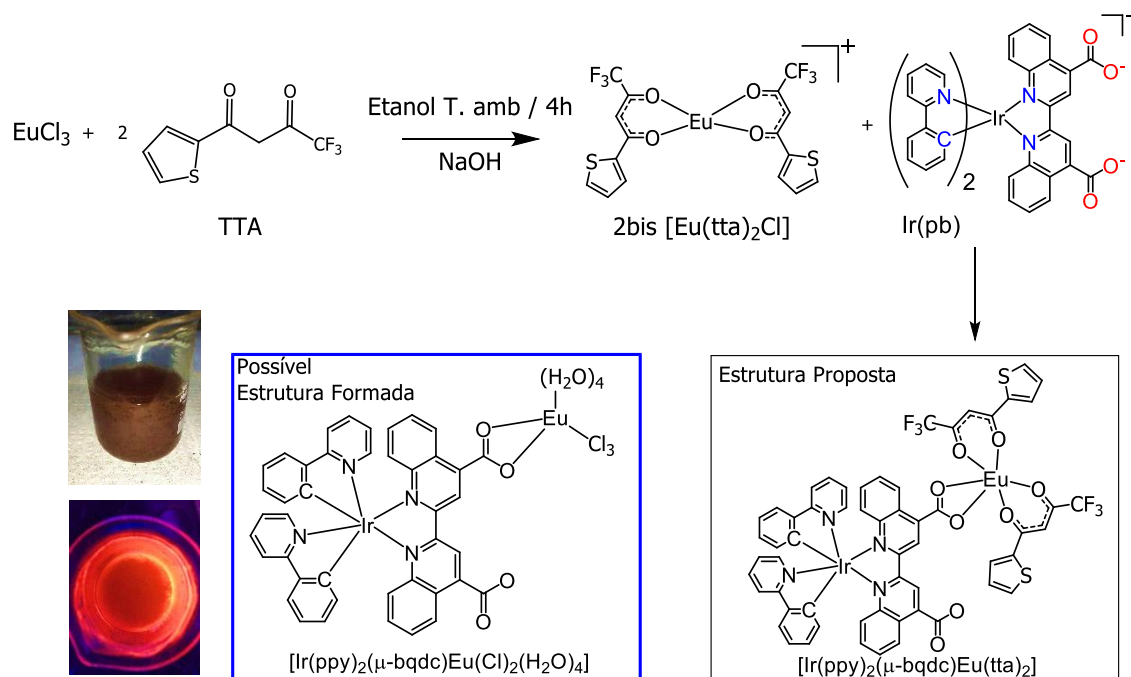
Para a síntese do complexo heterobimetálico $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-bqdc})\text{Eu}(\text{Cl})_3(\text{H}_2\text{O})_4]$, também denominado Ir(pb)-Eu(III) buscou-se realizar o método *one pot*, ou seja, a formação do produto final ocorre em uma única etapa, com todos os reagentes mantidos em um mesmo meio reacional, adicionados sequencialmente e sem a separação de produtos intermediários. Na tentativa de formar um complexo heterobimetálico neutro com a esfera de coordenação do Eu(III) completa por ligantes, foi utilizado o tta na relação estequiometria 1 Ir(pb): 2 tta: 1 Eu(III). Entretanto, verificou-se que o ligante tta é deslocado da esfera de coordenação do Eu(III) pelo ligante em ponte bqdc. O método da síntese será apresentado a seguir e o complexo formado será discutido na seção de resultados.

Síntese do complexo heterobimetálico $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-bqdc})\text{Eu}(\text{Cl})_3(\text{H}_2\text{O})_4]$, Ir(pb)-Eu(III): Inicialmente, o volume de 950 μL (0,051 mmol) da solução etanólica de EuCl_3 foi solubilizada em mais 5 mL de etanol e transferido para balão de fundo redondo. Em seguida, foi adicionado ao balão 22,9 mg (0,103 mmol) de 2-tenoiltrifluoroacetato (tta), solubilizado inicialmente em meio etanólico (10 mL) básico (NaOH) em uma relação estequiometria 2:1. Após; alguns minutos houve a mudança de coloração da

solução para amarelada e em lâmpada UV ($\lambda_{\text{max}} = 350 \text{ nm}$) observou-se a emissão vermelha característica do Eu(III). Na tentativa de realizar a reação *one pot* e haver a coordenação do Eu(III) ao complexo de Ir(pb), uma massa de 37,8 mg (0,043 mmol) deste foi, inicialmente, solubilizada em etanol (5 mL) e acrescida lentamente ao balão reacional. Após; alguns minutos a solução antes amarelada tornou-se amarronzada bem escura, com a formação de um precipitado marrom. O sistema reacional foi mantido em agitação à temperatura ambiente por mais 4 horas, Figura 54. Após o término da reação a solução foi centrifugada e lavada várias vezes com água e etanol a frio. Rendimento: 89,0%. Análise Elementar; Experimental (Teórico.) C: 43,00% (43,00%), H: 2,83% (2,92%), N: 4,57% (4,78%) para $\text{C}_{42}\text{H}_{34}\text{Cl}_3\text{EuIrN}_4\text{O}_8$.

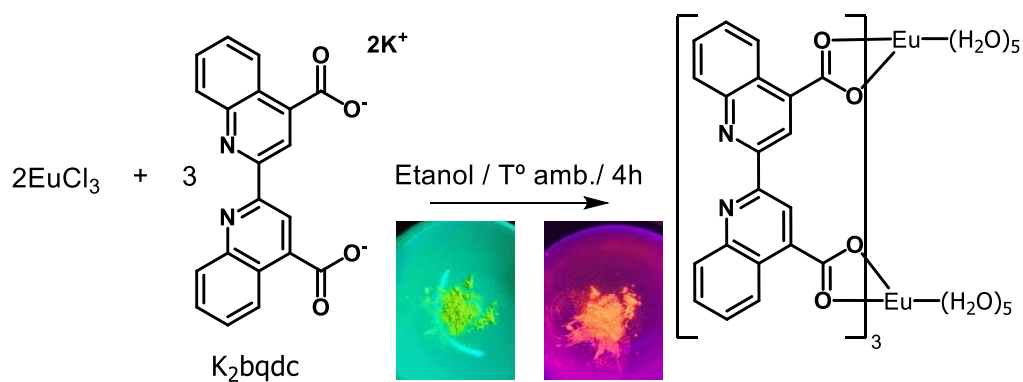
Síntese do complexo $[\text{Eu}_2(\text{bqdc})_3(\text{H}_2\text{O})_{10}]$, Eu-bqdc: Para investigar o modo de coordenação do íon Eu(III) ao ligante em ponte bqdc foi sintetizado o complexo de Eu-bqdc. Seguindo-se o modo de síntese clássica de complexos de lantanídeo(III), inicialmente, 152,2 mg (0,321 mmol) do ligante tri-hidrato de 2,2'-biquinolina-4,4'-dicarboxilato dipotássico (bqdc) foi solubilizado em água (10 mL). Em seguida, 2,7 mL (0,214 mmol) de solução etanólica de EuCl_3 , acrescida de 10 mL de etanol, foi transferida ao balão reacional. A solução do ligante bqdc foi gotejada lentamente à solução de Eu(III), havendo instantaneamente a formação de um precipitado amarelado claro. O sistema reacional sob lâmpada UV ($\lambda_{\text{max}} = 350$) apresentou forte emissão no vermelho, característica do Eu(III). A reação foi mantida em agitação à temperatura ambiente por mais 4 horas, Figura 55. Após o término do tempo de reação foi ligado o aquecimento para evaporar o solvente, e após atingir o mínimo de solvente, foi adicionado água para forçar ainda mais a precipitação. O precipitado foi filtrado a pressão reduzida e lavado com várias porções de água e etanol a frio. O precipitado de coloração amarelada foi seco em dessecador. Rendimento: 67,0%. Análise Elementar; Experimental (Teórico.) C: 48,29% (47,69%), H: 3,25% (3,34%), N: 5,59% (5,56%) para $\text{C}_{60}\text{H}_{50}\text{Eu}_2\text{N}_6\text{O}_{22}$.

Figura 54: Esquema da síntese *one pot* do complexo heterobimetálico Ir(III)- Eu(III). Fotografias da síntese sob luz branca e lâmpada UV.



Fonte: Autoria própria.

Figura 55: 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.



Fonte: Autoria própria.

2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O novo complexo heterobimetálico Ir(pb)-Eu(III) teve suas propriedades fotofísicas estudadas por UV-Vis, realizando uma análise comparativa dos espectros de absorção com os complexos precursores. Por Espectroscopia de Fotoluminescência foram obtidos espectros de excitação e emissão, rendimento quântico absoluto Q_L^{Eu} , rendimento quântico intrínseco Q_{Eu}^{Eu} , tempos de vida (τ), taxas de decaimento do estado excitado (k_r e k_{nr}) e estudo dos parâmetros de intensidade Judd-Ofelt (Ω_2 e Ω_4). Por meio dos dados de fotoluminescência foi possível inferir a formação do complexo heterobimetálico e elucidar o modo de coordenação do Eu(III) ao sítio coordenante do complexo ligante de Ir(III). Os dados de luminescência concordam com os resultados no IV e de Análise Elementar onde levam a crer que o ligante tta não permanece na esfera de coordenação do Eu(III), a coordenação se dá por um dos carboxilatos do ligante em ponte bqdc. Os tempos de vida do complexo heterobimetálico Ir(pb)-Eu(III) e do $[Eu_2(bqdc)_3(H_2O)_{10}]$ também nos forneceram informações da coordenação do Eu(III) ao grupo carboxilato, não apresentando indícios da entrada do ligante tta.

2.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR-ATR)

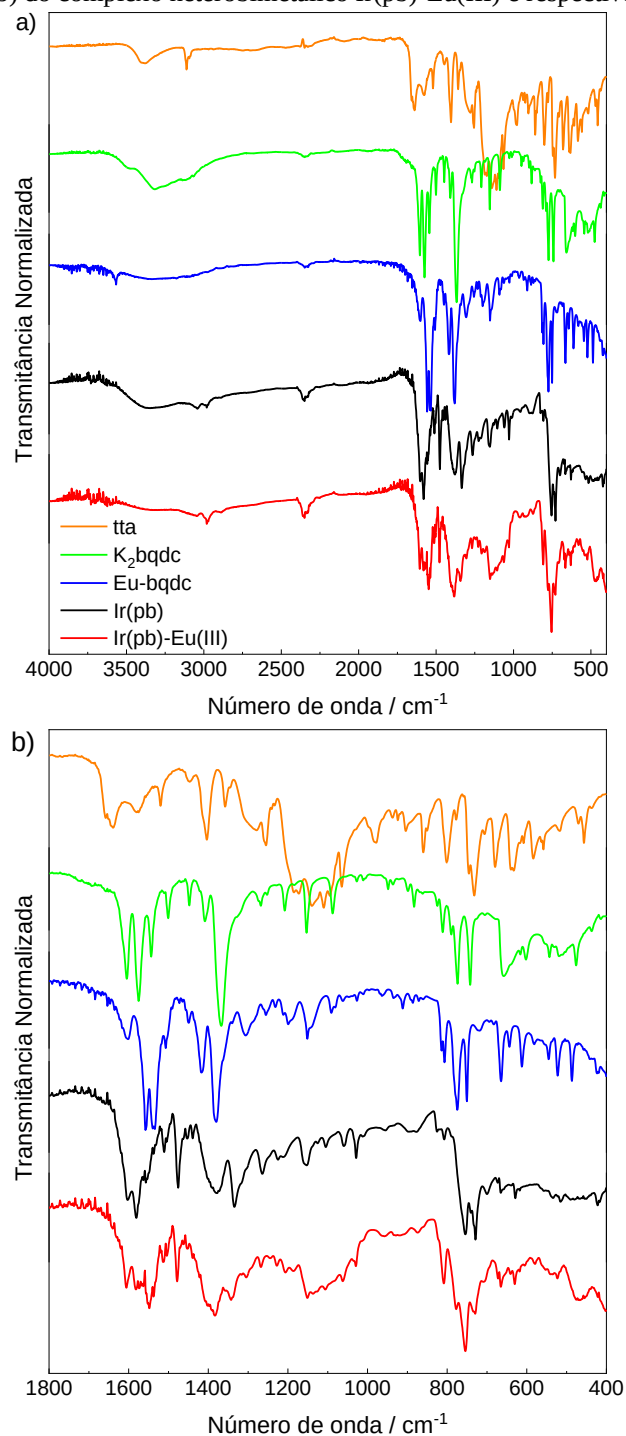
O complexo heterobimetálico Ir(pb)-Eu(III) teve sua formação inferida por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho, onde pela análise comparativa com os complexos e ligantes precursores foi possível confirmar o modo de coordenação do Eu(III) ao sítio carboxilato do bqdc, além de não verificar a presença do ligante tta na esfera de coordenação do Eu(III).

Na Figura 56 (a) é exibido todos espectros no infravermelho do complexo heterobimetálico Ir(pb)-Eu(III) e para uma análise comparativa afim de confirmar a formação e o modo de coordenação estão apresentados também os espectros no IV dos precursores. Na Figura 56 (b) o espectro aplicado na região de $1800 - 400\text{ cm}^{-1}$.

Os principais modos de vibracionais estão apresentados na Tabela 11. Os modos vibracionais referentes aos estiramentos $\nu(C=N, C=C)_{\text{quinolina}}$ e $\nu(C=N)_{\text{AR ppy}}$ não sofrem grandes deslocamentos quando comparado aos respectivos precursores, logo, a entrada do Eu(III) ao sítio de coordenação não afeta essas vibrações. Os principais modos vibracionais que indicam a formação do complexo heterobimetálico são os deslocamentos de estiramento antissimétrico $\nu(COO^-)_{as}$ em $1582, 1573\text{ cm}^{-1}$ e estiramento simétrico $\nu(COO^-)_s$ em 1384 cm^{-1} do sítio carboxilato coordenante ao Eu(III). Quando comparado

ao complexo heteroléptico essas vibrações acontecem em 1580 e 1382 cm^{-1} , respectivamente. Os dados dos espectros no IV concordaram com os resultados de Análise Elementar onde não foi possível observar no complexo heterobimetálico Ir(pb)-Eu(III) os principais modos vibracionais que indicam a presença do ligante tta na esfera de coordenação do Eu(III).

Figura 56: Espectros vibracionais na região no infravermelho 4000 – 400 cm^{-1} (a) e espectro ampliado na região de 1800 – 400 cm^{-1} (b) do complexo heterobimetálico Ir(pb)-Eu(III) e respectivos precursores.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 11: Atribuição dos modos vibracionais no IV do complexo heterobimetálico Ir(pb)-Eu(III) e respectivos precursores Ir(pb), Eu-bqdc, K₂bqdc e tta, em número de onda (cm⁻¹).

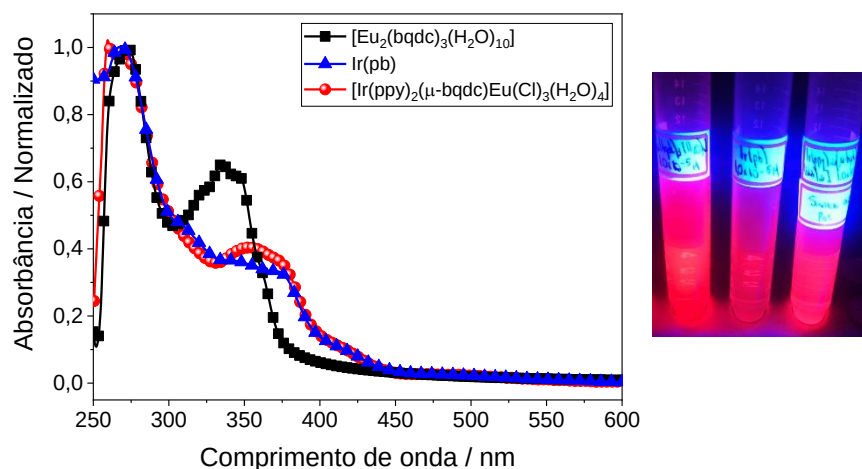
Atribuição	Ir(pb)-Eu(III)	Ir(pb)	Eu-bqdc	K ₂ bqdc	tta
$\nu(\text{C}=\text{N}, \text{C}=\text{C})_{\text{quinolina (F)}}$	1606	1602	1602	1604	
	1548	1557	1536	1543	-
	1514	1511	1506	1500	
$\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{AR ppy (m-F)}}$	1478	1475	-	-	-
$\nu(\text{COO}^-)_{\text{antissimétrico (F)}}$	1582	1580	1557	1575	-
	1573				
$\nu(\text{COO}^-)_{\text{simétrico (F)}}$	1384	1382	1380	1366	-
$\delta(\text{C-H})_{\text{AR bqdc (f)}}$	1206	1219	1199	1207	
	1150	1157	1151	1153	-
	1061	1105	1091	1087	
$\nu(\text{C}=\text{C-H})_{\text{tta (m-f)}}$	-	-	-	-	3111
$\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{tta (m-F)}}$	-	-	-	-	1639
$\omega(\text{C-S})_{\text{tiofeno (f)}}$	-	-	-	-	983
$\delta(\text{C-F}_3)_{\text{tta assimétrico (m-F)}}$	-	-	-	-	680
$\delta(\text{C-S})_{\text{AR tiofeno (F)}}$	-	-	-	-	580

Fonte: Autoria própria.

2.2 Espectros de Absorção (UV-Vis)

Os espectros de absorção em solução de DMSO a $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, Figura 57, do complexo heterobimetálico Ir(pb)-Eu(III) e complexos precursores fornece indícios da coordenação. É observado deslocamento para maior energia para a transição ¹LC no complexo heterobimetálico em Ir(pb)-Eu(III): 260 nm; Ir(pb): 268 nm e Eu-bqdc: 273 nm. Ao enrijecer a molécula pela coordenação do Eu(III) ao grupo carboxilato a transição centrada nos ligantes sofre um deslocamento hipsocrômico. Na região das transições MLCT verifica que o perfil espectral dos complexos Ir(pb)-Eu(III) e Ir(pb) é bem parecido, não observando grandes modificações, isso pode estar justificado pela predominante absorção do sistema Ir(III), encobrindo possíveis contribuições do sistema Eu(III).

Figura 57: 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 ($\lambda_{\text{max}} = 350 \text{ nm}$)

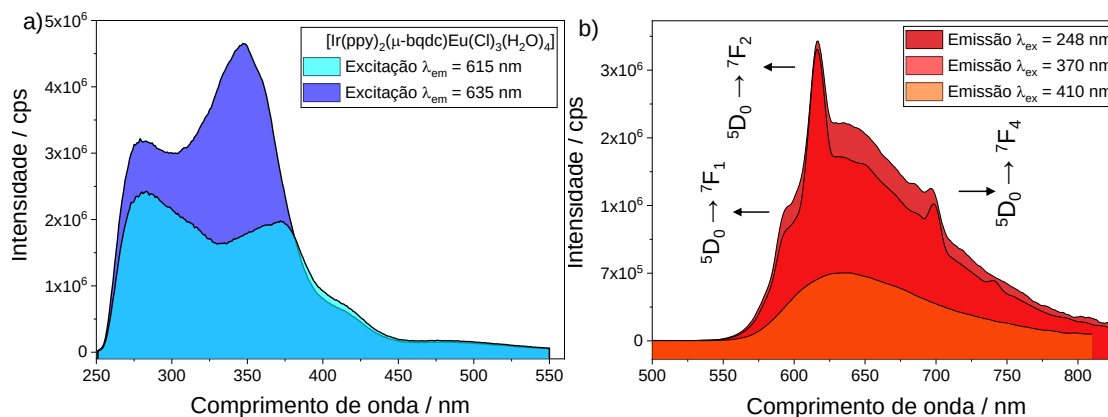


Fonte: Autoria própria.

2.3 Fotoluminescência (EFL) do complexo heterobimetálico Ir(pb)-Eu(III)

As propriedades luminescentes do complexo heterobimetálico Ir(pb)-Eu(III) foi investida, fazendo uma série de experimentos para monitorar a emissão resultante dos processos de transferência de energia intercomplexos. Espectros de excitação foram obtidos variando o $\lambda_{\text{emissão}}$ em 635 nm da componente de emissão do Ir(III) e em 615 nm da emissão do Eu(III), Figura 58 (a), embora em 615 nm ocorra a soma da emissão dos dois sistemas, enquanto que em 635 nm o Eu(III) não emite. Observa-se que ao fixar a emissão na componente do Ir(III) a região $^1\text{MLCT}$ (347 nm) tem sua intensidade intensificada quando comparado a componente do Eu(III) na região de maior energia (282 nm) de maior contribuição via Eu-bqdc, Figura 62, isso sugere que essa excitação não deve sensibilizar muito bem o Eu(III)

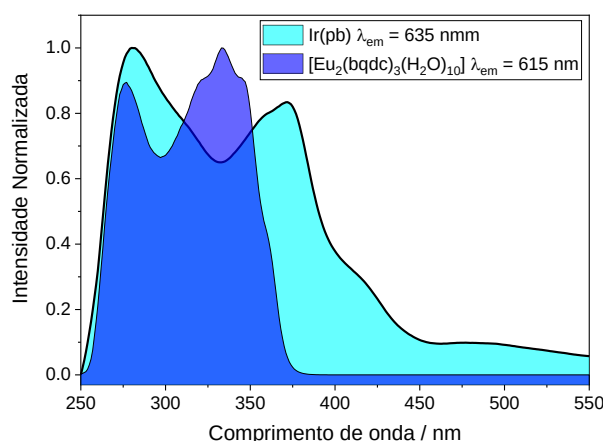
Figura 58: Espectros de excitação (a) e de emissão (b) obtidos em solução de DMSO $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ a 298 K do complexo heterobimetálico Ir(pb)-Eu(III). As excitações monitoradas em $\lambda_{\text{em}} = 615$ e 635 nm e as emissões em $\lambda_{\text{ex}} = 248, 370$ e 410 nm. Fenda = 2 nm.



Fonte: Autoria própria.

Quando é comparada as excitações dos precursores Ir(pb) e $[\text{Eu}_2(\text{bqdc})_3(\text{H}_2\text{O})_{10}]$, Figura 59, é possível verificar uma maior excitação em 334 nm para $[\text{Eu}_2(\text{bqdc})_3(\text{H}_2\text{O})_{10}]$ e para Ir(pb) uma maior contribuição $^1\text{MLCT}$ em 372 nm, o que concorda com os dados do heterobimetálico. Verifica também que a transição $^1\text{MLCT}$ no heterobimetálico sofreu deslocamento hipsocrômico quando comparado ao complexo Ir(pb) em 347 nm, isso pode estar justificado pela maior rigidez causada com a entrada do íon Eu(III).

Figura 59: Excitações monitoradas dos complexos Ir(pb) $\lambda_{\text{em}} = 635$ nm e $[\text{Eu}_2(\text{bqdc})_3(\text{H}_2\text{O})_{10}]$ $\lambda_{\text{em}} = 615$ nm. Solução de DMSO $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ a 298 K. Fenda = 2 nm.



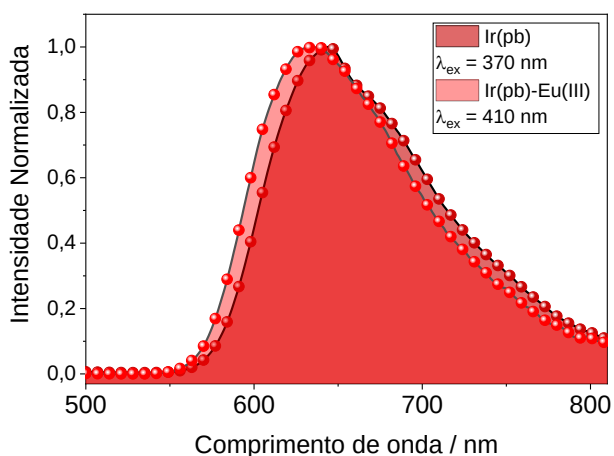
Fonte: Autoria própria.

Analisando os espectros de emissão, Figura 58 (b) foi obtido uma banda alargada (550 – 830 nm) característica da emissão por parte do sistema Ir(III) e as transições mais intensas do Eu(III), características de decaimento do estado excitado $^5\text{D}_0$ para os estados fundamentais $^7\text{F}_J$, sendo $J = 1$ (595 nm), 2 (616 nm) e 4 (698 nm). Havendo uma

competição de estados emissores, com transferência de energia parcial via Eu-bqdc. As emissões foram monitoradas variando o comprimento de excitação em 248 nm e 370 nm, excitações capazes de transferir energia para o Eu(III) observando as bandas estreitas de emissão. Quando realizou-se a excitação na componente do Ir(III) em 410 nm não foi possível verificar a emissão do Eu(III), somente a banda alargada da componente do Ir(III) com máximo em 635 nm (17748 cm^{-1}). Podendo inferir que o estado híbrido $^3\text{LC-}^{1,3}\text{MLCT}$ não foi capaz de transferir energia para o nível emissor $^5\text{D}_0$ (17227 cm^{-1})⁵⁰ do Eu(III). Na literatura^{44,78}, é consenso que para haver transferência eficiente para o nível emissor do Eu(III) a energia do estado doador precisa estar acima em torno de 2500 e 3000 cm^{-1} . Entretanto, o que se observa que ao excitar na componente atribuída ao bqdc ocorre as transições do Eu(III).

Na Figura 60 é possível verificar o deslocamento hipsocrômico no máximo de emissão da componente $^3\text{LC-}^{1,3}\text{MLCT}$ do sistema heterobimetálico em 635 nm que para o complexo Ir(pb) a emissão ocorre em 645 nm. Novamente o efeito rigidocrômico provocado pelo Eu(III) ao coordenar-se no sítio do carboxilato provoca um aumento da energia do estado híbrido, havendo um deslocamento hipsocrômico.

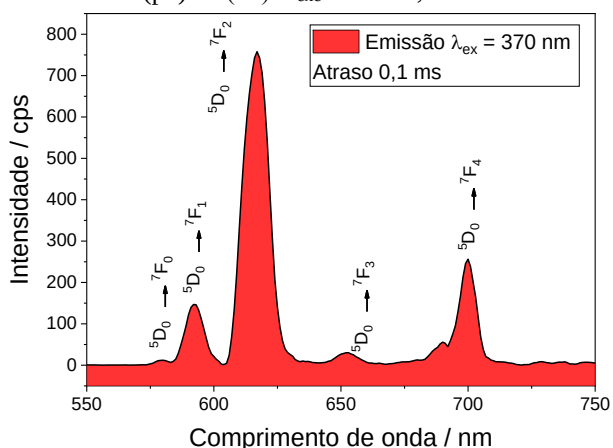
Figura 60: Comparação entre os espectros de emissão do complexo heterobimetálico Ir(pb)-Eu(III) e Ir(pb). Solução de DMSO $1,0 \times 10^{-5}\text{ mol l}^{-1}$ a 298 K. Fenda = 2 nm.



Fonte: Autoria própria.

Medida resolvida no tempo foi realizada para o complexo heterobimetálico com atraso de 0,1 ms e excitação em 370 nm. Esse atraso foi capaz de eliminar toda a emissão alargada da componente $^3\text{LC-}^{1,3}\text{MLCT}$ do Ir(III), detectando somente a emissão do nível emissor $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$, sendo J = 0 (580 nm), 1 (592 nm), 2 (617 nm), 3 (652 nm) e 4 (690, 700 nm).

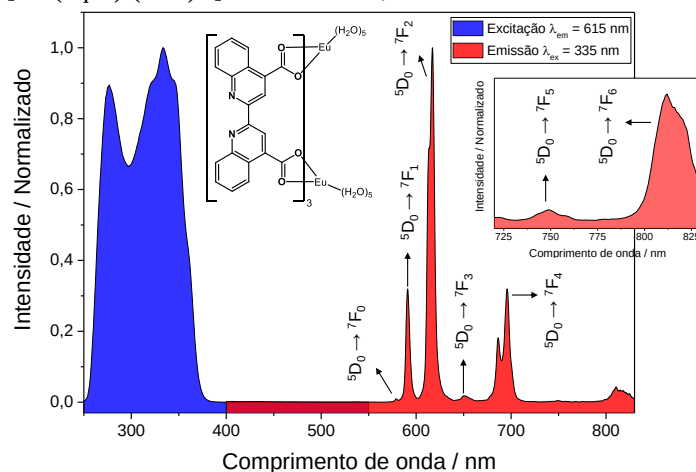
Figura 61: Espectro de emissão resolvido no tempo, obtidos a 298 K com atraso na detecção de 0,1 ms para o complexo heterobimetálico Ir(pb)-Eu(III). $\lambda_{\text{exc}}=370$ nm, fenda = 2 nm.



Fonte: Autoria própria.

Como mencionado o complexo $[\text{Eu}_2(\text{bqdc})_3(\text{H}_2\text{O})_{10}]$ foi sintetizado e teve suas propriedades fotoluminescentes estudadas para servir de padrão de comparação, afim de fornecer informações sobre o modo de coordenação do Eu(III) no ligante em ponte bqdc. Por meio do espectro de excitação foi possível observar uma intensa banda no UV com máximos em 277 nm e 334 nm. A transferência de energia do nível T_1 por parte da molécula orgânica para o nível emissor do Eu(III) mostra um efeito antena eficiente, obtendo no espectro de emissão todas as transições características do íon, com desdobramento de alguns níveis. Atribuição: $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$, sendo $J = 0$ (579 nm), 1 (591 nm), 2 (613, 617 nm), 3 (650 nm), 4 (686, 695 nm), 5 (749 nm) e 6 (810 nm). A alta intensidade da transição hipersensitiva $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ demonstra que o íon Eu(III) está inserido em um ambiente de baixa simetria.

Figura 62: Espectro de excitação e de emissão obtidos em solução de DMSO $1,0 \times 10^{-5}$ mol.l⁻¹ a 298 K do complexo mimético $[\text{Eu}_2(\text{bqdc})_3(\text{H}_2\text{O})_{10}]$. $\lambda_{\text{em}} = 615$ nm, $\lambda_{\text{ex}} = 335$ nm. Fenda = 2 nm.

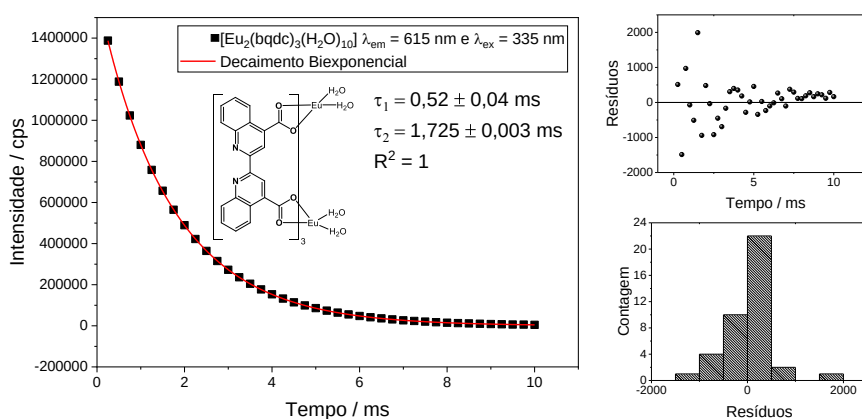


Fonte: Autoria própria.

2.4 Taxas de Decaimento e Parâmetros de Intensidades

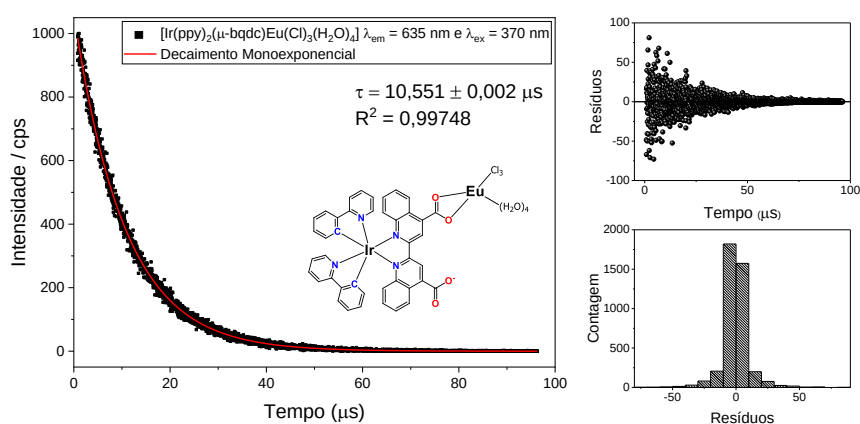
Os tempos de vida e taxas de decaimento fornecem ricas informações sobre as modificações estruturais de centros emissores, portanto, foi investigado os tempos de vida destes complexos, realizando uma análise comparativa. As curvas de decaimento do estado excitado estão apresentadas na Figura 63 para $[\text{Eu}_2(\text{bqdc})_3(\text{H}_2\text{O})_{10}]$, Figura 64 para o decaimento do heterobimetálico monitorando a emissão do Ir(III) em 635 nm e Figura 65 o decaimento monitorando a emissão do Eu(III) em 615 nm.

Figura 63: 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.



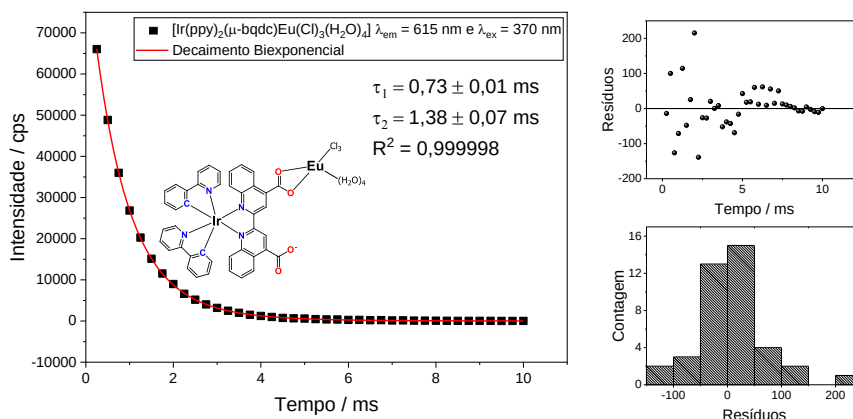
Fonte: Autoria própria.

Figura 64: 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) $\lambda_{\text{em}} = 635$ nm. Em destaque os pontos residuais.



Fonte: Autoria própria.

Figura 65: 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.



Fonte: Autoria própria.

A curva de decaimento forneceu um ajuste biexponencial do complexo $[Eu_2(bqdc)_3(H_2O)_{10}]$, obtendo dois tempos de vida $\tau_1 = 0,52$ ms ($A_1 = 4,1 \times 10^4$) e $\tau_2 = 1,725$ ms ($A_2 = 1,4 \times 10^6$) com um $\tau_M = 1,68$ ms. A existência de dois tempos de vida pode indicar que o íon Eu(III) está inserido em dois sítios de simetria diferentes. Estes resultados do complexo corroboram com os dados obtidos do complexo heterobimetálico Ir(pb)-Eu(III), Figura 65, quando monitorada a emissão do Eu(III) são obtidos também dois tempo de vida, indicando uma mesma simetria ao entorno do Eu(III). Tempos: $\tau_1 = 0,73$ ms ($A_1 = 4,8 \times 10^4$) e $\tau_2 = 1,38$ ms ($A_2 = 1,4 \times 10^4$) com um $\tau_M = 0,87$ ms. Vale destacar que embora em 615 nm ocorra a emissão das duas componentes, o tempo de vida da componente do Ir(III) é muito mais curto e não deve interferir significativamente na determinação dos tempos de vida atribuídos ao Eu(III).

Analisando a influência da coordenação do Eu(III) ao sítio do carboxilato na emissão proveniente da componente do Ir(III) observou uma grande modificação na curva de decaimento. Na Figura 64 apresenta a curva de decaimento do complexo heterobimetálico monitorando a emissão da banda alargada do Ir(III). Com ajuste monoexponencial calculou-se um tempo de vida de $\tau = 10,6$ μ s e quando é comparado o tempo de vida do complexo precursor Ir(pb) $\tau = 145,5$ μ s, aqui o comprimento de onda monitorado em 635 nm garante que majoritariamente a emissão ocorre da componente do Ir(III) uma vez que o Eu(III) não emite nesta região. Há um grande aumento na taxa de

decaimento radiativa da componente $^3\text{LC-}^{1,3}\text{MLCT}$ do Ir(III) e por meio desses dados é possível fazer algumas hipóteses:

i) O complexo de Ir(III) apresenta em sua estrutura o ligante ancilar com dois grupos carboxilatos, este grupo contribui para desativação radiativa por meio de vibração. O Eu(III) ao coordenar no sítio do carboxilato, aumenta a rigidez da molécula. O efeito rigidocrômico pode assumir uma maior contribuição, aumentando a constante de decaimento observável k_{obs} , conseqüentemente, o tempo de vida τ_{obs} , torna-se mais curto.

ii) Como salientado na seção introdutória o Ir(III) possui uma grande constante de acoplamento spin-orbital ($\xi = 4430 \text{ cm}^{-1}$) e com o incremento da constante SOC do Eu(III) ($\xi = 1326 \text{ cm}^{-1}$) as misturas por SOC direto entre os estados ^3LC e $^1\text{MLCT}$ serem favorecidas. Uma maior contribuição $^1\text{MLCT}$ diminui consideravelmente o tempo de vida.

Na Tabela 12 estão sumarizados os dados de fotoluminescência do complexo heterobimetálico e os complexos padrão de Ir(III) e Eu(III). As taxas de decaimento radiativa (k_r) e não radiativa (k_{nr}) da emissão do Ir(III) foram calculadas por meio das Equação 15-17. As taxas de decaimento (A_{rad} e A_{nrad}), parâmetros de intensidade experimental de Judd-Ofelt (Ω_2 e Ω_4) e rendimento quântico intrínseco $Q_{\text{Eu}}^{\text{Eu}}$ foram determinados utilizando o *software* LUMPAC 1.4.1.

O LUMPAC é uma plataforma semiempírica que calcula as taxas de decaimento (A_{rad} e A_{nrad}) experimentais, parâmetros de intensidade (Ω_λ) e o rendimento quântico intrínseco, também conhecido como eficiência quântica $Q_{\text{Eu}}^{\text{Eu}}$. Os valores das taxas de decaimento foram obtidos por meio dos tempos de vida (ms) e a partir da integração das bandas referentes as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ presentes no espectro de emissão dos complexos utilizando também o tempo de vida previamente determinado foi possível determinar os parâmetros de intensidade experimental de Judd-Ofelt (Ω_2 e Ω_4). No caso do heterobimetálico, utilizou-se o espectro de emissão com atraso 0,1 ms. O LUMPAC determina as taxas de decaimento por meio das seguintes equações:

$$\tau^{-1} = A_T = A_{\text{rad}} + A_{\text{nrad}} \text{ (Equação 22)}$$

$$Q_{\text{Eu}}^{\text{Eu}} = \frac{A_{\text{rad}}}{A_{\text{rad}} + A_{\text{nrad}}} \text{ (Equação 23)}$$

Onde: τ^{-1} = inverso do tempo de vida; A_T = taxa de decaimento total; A_{rad} = taxa de decaimento radiativa; A_{nrad} = taxa de decaimento não radiativa; $Q_{\text{Eu}}^{\text{Eu}}$ = rendimento quântico intrínseco ou eficiência quântica.

Tabela 12: Constantes de decaimento radiativa (k_r) e não radiativa (k_{nr}), tempo de vida ($\tau/\mu s$) e rendimento quântico (Φ) para investigar a emissão por parte do Ir(III) no sistema heterobimetálico. Taxas de decaimento radiativas (A_{rad}) e não radiativas (A_{nr}), parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt (Ω_2 e Ω_4), tempo de vida (τ/ms), rendimento quântico absoluto (Q_L^{Eu}), rendimento quântico intrínseco (Q_{Eu}^{Eu}) 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.

Complexo	$k_r / 10^3 s^{-1}$		$k_{nr} / 10^3 s^{-1}$		$\tau / \mu s$	$\Phi / \%$			
Ir(pb)	0,60		6,30		145,5±0,3	8,7			
Ir(pb)-Eu(III)	8,60		85		10,6±0,002	9,1			
Complexo	A_{rad}/s^{-1}	A_{nr}/s^{-1}	$\Omega_2/10^{-20} cm^2$	$\Omega_4/10^{-20} cm^2$	τ/ms	$Q_L^{Eu}/\%$	$Q_{Eu}^{Eu}/\%$	$n/\%$	
[Eu ₂ (bqdc) ₃ (H ₂ O) ₁₀]	413	182	8,4	8,0	$\tau_1 = 0,52$	39,0	69,4	56,2	
					$\tau_2 = 1,725$				
					$\tau_M = 1,68$				
Ir(pb)-Eu(III)	527	662	12,5	7,7	$\tau_1 = 0,73$	9,1	49,9	18,2	
					$\tau_2 = 1,38$				
					$\tau_M = 0,87$				

Fonte: Autoria própria.

Avaliando os dados obtidos das taxas de decaimento da banda do Ir(III) foi possível constatar que para o complexo heterobimetálico Ir(pb)-Eu(III) há um aumento da ordem de grandeza das constantes radiativas e não radiativas comparado ao complexo Ir(pb), concordando com o fato que o aumento da rigidez do sistema provoca um aumento das taxas de decaimento.

O estudo espectroscópico de emissão do Eu(III) no sistema heterobimetálico comprovou uma menor eficiência de processos de transferência de energia, quando comparado ao complexo [Eu₂(bqdc)₃(H₂O)₁₀]. Há um aumento do A_{nr} de $182 s^{-1}$ para $662 s^{-1}$, o que pode ser justificado é que o aumento das perdas não radiativas está relacionado à presença de moléculas de água na esfera de coordenação do Eu(III), aumentando a desativação.

Considerando agora os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt, o parâmetro Ω_2 está relacionado com as distorções angulares no sítio em que o Eu(III) está inserido, já que a intensidade relativa da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ é fortemente dependente da simetria. O aumento do valor do Ω_2 , correlaciona com a diminuição da simetria do sítio ao qual o Eu(III) está inserido⁷⁹. Já o parâmetro Ω_4 é diretamente influenciado pela mudança no comprimento de ligação Eu-O, ou seja na covalência da ligação, indicando alterações na densidade eletrônica do ligante entorno do íon Eu(III), este manteve-se praticamente inalterado, que o ligante presente em ambos os casos é exatamente o mesmo.

3. CONCLUSÕES PARCIAIS

O complexo heterobimetálico $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-bqdc})\text{Eu}(\text{Cl})_3(\text{H}_2\text{O})_4]$, $\text{Ir}(\text{pb})\text{-Eu(III)}$ foi obtido com sucesso e as estequiometrias estabelecidas foram sugeridas por Análise Elementar. Por UV-Vis e todo o estudo fotoluminescente foi possível aferir a coordenação entre o complexo ligante de Ir(III) e o íon Eu(III) via coordenação do grupo carboxilato do bqdc.

Por meio dos espectros de UV-Vis foi possível observar deslocamento hipsocrômico para a transição ^1LC no complexo heterobimetálico em $\text{Ir}(\text{pb})\text{-Eu(III)}$: 260 nm já para os complexos precursores em $\text{Ir}(\text{pb})$: 268 nm e Eu-bqdc : 273 nm. A modificação espectral é justificada pela rigidez provocada pelo íon Eu(III) ao coordenar-se ao grupo carboxilato via bqdc. O que pode ser um forte indício da parte da molécula responsável pelo efeito antena ao nível $^5\text{D}_0$.

Através dos espectros de emissão houve transferência parcial de energia para o Eu(III) sob excitação em 370 nm, observando as transições mais intensas do nível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$, sendo $J = 1, 2$ e 4 sobrepondo a banda alargada da componente do Ir(III) . Entretanto, com a excitação seletiva em 410 nm, observou-se somente a emissão do Ir(III) , podemos concluir que não há transferência de energia do nível híbrido $^3\text{LC-}^{1,3}\text{MLCT}$ para o nível emissor do Eu(III) . A transferência de energia para o Eu(III) se dá via-bqdc, resultado que concorda com os obtidos do complexo $[\text{Eu}_2(\text{bqdc})_3(\text{H}_2\text{O})_{10}]$.

O monitoramento seletivo das curvas de decaimento do estado excitado forneceu informações acerca da formação do complexo heterobimetálico e também compreender os processos fotofísicos dos níveis emissores. Ao monitorar a emissão via Eu(III) obteve-se um ajuste biexponencial que indica que o íon Eu(III) está inserido em dois sítios de simetria diferentes, concordando com o obtido do complexo $[\text{Eu}_2(\text{bqdc})_3(\text{H}_2\text{O})_{10}]$. Monitorando a emissão do Ir(III) conclui-se que houve um aumento da constante radiativa do complexo heterobimetálico quando comparado ao precursor $\text{Ir}(\text{pb})$. A coordenação do Eu(III) ao grupo carboxilato afeta a rigidez da molécula, aumentando a taxa radiativa pelo menor grau de desativação causado pela vibração da molécula.

CAPÍTULO 4 – APLICAÇÕES: FILMES DE PMMA EMISSORES NO DEEP-RED

Uma vez que as propriedades fotofísicas dos complexos heteroléticos de Ir(III) foram investigadas em solução e verificamos que estes apresentam potencial para aplicação em LSCs, optou-se por investigar as propriedades destes complexos quando imobilizados em filmes de PMMA, uma vez que para esse tipo de aplicação, o material luminescente deve ser disperso em uma matriz transparente e que possa servir de guia de onda para a luz emitida.

1. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os filmes de PMMA contendo complexos luminescentes de Ir(III) emissores no *deep-red* foram fabricados variando-se a concentração (massa/massa) nas proporções 0,10; 0,25; 0,50 e 1,0% de complexo em relação a massa total de PMMA.

Inicialmente, foram preparadas soluções dos complexos a $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ e $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ em diclorometano. As massas correspondentes do PMMA apresentadas na Tabela 13 foram solubilizadas em diclorometano e mantidas em agitação a temperatura ambiente; a esta solução foram acrescentadas as alíquotas respectivas do complexo. A massa necessária de complexo é extremamente pequena, o que justifica a necessidade do preparo de soluções diluídas. Para evitar um volume final muito grande, nas concentrações de 0,75 e 1,0%, utilizou-se alíquotas da solução mais concentrada.

A solução final foi mantida em agitação até a completa solubilização dos compostos, afim de obter filmes com o máximo de homogeneidade. A solução, após evaporação do solvente (volume aproximado de 3 mL), foi depositada pelo método *drop casting* em substrato de vidro, previamente limpo com acetona e seco, de tamanho de 22 x 22 mm. Os filmes foram secos a temperatura ambiente em atmosfera saturada de diclorometano para garantir um processo lento de evaporação e assim garantir uma maior transparência do filme. Depois de completamente secos os filmes foram removidos do substrato de vidro resultando no polímero luminescente.

Tabela 13: Razão das massas para a fabricação dos filmes de PMMA variando a concentração de complexos de Ir(III).

% (m/m)	Massa PMMA /mg	Massa complexo Ir(III) /mg
0,10	114,98	0,115
0,25	114,71	0,288
0,50	114,43	0,575
0,75	114,14	0,863
1,0	113,85	1,15

Fonte: Autoria própria.

Na Figura 66 é ilustrado o esquema de fabricação dos filmes de PMMA nas concentrações citadas, vale ressaltar que em concentrações acima de 1,0% não foi possível obter filmes homogêneos.

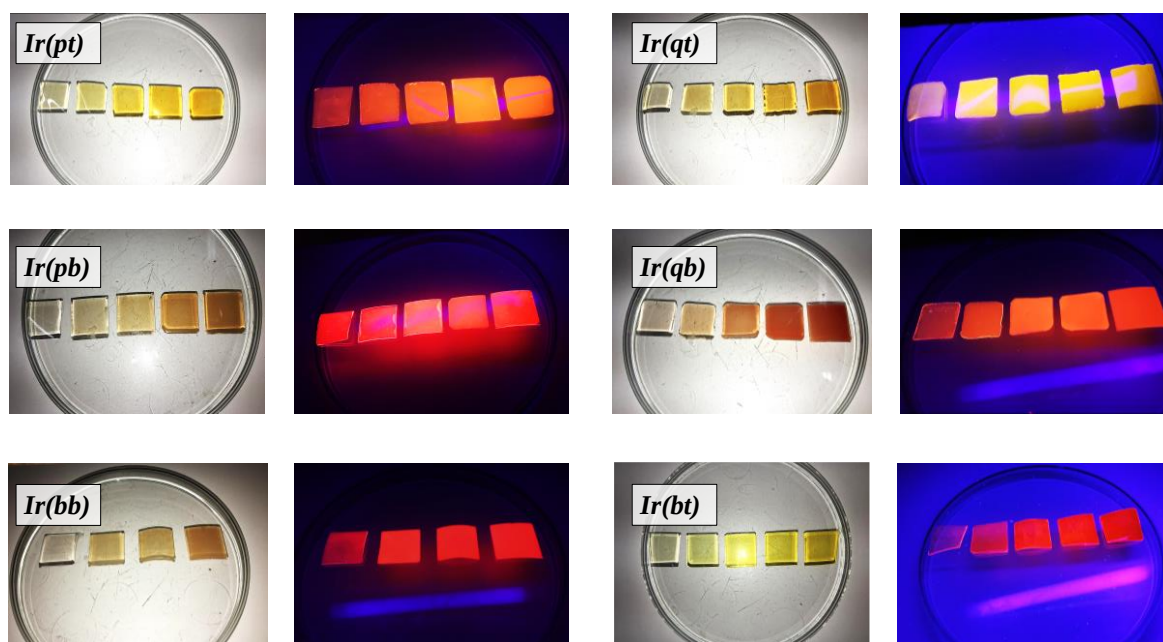
Figura 66: Esquema de fabricação dos filmes de PMMA variando a concentração de complexos luminescentes de Ir(III)



Fonte: Autoria própria.

Como é possível observar na Figura 67, foram obtidos filmes de PMMA homogêneos com colorações amareladas a avermelhadas com excelentes emissões na região do vermelho. Vale ressaltar que os filmes do complexo Ir(qt) apresentam emissão no alaranjado e pela fotografia não fica evidente essa coloração devido a captação dessa cor pela câmera.

Figura 67: Fotografias dos filmes de PMMA:Ir(III) dos complexos heteroléticos 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).



Fonte: Autoria própria.

2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como mencionado anteriormente, os complexos de Ir(III) podem ser aplicados como espécies luminescentes em filmes para compor uma camada emissiva do LSC. Foram preparados filmes de PMMA para todos os seis complexos de Ir(III) variando a concentração em 0,10%, 0,25%, 0,50%, 0,75% e 1,0%.

Os filmes de PMMA foram caracterizados estruturalmente por Espectroscopia no Infravermelho (FTIR-ATR), e foram investigadas as propriedades fotofísicas dos complexos imobilizados em PMMA por Espectroscopias de Absorção na Região do UV-Vis e por Fotoluminescência (EFL). Por EFL ainda foram medidos os rendimentos quânticos para todos os filmes preparados e o tempo de vida para os filmes PMMA:Ir(III):0,10%.

2.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR-ATR)

Os espectros no IV dos filmes variando a concentração estão apresentados na Figura 68 à Figura 73. É possível observar que os espectros dos filmes são dominados predominantemente pelos modos vibracionais do PMMA, visto que a concentração do complexo não é capaz de modificar o perfil espectral de absorção no infravermelho.

Atribui-se no espectro FTIR dos filmes bandas características das ligações presentes no polímero^{58,80}. O modo vibracional de estiramento da ligação C-H do grupo metila, $\nu(\text{C-H})_{\text{CH}_3}$, é atribuído em 2995, 2950 e 1448 cm^{-1} . Modos vibracionais característicos deste polímero são o estiramento da ligação C=O do grupo carbonil éster, em 1723 cm^{-1} , e do estiramento da ligação C-O-C, em 1143 cm^{-1} .

Ainda nos espectros é possível atribuir em 1190 cm^{-1} o estiramento da ligação do oxigênio com o carbono do grupo metil, $\nu(\text{O-CH}_3)$ e o modo vibracional de deformação angular fora do plano muito característico da ligação C-H em 750 cm^{-1} , $\omega(\text{C-H})_{\text{CH}_3}$. Na Tabela 14 estão resumidos todos os principais modos vibracionais atribuídos aos espectros no IV dos filmes de PMMA:Ir(III). Como mencionado não há deslocamentos, supressão ou surgimento de bandas nos filmes contendo os complexos de Ir(III), e a mesma análise do filme a 0% foi feita para os demais.

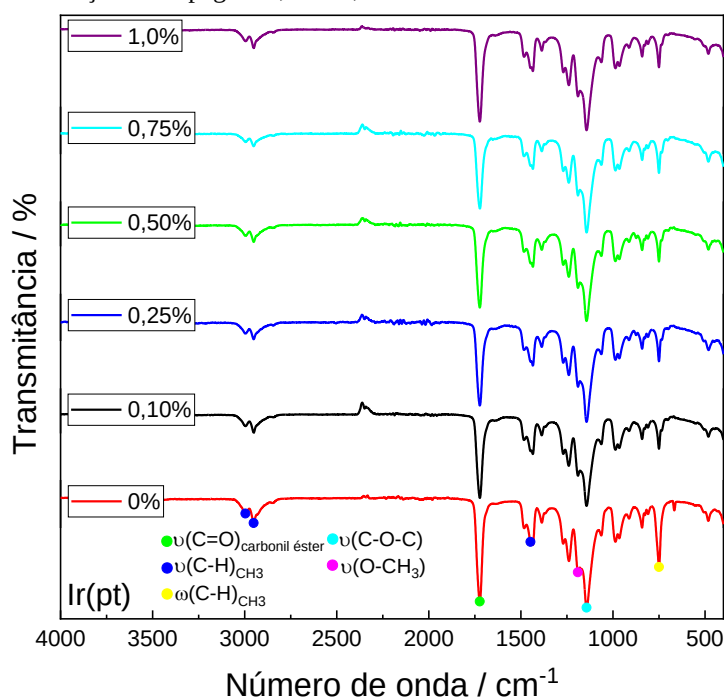
Tabela 14: Principais atribuições dos modos vibracionais dos filmes de PMMA dopados com os complexos de Ir(III).

Atribuição	Número de onda (cm ⁻¹)
$\nu(\text{C-H})_{\text{CH}_3}$	2995
	2950
	1448
$\nu(\text{C=O})_{\text{carbonil éster}}$	1723
$\nu(\text{O-CH}_3)$	1190
$\nu(\text{C-O-C})$	1143
$\omega(\text{C-H})_{\text{CH}_3}$	750

Fonte: Autoria própria.

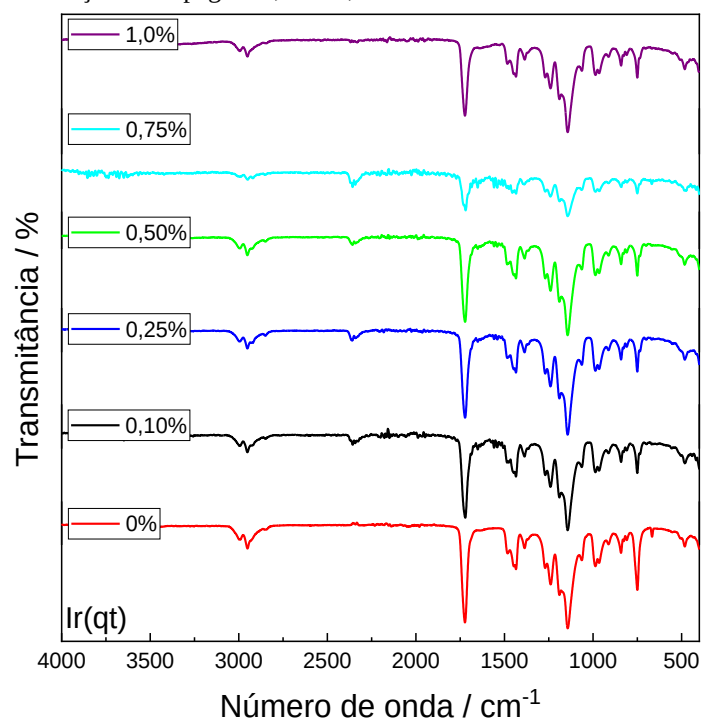
Como é possível observar em todos os espectros dos filmes, as vibrações correspondem à somente o PMMA, com pequenas mudanças na transmitância (%). A concentração do complexo é muito baixa para provocar modificações no FTIR, no entanto, as propriedades ópticas relacionadas às transições eletrônicas são muito proeminentes, como será analisado nas próximas seções.

Figura 68: 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%.



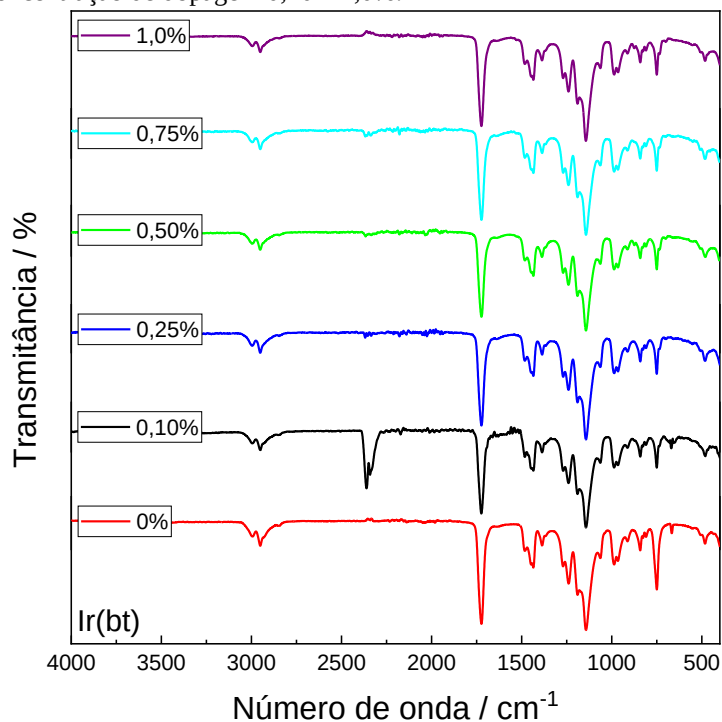
Fonte: Autoria própria.

Figura 69: 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%.



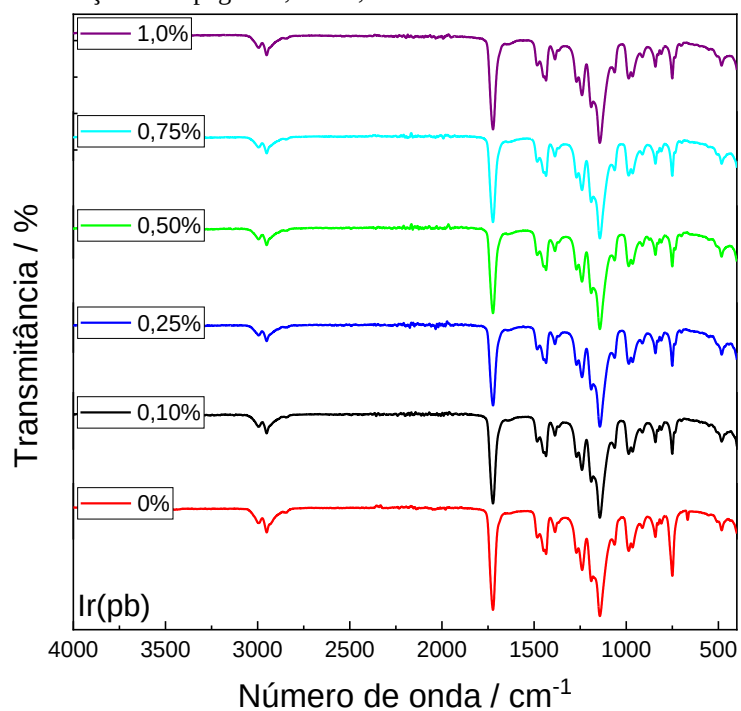
Fonte: Autoria própria.

Figura 70: 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%.



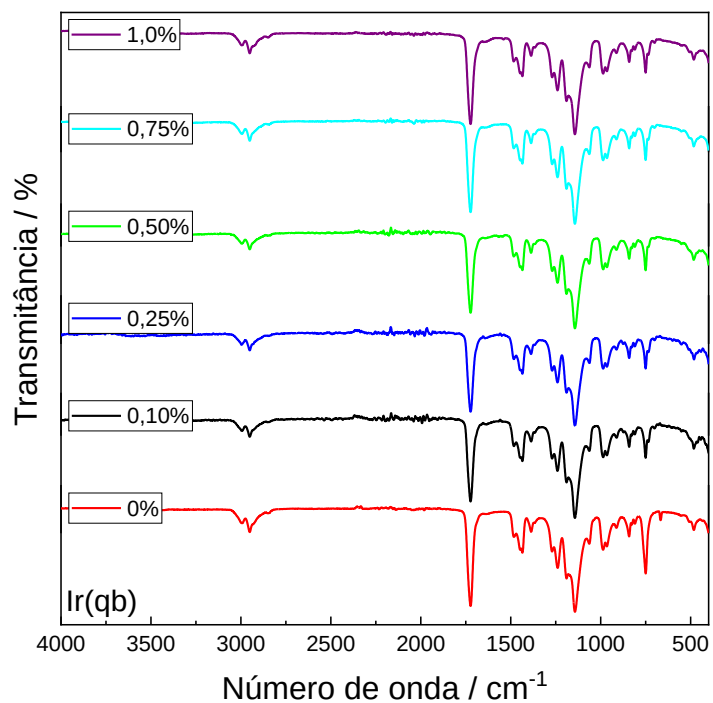
Fonte: Autoria própria.

Figura 71: 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%.



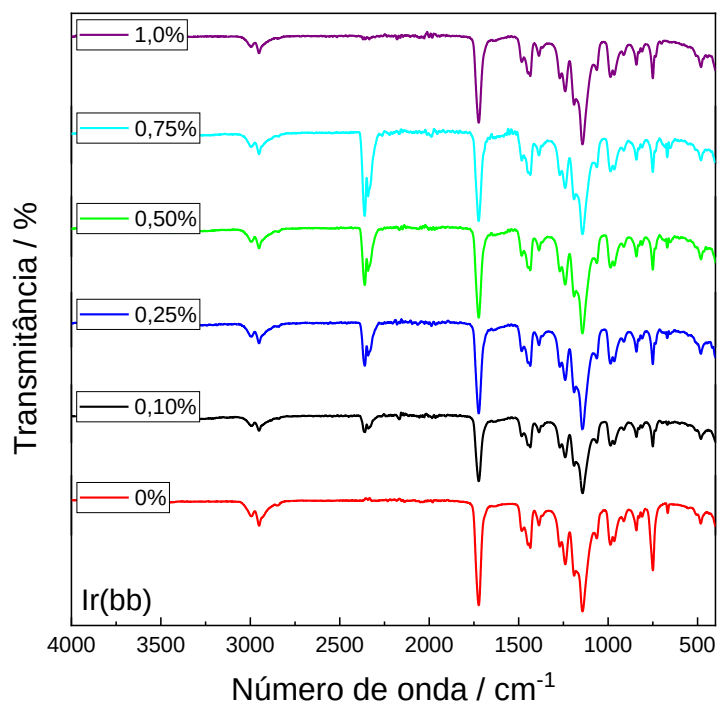
Fonte: Autoria própria.

Figura 72: 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%.



Fonte: Autoria própria.

Figura 73: 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%.



Fonte: Autoria própria.

2.2 Espectros de Absorção (UV-Vis)

Para compor uma camada emissora de um Concentrador Solar Luminescente acoplado a uma célula fotovoltaica, algumas propriedades são necessárias para o material luminescente disperso nos filmes poliméricos. No Capítulo 1, seção que aborda sobre os Concentradores Solares Luminescente (2.1.3), são citadas as principais características para um LSC ser eficiente, e uma delas é grande sobreposição do espectro solar com a absorção do centro ativo no UV-Vis.

Como observado pelos resultados de UV-Vis dos complexos heteroléticos de Ir(III) em solução, eles possuem fortes absorções na região que se estende do ultravioleta ao visível, absorções provenientes de transições de transferência de carga singleto e tripleto. Nesta seção serão apresentados os resultados do UV-Vis dos complexos imobilizados nos filmes, afim de investigar modificações nas transições, bem como confirmar as propriedades ópticas para a aplicação desejada, uma vez que podem ocorrer deslocamentos destas bandas por efeito rigidocrômico ao sair de uma solução para um sistema que estará imobilizado.

Os espectros no UV-Vis dos filmes estão apresentados na Figura 74, onde todos os filmes apresentam intensas absorções entre 300-600 nm, originadas dos estados singleto e tripleto $^1,^3\text{LC}$ e $^1,^3\text{MLCT}$, que aumentam suas absorbâncias com o aumento da

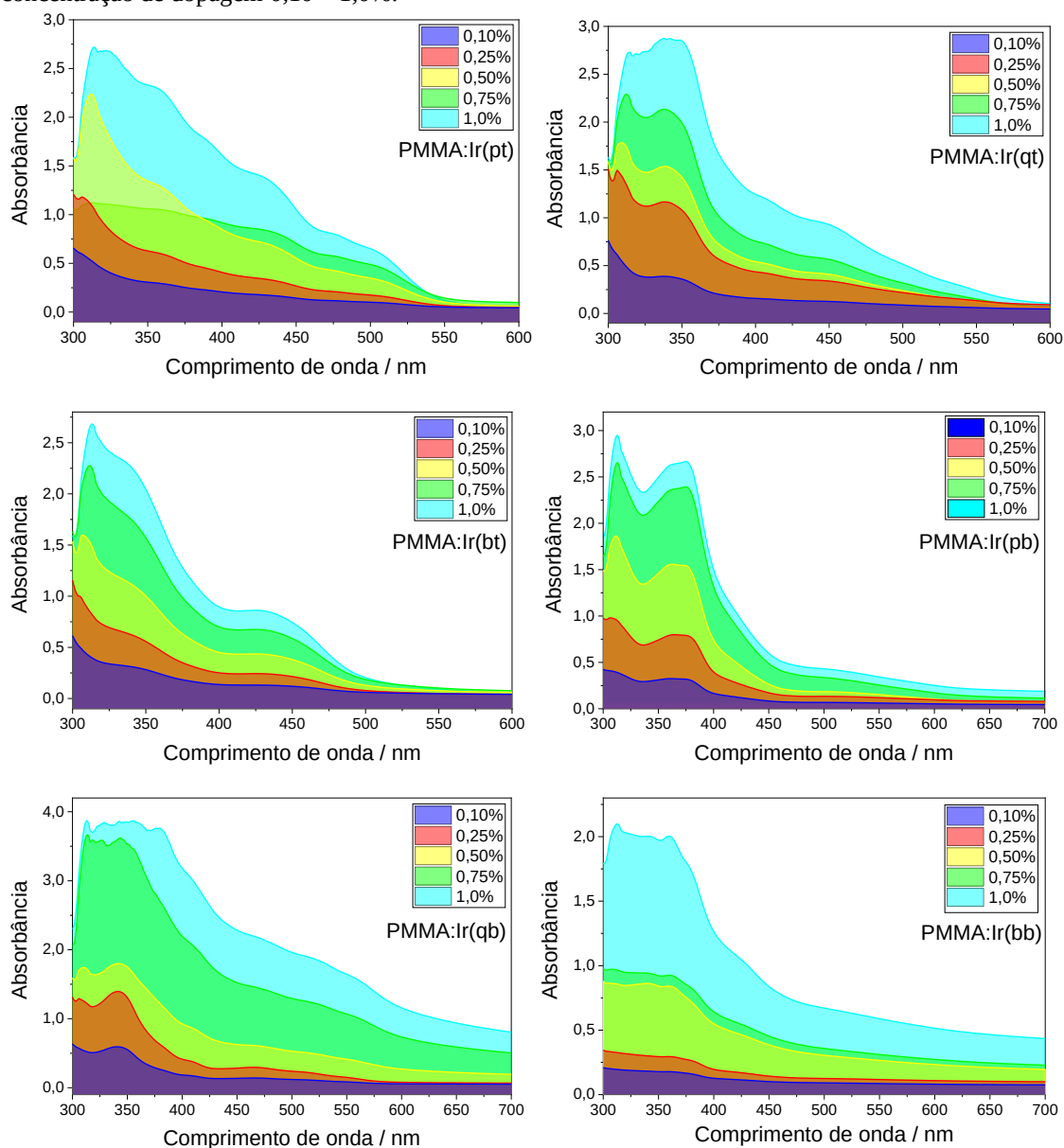
concentração do complexo, de acordo com a Lei de Lambert-Beer. Vale ressaltar que os espectros foram obtidos subtraindo a absorção do PMMA:0% promovendo somente a absorção do complexo imobilizado. Na Tabela 15, estão apresentadas todas as absorções atribuídas às transições de caráter $^1\text{MLCT}$ e $^3\text{LC}/^3\text{MLCT}$.

Analisando os filmes PMMA:Ir(pb) na região de 300 – 425 nm, é possível observar intensas bandas bem definidas de transferência de carga de caráter singleto $^1\text{MLCT}$. Quando em solução de diclorometano (DCM) foram atribuídas duas bandas nesta região $^1\text{MLCT}$ em 312 e 374 nm. Essa transição sofre forte influência do meio, visto que quando imobilizados esta transição sofre deslocamentos, geralmente, para menor energia. PMMA:Ir(pb):0,10% (305 e 362 nm); PMMA:Ir(pb):0,25% (307 e 368 nm); PMMA:Ir(pb):0,50% (311 e 369 nm); PMMA:Ir(pb):0,75% (311 e 375 nm); PMMA:Ir(pb):1,0% (313 e 380 nm).

A banda de transferência de carga MLCT é fortemente influenciada pelo meio e quando é comparada com espectros de absorção em solução e nos filmes algumas considerações podem ser feitas. Neste caso, o efeito da rigidez e concentração são observados, a banda MLCT sofre deslocamento para maiores energias assim que o sistema é enrijecido, vide a comparação entre as transições em solução e o PMMA:Ir(pb):0,10%. Isso ocorre porque quando em solução as moléculas do solvente têm liberdade para se reorganizarem, adequando-se ao novo momento de dipolo do complexo, estabilizando a banda MLCT; por consequência, isso diminui a energia, enquanto em um meio rígido as moléculas ao redor não possuem essa liberdade de movimento livre e a energia da transição acaba aumentando.

A transição MLCT passa a sofrer deslocamentos para menores energias com o incremento da concentração. A forma em que este complexo está disperso na matriz polimérica influencia nas energias da transição MLCT, ou seja, a morfologia do filme. Vale a pena mencionar que as figuras a seguir mostram um aumento da absorbância de todos os filmes com o aumento da concentração do complexo, no entanto, a espessura dos filmes não foi controlada e, portanto, não é observado um comportamento linear entre absorbância e concentração, embora uma tendência de crescimento seja notada.

Figura 74: 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%.



Fonte: Autoria própria.

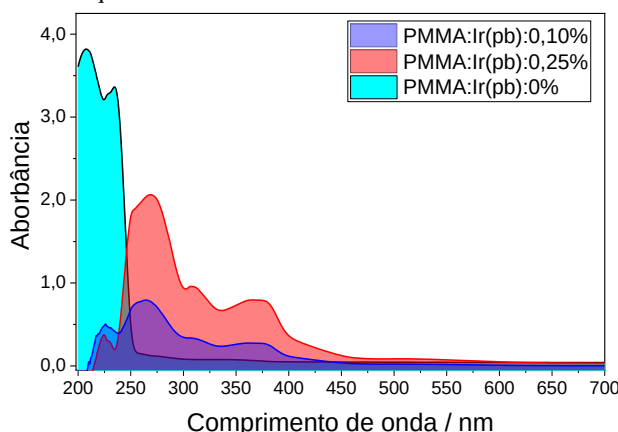
Tabela 15: Absorções nas diferentes transições atribuídas dos complexos de Ir(III) imobilizados nos filmes de PMMA com variação da concentração. λ (nm) (absorbância).

PMMA	m/m(%)	¹ MLCT	³ MLCT/ ³ LC	PMMA	¹ MLCT	³ MLCT/ ³ LC
Ir(pt)	0,10	303 (0,62)	473 (0,118)	Ir(qt)	338 (0,388)	445 (0,123)
	0,25	306 (1,18)	475 (0,211)		306 (1,49), 339 (1,17)	447 (0,346)
	0,50	311 (2,23)	476 (0,423)		309 (1,79), 339 (1,54)	444 (0,419)
	0,75	-	477 (0,571)		312 (2,30), 339 (2,13)	445 (0,578)
	1,0	317 (2,67)	480 (0,783)		315 (2,73), 343 (2,87)	448 (0,938)
Ir(bt)	0,10	339 (0,314)	432 (0,131)	Ir(pb)	305 (0,412), 362 (0,324)	502 (0,068)
	0,25	305 (1,00), 338 (0,634)	428 (0,243)		307 (0,980), 368 (0,800)	502 (0,140)
	0,50	308 (1,59), 339 (1,26)	427 (0,435)		311 (1,86), 369 (1,55)	503 (0,184)
	0,75	311 (2,27), 339 (1,76)	427 (0,674)		313 (2,65), 375 (2,40)	507 (0,340)
	1,0	313 (2,68), 336 (2,31)	426 (0,862)		313 (3,00), 380 (2,70)	515 (0,368)
Ir(qb)	0,10	341 (0,594)	465 (0,142)	Ir(bb)	360 (0,178)	513 (0,090)
	0,25	307 (1,28), 342 (1,40)	467 (0,300)		360 (0,295)	514 (0,123)
	0,50	310 (1,74), 342 (1,80)	468 (0,609)		360 (0,841)	514 (0,300)
	0,75	323 (3,56), 345 (3,60)	511 (1,26)		361 (0,925)	514 (0,344)
	1,0	331 (3,83), 355 (3,87)	520 (1,87)		361 (2,00)	515 (0,647)

Fonte: Autoria própria.

Os espectros foram obtidos utilizando um filme de PMMA a 0% para subtrair as absorções proveniente do PMMA puro, para minimizar o efeito da matriz, mas como mencionado anteriormente o controle da espessura não foi feito e isso pode causar algum erro de intensidade. Como é possível observar na Figura 75 o PMMA puro contra o ar como referência, possui absorção abaixo de 250 nm, comprovando que toda absorção no UV-Vis discutida anteriormente é proveniente dos complexos. Há de salientar que não foram mencionadas as transições de alta intensidade de caráter ¹LC. No espectro essa transição é atribuída entre 250 – 300 nm, entretanto, a grande maioria dos filmes nesta região atingiu o máximo de detecção do equipamento, provavelmente devido à absorção do PMMA. Com exceção dos filmes PMMA:Ir(pb):0,10% e PMMA:Ir(pb):0,25% foi possível atribuir a transição ¹LC em 264 e 270 nm.

Figura 75: 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.



Fonte: Autoria própria.

2.3 Fotoluminescência (EFL) dos Filmes PMMA:Ir(III)

Um LSC necessita que os seus centros emissores apresentem processos fotofísicos eficientes de conversão da energia solar incidente para a faixa espectral do máximo da Eficiência Quântica Externa do semiconductor. Foram investigadas as propriedades fotoluminescentes dos filmes de PMMA com os complexos de Ir(III), além da elucidação dos estados excitados destes complexos de Ir(III) quando imobilizados no PMMA. Os espectros de excitação e de emissão dos filmes de PMMA estão apresentados na Figura 76 à Figura 81.

Os espectros de emissão foram obtidos fixando-se o comprimento de onda de excitação na banda de maior intensidade, região entre 350 – 400 nm. Através dos resultados de fotoluminescência é possível observar que nos filmes de PMMA as transições ^3LC e $^3\text{MLCT}$ que resultam em processos fosforescentes sofrem forte influência do efeito da concentração e rigidez, obtendo espectros com variação das intensidades relativas e no deslocamento batocrômico de emissão.

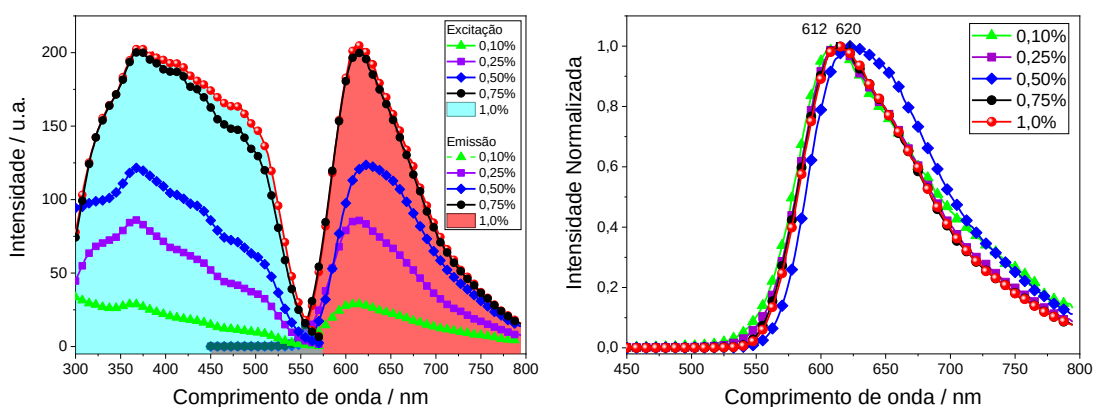
Para ser aplicado como LSC os complexos de Ir(III) devem apresentar altas absorções na região do UV-Vis que resultem em processos de luminescência. Isso é confirmado por meio dos espectros de excitação, já que para todos os conjuntos de filmes verifica-se uma intensa excitação na região de 250 – 600 nm. Como exemplo, o espectro do filme de PMMA:Ir(qt):1,0% apresenta três bandas de excitação em 271 (^1LC), 364 ($^1\text{MLCT}$) e 454 nm ($^3\text{LC}/^3\text{MLCT}$), Figura 77. As mesmas transições foram observadas no espectro do complexo em solução de DMSO, Figura 48, em 281 (^1LC), 339 ($^1\text{MLCT}$) e 444 nm ($^3\text{LC}/^3\text{MLC}$). Quando há a presença do efeito rigidocrômico as transições de origem MLCT sofrem grande mudança do momento de dipolo elétrico, isso afeta as

energias da transição⁴¹. Como é possível observar as transições de caráter MLCT sofrem maiores deslocamentos batocrômico entorno de 2027 cm⁻¹ para a transição ¹MLCT e 496 cm⁻¹ para a transição ³MLCT.

A mesma análise pode ser feita para o PMMA:Ir(bt):1,0%, com excitações em 274 (¹LC), 364 (¹MLCT) e 444 nm (³LC/³MLCT). Já estando em solução de DMSO, em 293 (¹LC), 335 (¹MLCT) e 444 nm (³LC/³MLC). O caráter ³LC deste complexo fica evidente, visto que transições ³LC sofrem menos o efeito rigidocrômico. Com a diferença de energia 2366 cm⁻¹ para ¹LC, 2378 cm⁻¹ e diferença nula para a transição ³LC.

Como citado anteriormente, o estado emissor tripleto pode ser decorrente de Transferência de Carga Centrado no Ligante ³LC e Metal-ligante ³MLCT, e a mistura final desses estados irá depender da contribuição de cada componente. O estado ³LC caracterizado por um perfil espectral mais vibrônico e a energia do estado não sofrem fortes deslocamentos pelo efeito rigidocrômico e da concentração. Observa-se bandas de emissão alargadas de perfil gaussiano na região do *deep-red* entre 550 – 800 nm, com máximos na região do vermelho de 600 – 660 nm. A exceção do perfil espectral de emissão é observada nos filmes PMMA:Ir(bt) com bandas mais estruturas de caráter vibrônico, onde não há deslocamentos na banda de emissão em função da concentração, somente uma variação nas intensidades relativas das três bandas observadas, Figura 82.

Figura 76: Espectros de excitação e emissão dos filmes de PMMA:Ir(pt). Excitação $\lambda_{\text{máx}}$ (364 nm – 372 nm). Fenda 10 nm.



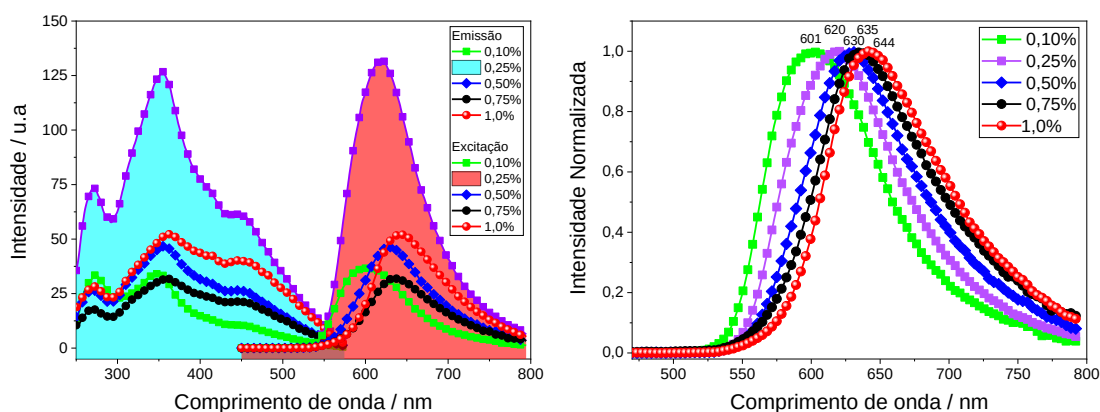
Fonte: Autoria própria.

Quando em solução as moléculas do solvente podem se reorganizar para solvatar o novo momento de dipolo elétrico do complexo no estado excitado causando uma estabilização da banda de transferência de carga. Porém, quando o sistema é enrijecido por imobilização em filmes poliméricos e se varia a porcentagem do complexo em massa,

os efeitos da concentração passam a afetar a banda de MLCT, diminuindo a energia desse estado excitado, causado por interações intermoleculares quando as moléculas do complexo se aproximam com o aumento da concentração. Como pode ser observado, por exemplo, nos espectros de emissão dos filmes PMMA:Ir(qt):0,10% (601 nm); PMMA:Ir(qt):0,25% (620 nm); PMMA:Ir(qt):0,50% (630 nm); PMMA:Ir(qt):0,75% (635 nm); PMMA:Ir(qt):1,0% (644 nm), há um deslocamento expressivo para o vermelho de 1111 cm^{-1} do filme 0,10% para o 1,0%, (Figura 77).

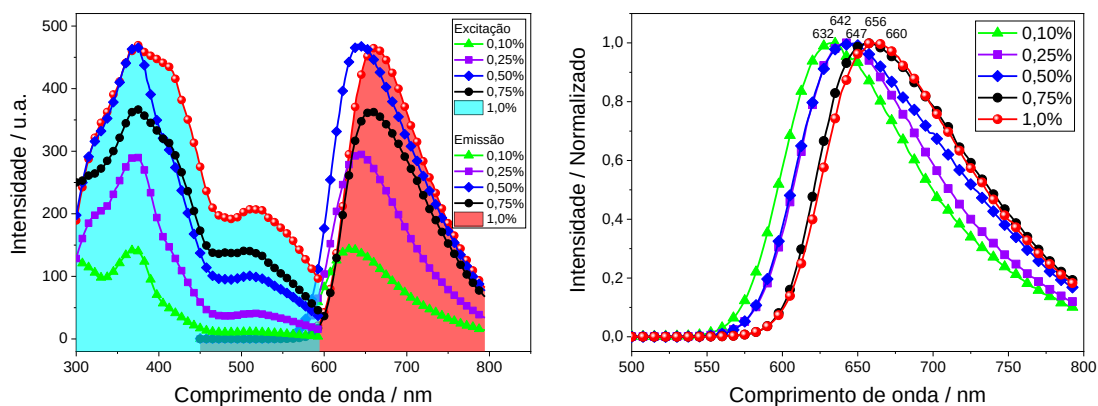
Como discutido anteriormente, a emissão de caráter ^3LC é pouco influenciada pelo meio, isso é observado nos filmes de PMMA:Ir(bt). Três bandas foram encontradas em 602, 647 e 706 nm, conforme a variação da concentração, o comprimento de onda dessas transições não sofre grandes deslocamentos, em contrapartida há modificação nas intensidades relativas.

Figura 77: Espectros de excitação e de emissão dos filmes de PMMA:Ir(qt). Excitação $\lambda_{\text{máx}}$ (348 nm - 360 nm). Fenda 10 nm. Em destaque espectros normalizados com deslocamento batocrômico (601 nm - 644 nm).



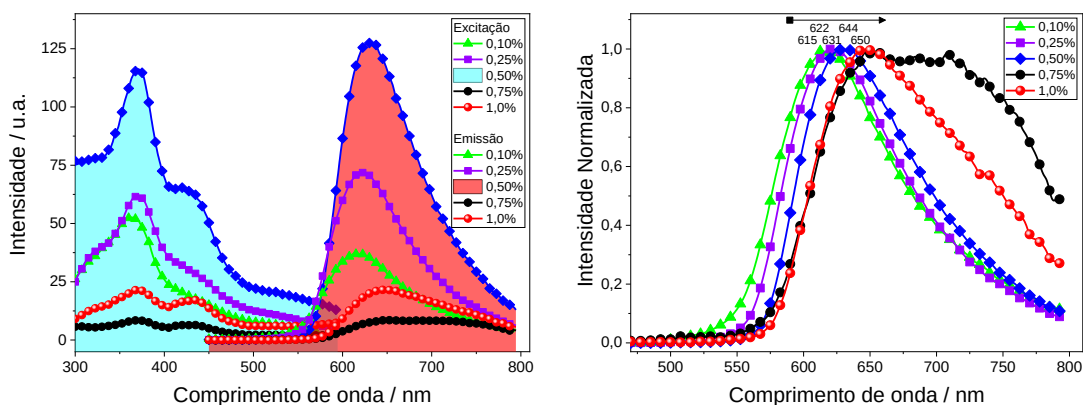
Fonte: Autoria própria.

Figura 78: Espectros de excitação e de emissão dos filmes de PMMA:Ir(pb). Excitação λ_{ex} 372 nm. Fenda 10 nm. Em destaque espectros normalizados com deslocamento batocrômico (632 nm – 660 nm).



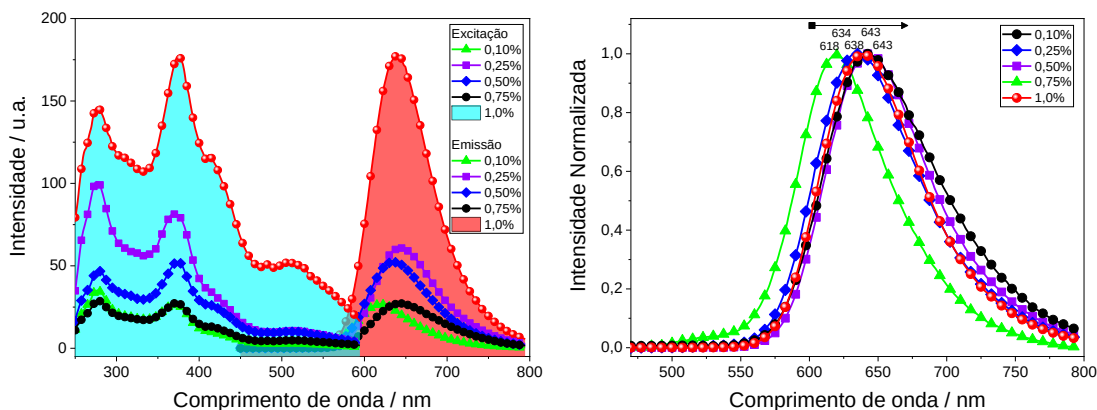
Fonte: Autoria própria.

Figura 79: Espectros de excitação e de emissão dos filmes de PMMA:Ir(qb). Excitação λ_{ex} 370 nm. Fenda 10 nm. Em destaque espectros normalizados com deslocamento batocrômico (615 nm – 650 nm).



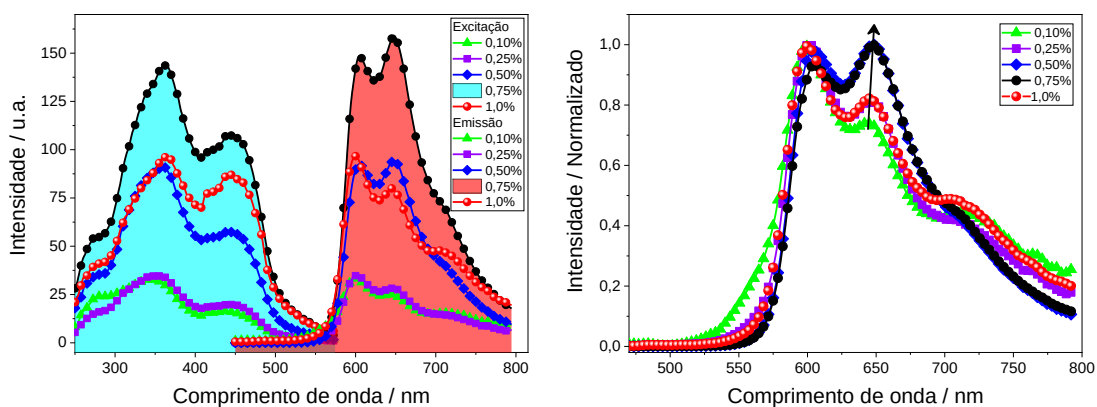
Fonte: Autoria própria.

Figura 80: Espectros de excitação e de emissão dos filmes de PMMA:Ir(bb). Excitação $\lambda_{máx}$ (370 nm – 376 nm). Fenda 10 nm. Em destaque espectros normalizados com deslocamento batocrômico (618 nm – 643 nm).



Fonte: Autoria própria.

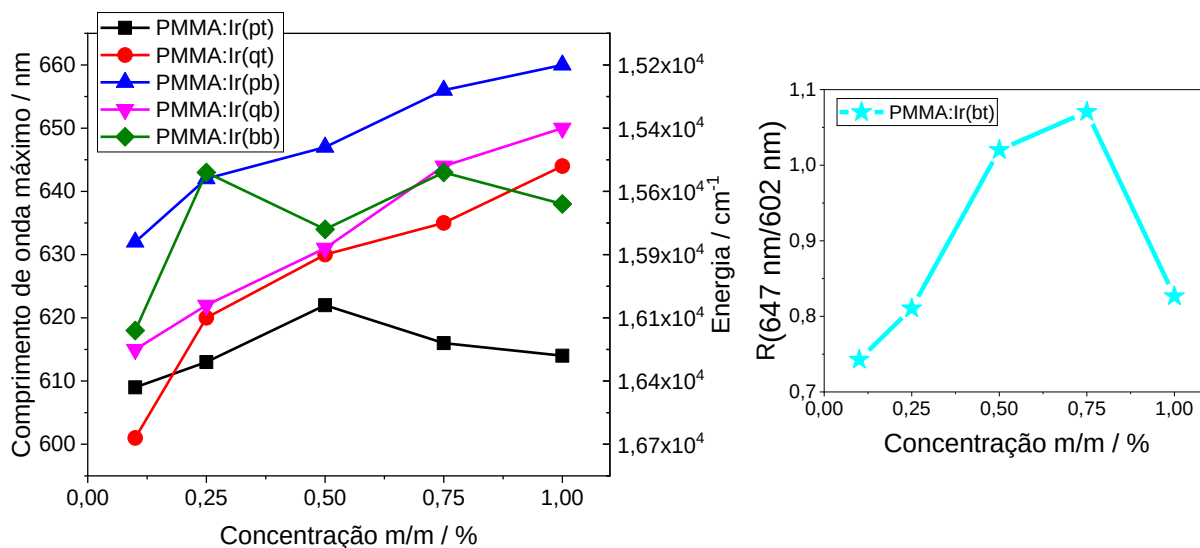
Figura 81: Espectros de excitação e de emissão dos filmes de PMMA:Ir(bt). Excitação $\lambda_{máx}$ (344 nm – 364 nm). Fenda 10 nm. Espectros normalizados com a variação da razão de intensidade entre as bandas em 601 nm e 647 nm.



Fonte: Autoria própria.

Na Figura 82 é possível observar como a concentração das espécies presentes nos filmes afeta a energia da banda de emissão $^3\text{MLCT}$, fortemente influenciada pela concentração. Quanto mais concentrado o meio, maior interação intermolecular pode ocorrer, levando a uma estabilização dos orbitais, um deslocamento para o vermelho profundo, região de interesse para aplicação em LSC. A tendência geral na diminuição na energia do estado excitado $^3\text{MLCT}$ não ocorre para o filme PMMA:Ir(bt) sabidamente de caráter ^3LC , onde há uma variação maior da razão entre intensidades das bandas em 647 nm e 602 nm. A banda em 647 nm sofre um aumento da intensidade relativa ao aumentar a concentração, chegando a uma razão quase 1 no PMMA:Ir(bt):0,50%. A intensidade em 647 nm chega ao seu máximo no PMMA:Ir(bt):0,75% e volta a diminuir no filme mais concentrado. A forma como o complexo está disperso no filme pode estar afetando o perfil espectral, visto o caráter mais vibrônico de emissão⁸¹, assim alguns modos vibracionais podem estar mais impedidos de ocorrerem do que outros.

Figura 82: 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).



Fonte: Autoria própria.

Na Tabela 16 estão sumarizados os principais parâmetros de fotoluminescência dos filmes de PMMA:Ir(III). A atribuição das principais bandas de excitação já foi discutida anteriormente, bem como o perfil de emissão desses filmes. Os rendimentos quânticos (Φ) desses filmes foram determinados pelo método absoluto, utilizando esfera de integração. O preparo das amostras consistiu em utilizar os filmes com 1 cm de diâmetro, previamente recortados, utilizando o porta-amostras de sólidos.

Interessantes modificações são observadas quando se compara as propriedades do estado excitado dos complexos em solução e, após a imobilização na rede polimérica. É de conhecimento que o efeito rigidocrômico afeta muito as propriedades luminescentes em complexos de Ir(III), vide a sensibilidade das transições de caráter LC e MLCT. A imobilização das espécies luminescentes provoca uma maior rigidez da molécula diminuindo as perdas não radiativas, podendo alterar o perfil espectral para espectros mais estruturados e modificação do estado emissor de mais baixa energia, predominando o estado emissor com maior caráter ^3LC ⁸¹.

Foram verificados deslocamentos para o azul na emissão dos filmes a 0,10% quando comparado à solução. $\lambda_{\text{máx}}$, filme (solução) nm: PMMA:Ir(pt) 609 (630); PMMA:Ir(qt) 594 (601); PMMA:Ir(bt) 651 (600); PMMA:Ir(pb) 645 (632); PMMA:Ir(qb) 625 (615); PMMA:Ir(bb) 632 (618).

Ao enrijecer o sistema há uma diminuição das perdas não radiativas (k_{nr}) por um maior controle das vibrações das moléculas, conseqüentemente, observa-se um aumento dos rendimentos quânticos dos filmes (Φ) a 0,10% quando comparados aos complexos em solução. A diminuição do k_{nr} será mais bem abordada na seção seguinte. Φ filmes (solução) %: PMMA:Ir(pt) 4,0 (1,4); PMMA:Ir(qt) 6,2 (0,5); PMMA:Ir(bt) 2,9 (0,2); PMMA:Ir(pb): 16,6 (8,7); PMMA:Ir(qb) 2,9 (5,0); PMMA:Ir(bb) 13,0 (10,6).

Tabela 16: Parâmetros do estado excitado dos filmes PMMA:Ir(III) e rendimento quântico absoluto.

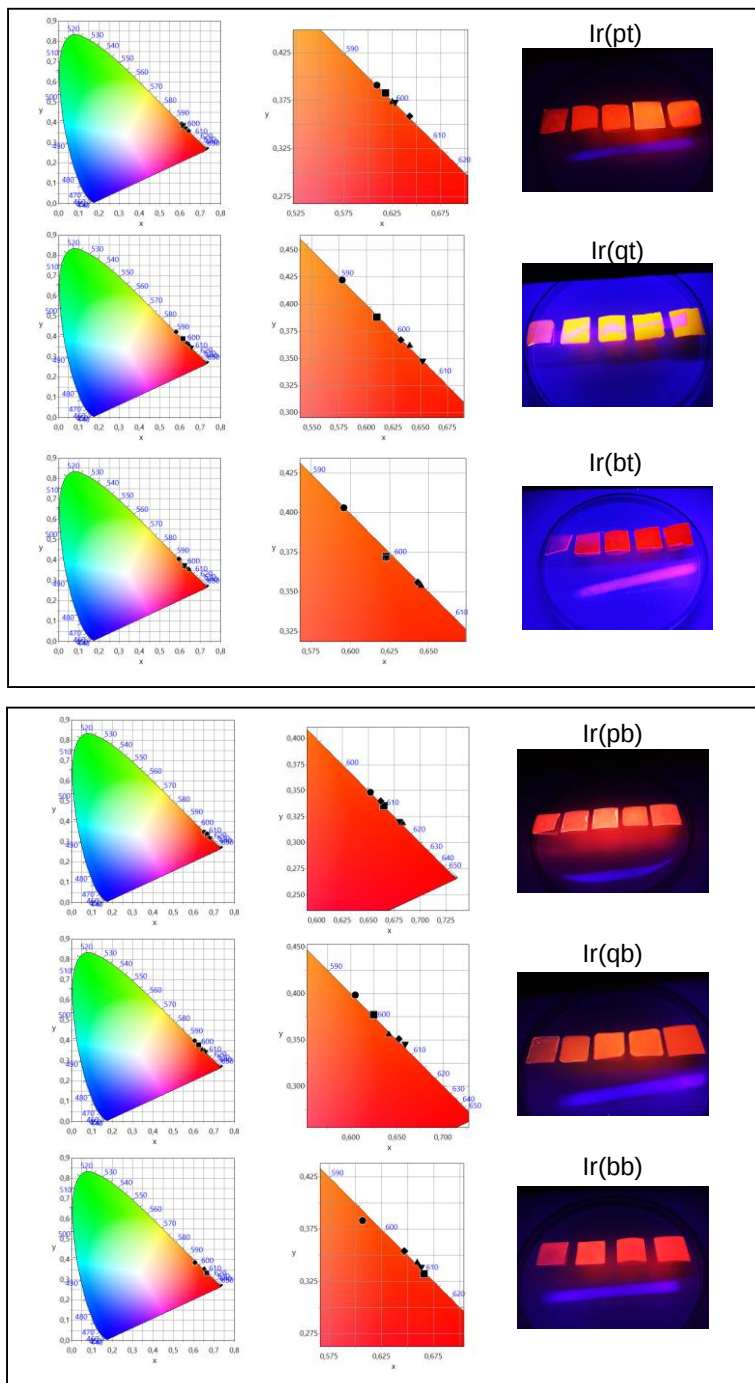
	$^1\text{MLCT}_{\text{nm}}$	$^3\text{LC}/^3\text{MLCT}_{\text{nm}}$	λ_{nm}	SWHM_{nm}	$\Phi_{\%}$
PMMA:Ir(pt):0,10%	363	496	609	578-692	4,0
PMMA:Ir(pt):0,25%	369	499	613	582-687	3,6
PMMA:Ir(pt):0,50%	369	502	622	588-701	3,6
PMMA:Ir(pt):0,75%	371	503	616	581-685	4,8
PMMA:Ir(pt):1,0%	372	504	614	582-686	5,2
PMMA:Ir(qt):0,10%	348	450	601	563-659	6,2
PMMA:Ir(qt):0,25%	355	450	620	576-674	5,3
PMMA:Ir(qt):0,50%	356	447	630	590-687	4,3
PMMA:Ir(qt):0,75%	358	448	635	599-700	3,6
PMMA:Ir(qt):1,0%	364	454	644	606-707	2,9
PMMA:Ir(bt):0,10%	342	438	600	580-673	2,9
PMMA:Ir(bt):0,25%	352	445	602	582-679	2,5
PMMA:Ir(bt):0,50%	360	443	648	586-693	2,3
PMMA:Ir(bt):0,75%	364	447	648	587-685	2,1

PMMA:Ir(bt):1,0%	364	444	600	582-686	1,9
PMMA:Ir(pb):0,10%	371	509	632	597-699	16,6
PMMA:Ir(pb):0,25%	371	518	642	607-710	11,2
PMMA:Ir(pb):0,50%	370	508	647	606-728	10,2
PMMA:Ir(pb):0,75%	372	506	656	621-738	8,2
PMMA:Ir(pb):1,0%	372	517	660	624-737	10,6
PMMA:Ir(qb):0,10%	362	418	615	576-682	2,9
PMMA:Ir(qb):0,25%	370	420	622	583-686	2,3
PMMA:Ir(qb):0,50%	370	422	631	592-698	1,7
PMMA:Ir(qb):0,75%	371	432	644	-	1,5
PMMA:Ir(qb):1,0%	370	433	650	603-750	1,4
PMMA:Ir(bb):0,10%	371	513	618	587-665	13,0
PMMA:Ir(bb):0,25%	372	517	643	607-695	12,5
PMMA:Ir(bb):0,50%	374	514	634	599-687	5,5
PMMA:Ir(bb):0,75%	374	515	643	606-702	5,0
PMMA:Ir(bb):1,0%	375	508	638	603-689	8,6

Fonte: Autoria própria.

A variação da concentração afetou a energia da emissão e os rendimentos quânticos dos filmes, havendo uma diminuição dos rendimentos e deslocamento para o vermelho conforme o aumento da concentração. Ao aumentar a concentração do complexo na rede polimérica ocorre o que é chamado de *quenching*, ou supressão, por concentração. Ao diminuir as distâncias intercomplexos ocorre maior interação entre os anéis aromáticos, aumentando o empilhamento π . Essa interação estabiliza os estados emissores, deslocando para menor energia e aumentando a desativação por concentração⁸². Na Figura 83 são apresentadas as coordenadas de cores de todas as séries de filmes PMMA:Ir(III).

Figura 83: 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).

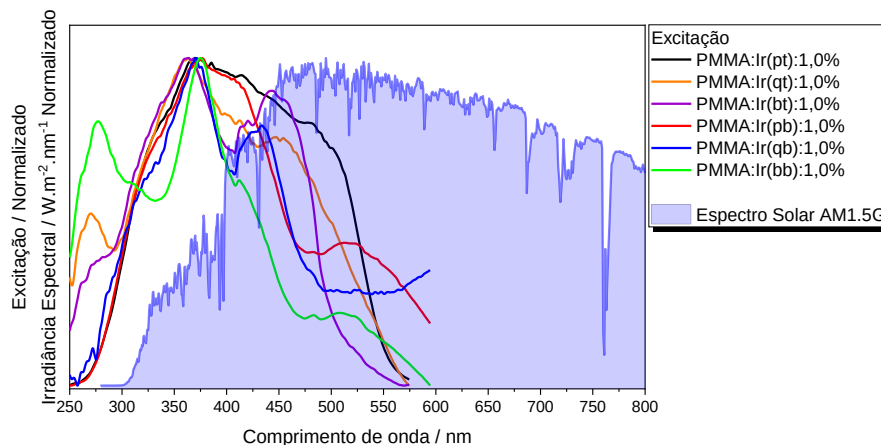


Fonte: Autoria própria.

Finalmente, a partir do conjunto de dados fotofísicos obtidos dos filmes de PMMA com a série de complexos heterolépticos de Ir(III) e da avaliação de sua potencial aplicação como uma camada emissiva de um LSC, o resultados são promissores. Há uma alta sobreposição entre os espectros de excitação e o espectro solar AM1.5G,

especialmente na região do UV-Vis (300 – 600 nm), região responsável pelas maiores perdas espectrais e diminuição da eficiência da célula PV, Figura 84.

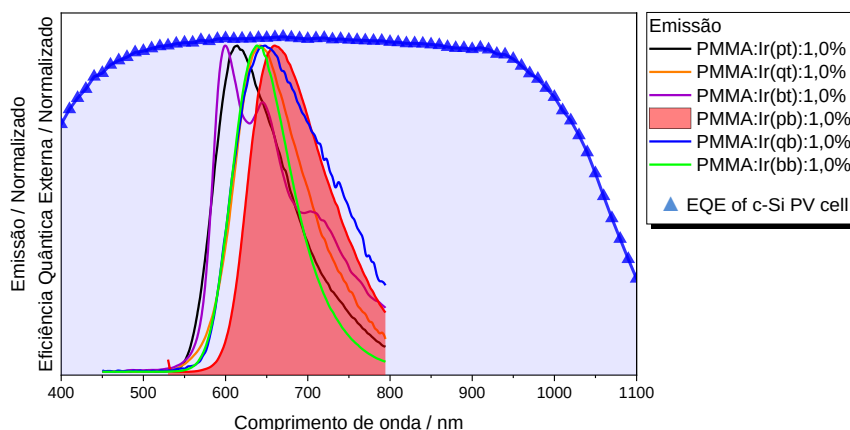
Figura 84: Espectros de excitação dos filmes de PMMA:Ir(III):1,0% sobrepostos ao espectro de irradiância solar AM1.5G.



Fonte: Autoria própria.

As emissões alargadas no *deep-red* estão em ressonância com a resposta óptica máxima (EQE) da célula PV c-Si. Todos os filmes com concentração 1,0% apresentam emissão desejada, PMMA:Ir(bt):1,0% (600 nm), PMMA:Ir(pt):1,0% (614 nm), PMMA:Ir(bb):1,0% (638), PMMA:Ir(qt):1,0% (644), PMMA:Ir(qb):1,0% (650), sendo o PMMA:Ir(pb):1,0% (660) com emissão mais deslocada no *deep-red*, Figura 85.

Figura 85: Espectros de emissão dos filmes PMMA:Ir(III):1,0 e o máximo do EQE da célula PV c-Si comercial.

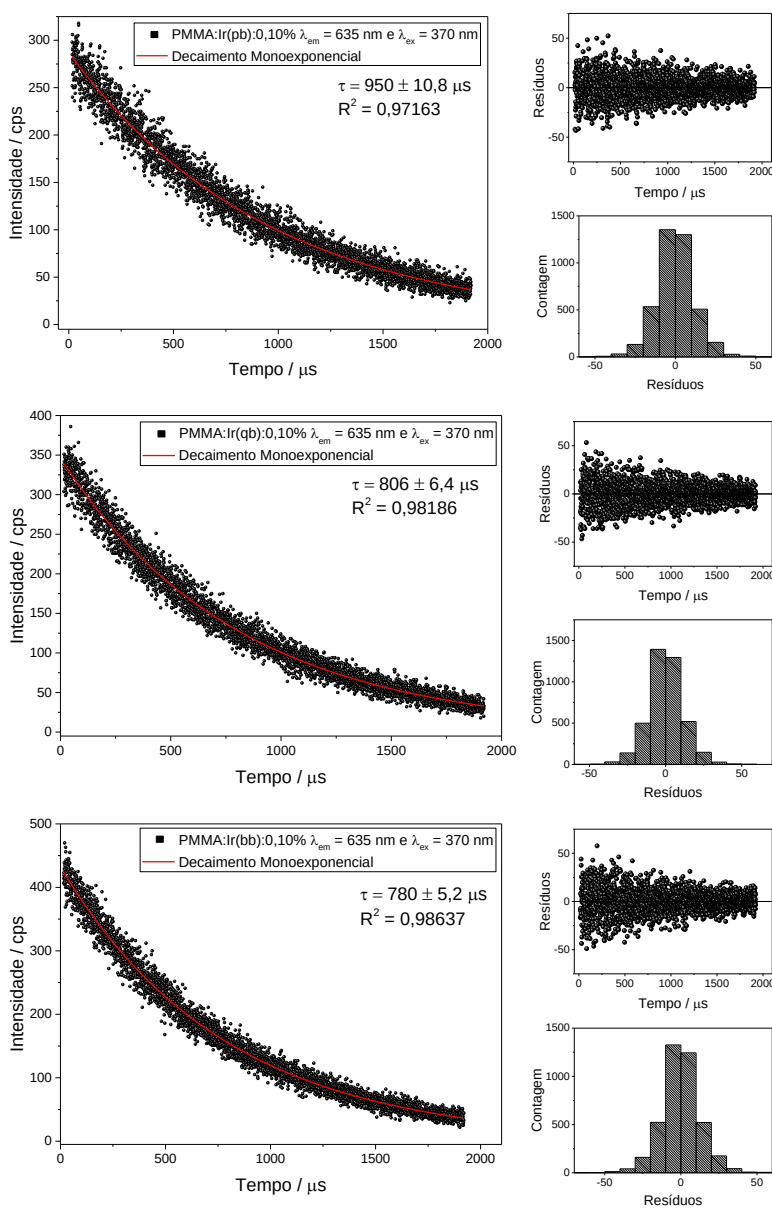


Fonte: Autoria própria.

2.4 Taxas de Decaimento Experimental do Estado Híbrido

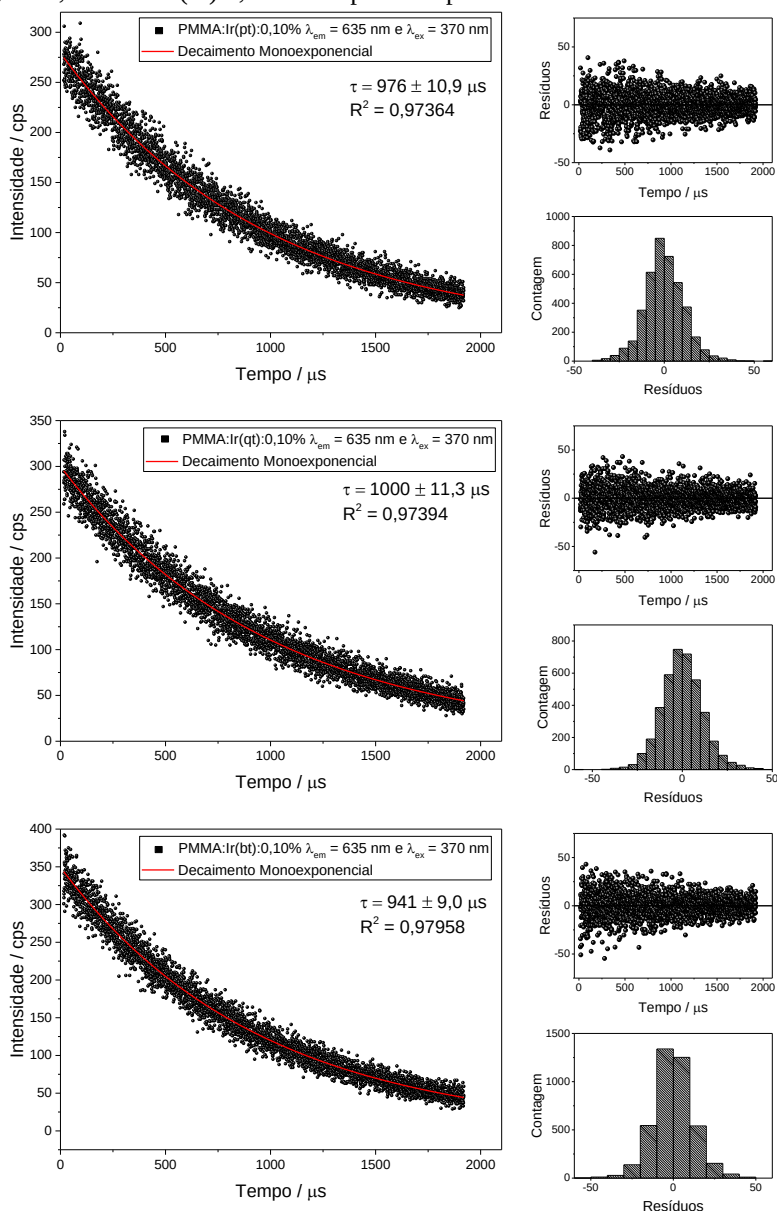
O decaimento do estado excitado para os filmes PMMA:Ir(III) somente a 0,10% foi investigado por meio de experimentos de emissão resolvido no tempo, o método de obtenção das curvas de decaimento seguiram os mesmos parâmetros dos ensaios dos complexos em solução. A seguir são apresentadas as curvas de decaimento com um ajuste monoexponencial para a série de filmes do $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2\text{bqdc}]$, , Figura 86 e $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2\text{tptz}]$, Figura 87.

Figura 86: 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.



Fonte: Autoria própria.

Figura 87: 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.



Fonte: Autoria própria.

Como era de se esperar o tempo de vida (τ_{obs}) de decaimento do estado excitado dos complexos de Ir(III) sofre forte influência do ambiente onde esses centros emissores estão inseridos e estudar essas variáveis do meio fornecem ricas informações das propriedades fotofísicas. Assim como em solução, verifica-se que a série do [Ir(C^N)₂tptz] apresenta longos tempos de vida de emissão (μs). PMMA:Ir(pb): 950 μs ; PMMA:Ir(qb): 806 μs ; PMMA:Ir(bb): 780 μs ; PMMA:Ir(pt): 976 μs ; PMMA:Ir(qt): 1000

μs ; PMMA:Ir(bt): 941 μs , sendo o filme PMMA:Ir(qt) com um estado tripleto de maior duração.

As constantes de decaimento radiativa e não radiativa foram calculadas por meio das Equações 15-17 e estão sumarizadas na Tabela 17. Quando é realizada uma comparação das constantes de decaimento entre os complexos quando em solução e, após a imobilização na rede polimérica, algumas observações são possíveis. O aumento da rigidez do sistema pode favorecer o aumento da energia da transição $^3\text{MLCT}$, isso porque há uma grande mudança do momento de dipolo elétrico devido ao deslocamento de carga do metal para o ligante. Isso acaba favorecendo a contribuição do estado emissor de mais baixa energia $^3\text{LC}^{81}$, fato que pode ser observado no aumento dos tempos de vida do estado predominantemente T_1 , 145,5 μs para o complexo Ir(pb) em solução e 950 μs em PMMA.

Tabela 17: 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%.

	$k_r / 10^3 \text{ s}^{-1}$	$k_{nr} / 10^3 \text{ s}^{-1}$	$\tau / \mu\text{s}$	$\Phi / \%$
Ir(pb)	0,60	6,30	145,5 $\pm$ 0,3	8,7
PMMA:Ir(pb):0,10%	0,17	0,88	950 $\pm$ 10,8	16,6
Ir(qb)	0,30	5,60	170.2 $\pm$ 0,4	5,0
PMMA:Ir(qb):0,10%	0,036	1,20	806 $\pm$ 6,4	2,9
Ir(bb)	1,60	13,40	66,8 $\pm$ 0,1	10,6
PMMA:Ir(bb):0,10%	0,17	1,11	780 $\pm$ 5,2	13,0
Ir(pt)	0,050	3,55	280,6 $\pm$ 0,8	1,4
PMMA:Ir(pt):0,10%	0,041	0,98	976 $\pm$ 10,9	4,0
Ir(qt)	0,015	2,89	339,6 $\pm$ 1,5	0,5
PMMA:Ir(qt):0,10%	0,062	0,94	1000 $\pm$ 11,3	6,2
Ir(bt)	0,0073	3,69	273,1 $\pm$ 0,8	0,2
PMMA:Ir(bt):0,10%	0,031	1,03	941 $\pm$ 9,0	2,9

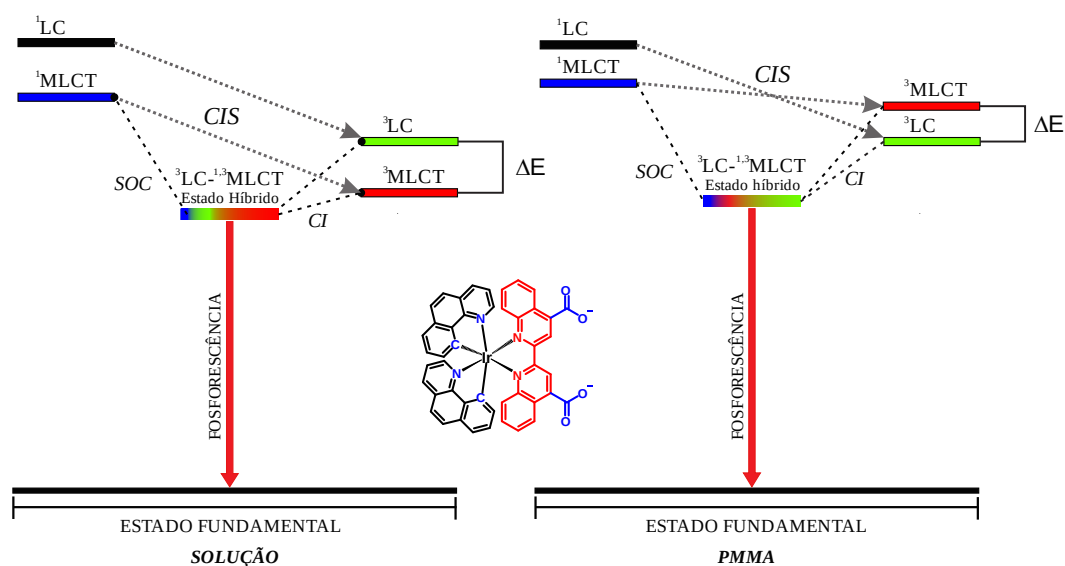
Fonte: Autoria própria.

As constantes de decaimento radiativas sofrem uma diminuição para a série do [Ir(C^N)₂bqdc] isso porque nesta série há uma contribuição $^3\text{MLCT}$ muito grande, que nos filmes tende a contribuir menos. Já na série do [Ir(C^N)₂tpzt], que sabidamente pelos dados anteriores possui um maior caráter ^3LC , as constantes k_r tendem a aumentar devido ao aumento da rigidez. Este aumento da rigidez é mais bem observado pela diminuição drástica das k_{nr} ao enrijecer o sistema, diminuindo os graus de liberdade das moléculas, logo, permitindo menores perdas por vibração e rotação. Como por exemplo, para o complexo Ir(bb) quando em solução apresentou um k_{nr} de $13,4 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ e ao ser

imobilizado no filme de PMMA houve uma diminuição expressiva da constante não radiativa para $1,11 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$.

Na Figura 88 é representado um diagrama de energia da contribuição dos estados excitados de caráter $^1\text{MLCT}$, ^3LC e $^3\text{MLCT}$ no estado híbrido. É destacada uma variação da energia do estado $^3\text{MLCT}$ quando em PMMA, modificando o estado emissor, agora de caráter ^3LC .

Figura 88: Representação do efeito rigidocrômico no estado emissor híbrido $^3\text{LC}-^1,^3\text{MLCT}$ para o complexo Ir(bb). A coloração do estado híbrido final é uma representação das cores de cada estado $^1\text{MLCT}$ (azul), ^3LC (verde) e $^3\text{MLCT}$ (vermelho) na contribuição.



Fonte: Autoria própria.

3. CONCLUSÕES PARCIAIS

Foram fabricados com sucesso filmes de PMMA para todos os seis complexos heteroléticos de Ir(III) em cinco concentrações (massa/massa) diferentes, 0,10%; 0,25%; 0,50%; 0,75% e 1,0%. Os filmes foram caracterizados por FTIR, onde só foi possível atribuir modos vibracionais do PMMA puro, devido a concentração do complexo ser insuficiente para acusar alguma vibração no FTIR.

Por UV-Vis confirmou-se que os filmes de PMMA:Ir(III) são fortes candidatos como espécies absorvedoras da radiação solar, visto que todos os filmes apresentaram altas bandas de absorções entre 300-600 nm, originada dos estados singletos e tripletos $^1,^3\text{LC}$ e $^1,^3\text{MLCT}$. A variação da concentração segue a Lei de Lambert-Beer, visto o aumento das absorções conforme o aumento da concentração, ainda que a linearidade não tenha sido observada devido as diferenças de espessura dos filmes.

Através dos resultados de fotoluminescência, verificou-se a obtenção de filmes homogêneos com excelentes propriedades luminescentes. Bandas de emissão alargadas na região do vermelho profundo, entre 550 – 800 nm, com máximos na região do vermelho de 600 – 660 nm. A emissão desses filmes de PMMA:Ir provém dos estados excitados misturados de caráter $^3\text{LC} - ^1,^3\text{MLCT}$, que para o PMMA:Ir(bt) apresentou caráter mais vibrônico ^3LC e os demais complexos imobilizados um caráter predominantemente $^3\text{MLCT}$.

Por fim, investigou-se as taxas de decaimento dos complexos heteroléticos de Ir(III) quando imobilizado nos filmes. Observou um aumento considerável nos tempos de vida e rendimento quântico; e uma diminuição das perdas não radiativas. O efeito rigidocrômico permitiu uma maior contribuição do nível ^3LC no estado emissor final, nível este que aumenta o tempo de vida. O complexo quando está inserido na rede polimérica possui menores graus de liberdade, diminuindo as perdas não radiativas por acoplamento vibrônico.

Portanto, quando é analisado pela óptica da aplicação como LSCs, os filmes apresentam alta sobreposição entre os espectros de excitação e o espectro de irradiância solar AM1.5G, especialmente na região de maiores perdas espectrais e que afetam a eficiência da célula fotovoltaica de silício A conversão de energia para a região de interesse no *deep-red* também se sobrepõem ao máximo da Eficiência Quântica Externa (EQE) da célula c-Si.

CONCLUSÕES FINAIS

- ❖ Foram sintetizados com sucesso duas novas séries de complexos heterolépticos de Ir(III) [Ir(C[^]N)₂bqdc], sendo C[^]N = ppy, phq e bzq ; e [Ir(C[^]N)₂tptz], sendo C[^]N = 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 S₀ → T₁ 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 ³MLCT, exceto para o complexo Ir(bt) com emissão estruturada (vibrônica) de caráter predominantemente ³LC. (iv) longos tempos de vida de decaimento do estado excitado, sendo a série do [Ir(C[^]N)₂tptz] com um maior ³LC de longa duração.
- ❖ Foi sintetizado com sucesso um novo complexo heterobimetálico [Ir(ppy)₂(μ-bqdc)Eu(Cl)₃(H₂O)₄] com interessantes propriedades luminescente. Foi obtido um sistema heterobimetálico com dois possíveis processos de emissão controlado pela excitação, via emissão do nível ³LC-^{1,3}MLCT do Ir(III) e via emissão do nível ⁵D₀ → ⁷F_J. 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 [Eu₂(bqdc)₃(H₂O)₁₀].
- ❖ 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 (τ) 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

- ¹ 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.
- ² 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.
- ³ 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 dipyritylpyrazine. **Inorganic Chemistry**, v. 56, n. 9, p. 5305–5315, 2017.
- ⁴ CHEN, F. F. et al. Sensitized near-infrared emission from Ir^{III}-Ln^{III} (Ln = Nd, Yb, Er) bimetallic complexes with a (N[^]O)(N[^]O) bridging ligand. **Organometallics**, v. 33, n. 13, p. 3275–3282, 2014.
- ⁵ 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.
- ⁶ SANTANA, E. F. **Ligantes ciclometalatos 5-5-6 membros em complexos bimetalicos de irídio e terras raras**. 2016. 109 f. Dissertação (Mestrado em Química) – IBILCE – UNESP, SJRP, 2016.
- ⁷ CANISARES, F. S. M. **Complexos heteroléticos e heterobimetalicos 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.
- ⁸ 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)₂(bpy)]PF₆ complexes: A combined experimental and theoretical study. **Inorganic Chemistry**, v. 49, n. 12, p. 5625–5641, 2010.
- ⁹ 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.

-
- ¹⁰ 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.
- ¹¹ MME – Ministério de Minas e Energia. **Plano Decenal de Expansão de Energia 2030**. Empresa de Pesquisa Energética. Brasília: MME/EPE, 2021.
- ¹² 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.
- ¹³ 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.
- ¹⁴ ESMP – Energy Sector Management Assistance Program. **Global Solar Atlas 2019**. Disponível em: <https://globalsolaratlas.info/download/world>>. Acesso em: 19 jul. 2021.
- ¹⁵ REN21. **Renewables 2020 Global Status Report**. Disponível em: <https://www.ren21.net/wp-content/uploads/2019/05/gsr_2020_full_report_en.pdf>. Acesso em: 25 abr. 2021.
- ¹⁶ IEA – International Energy Agency. **Global Energy Review 2020: The impacts of the Covid-19 crisis on global energy demand and CO₂ emissions**. Disponível em: <https://iea.blob.core.windows.net/assets/7e802f6a-0b30-4714-abb1-46f21a7a9530/Global_Energy_Review_2020.pdf>. Acesso em: 18 ago. 2021.
- ¹⁷ FISHER, M. J. **Optimization and novel applications of luminescent solar concentrator**. 2013. 327 f. Tese (Doutorado em Filosofia) – Imperial College London, Londres, 2013.
- ¹⁸ RONDÃO, R. et al. High-Performance Near-Infrared Luminescent Solar Concentrators. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 9, n. 14, p. 12540–12546, 2017.
- ¹⁹ 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.

-
- ²⁰ 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.
- ²¹ 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.
- ²² 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.
- ²³ LAMBE, J. Luminescent greenhouse collector for solar radiation. **Applied Optics**, v. 15, n. 10, p. 2299–2300, 1976.
- ²⁴ CURRIE, M. J. et al. High-efficiency organic solar concentrators for photovoltaics. **Science**, v. 321, n. 5886, p. 226–228, 2008.
- ²⁵ 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.
- ²⁶ 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.
- ²⁷ 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.
- ²⁸ 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.
- ²⁹ FREITAS, V. T. et al. Eu³⁺-based bridged silsesquioxanes for transparent luminescent solar concentrators. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 7, n. 16, p. 8770–8778, 2015.
- ³⁰ FRIAS, A. R. et al. Transparent Luminescent Solar Concentrators Using Ln³⁺-Based Ionosilicas Towards Photovoltaic Windows. **Energies**, v. 12, p. 451, 2019.

-
- ³¹ CHOI, J. et al. Quantum dot assisted luminescent hexarhenium cluster dye for a transparent luminescent solar concentrator. **Scientific Reports**, v. 11, 13833, 2021.
- ³² 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.
- ³³ 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.
- ³⁴ 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.
- ³⁵ 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.
- ³⁶ EISBERG, R.; RESNICK, R. **Física Quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas**. 13. ed. Rio de Janeiro: Editora Campus, 1979. 928 p.
- ³⁷ 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.
- ³⁸ 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.
- ³⁹ 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.
- ⁴⁰ THOMPSON, M. E. et al. Organometallic complexes for optoelectronic applications. **Comprehensive Organometallic Chemistry III**, v. 12, p. 101–194, 2007.
- ⁴¹ 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.

-
- ⁴² ZHANG, Y.; QIAO, J. Near-infrared emitting iridium complexes: Molecular design, photophysical properties, and related applications. **ISCIENCE**, v. 24, n. 8, p. 102858, 2021.
- ⁴³ 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.
- ⁴⁴ CHEN, F. F. et al. Highly efficient sensitized red emission from europium (III) in Ir-Eu bimetallic complexes by ³MLCT energy transfer. **Inorganic Chemistry**, v. 47, n. 7, p. 2507–2513, 2008.
- ⁴⁵ CHEN, F. et al. Synthesis and photophysical properties of Ir^{III}-Ln^{III} (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.
- ⁴⁶ 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.
- ⁴⁷ 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.
- ⁴⁸ 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.
- ⁴⁹ BUNZLI, J.-C. G. and PIGUET, C. Taking advantage of luminescent lanthanide ions, **Chemical Society Reviews**, v. 34, p. 1048–77, 2005.
- ⁵⁰ BINNEMANS, K. Interpretation of europium(III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 295, p. 1–45, 2015.
- ⁵¹ ELISEEVA, S. V.; BUNZLI, J.-C. G. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences. **Chemical Society Reviews**, v. 39, p. 189–227, 2010.
- ⁵² BISPO-JUNIOR, A. G. **Light-emitting diodes based on Eu³⁺, Eu²⁺ or Tb³⁺-doped silicates for lighting and circadian rhythm regulation**. 2019. 178 f. Tese (Doutorado em Química) – IBILCE – UNESP, SJRP, 2019.

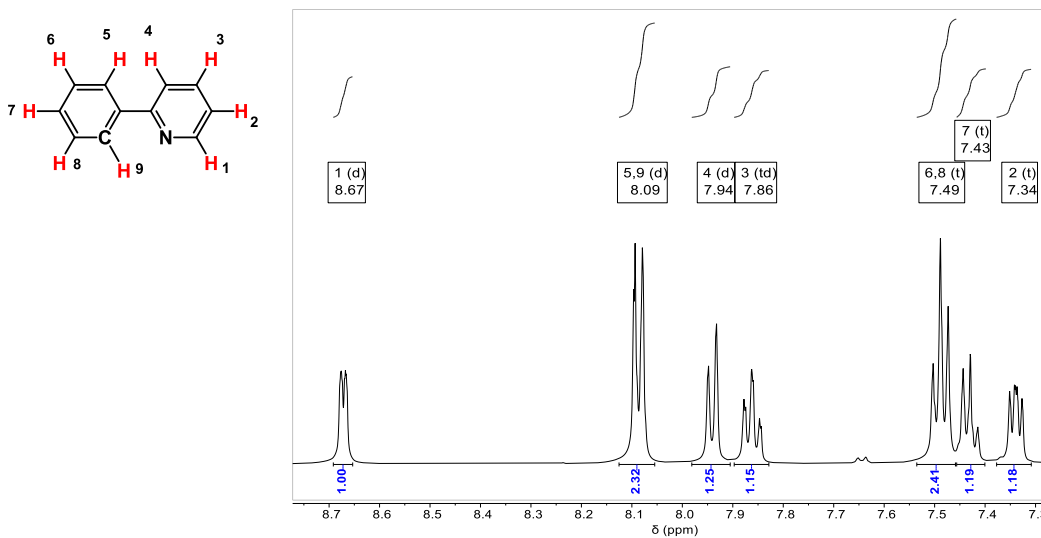
-
- ⁵³ MUTTI, A. M. G. **Design de biomarcadores à base de sílica com complexos luminescentes de lantanídeos: avaliação citotóxica e imageamento celular**. 2019. 194 f. Tese (Doutorado em Química) – IBILCE – UNESP, SJRP, 2019.
- ⁵⁴ CHENG, M. Q.; MA, L. F.; WANG, L. Y.; WANG, J. G. Synthesis, crystal 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.
- ⁵⁵ 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.
- ⁵⁶ 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.
- ⁵⁷ 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.
- ⁵⁸ 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.
- ⁵⁹ 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.
- ⁶⁰ 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.
- ⁶¹ GIL, V. M. S.; GERALDES, C. F. G. C. **Ressonância Magnética Nuclear-Fundamentos, Métodos e Aplicações**, Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.
- ⁶² 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.
- ⁶³ 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.

-
- ⁶⁴ 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.
- ⁶⁵ 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.
- ⁶⁶ 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.
- ⁶⁷ WANG, C. **Electronic Structure of π -Conjugated Materials and Their Effect on Organic Photovoltaics**. Linköping University Electronic Press, 2017.
- ⁶⁸ DUVENHAGE, M. M. et al. Determination of optical band gap of Alq₃ and its derivatives for the use in two-layer OLEDs. **Optical Materials**, v. 42, p. 193–198, 2015.
- ⁶⁹ 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.
- ⁷⁰ 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.
- ⁷¹ 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.
- ⁷² 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.
- ⁷³ 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.

-
- ⁷⁴ 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.
- ⁷⁵ LU, T.; CHEN, F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. **Journal of Computational Chemistry**, v. 33, p. 580–592, 2012.
- ⁷⁶ 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.
- ⁷⁷ 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.
- ⁷⁸ BÜNZLI, J. C. On the design of highly luminescent lanthanide complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 293-294, p. 19–47, 2015.
- ⁷⁹ GRZYB, T. LIS S. Structural and Spectroscopic Properties of LaOF:Eu³⁺ Nanocrystals Prepared by the Sol–Gel Pechini Method. **Inorganic Chemistry**, v. 50, n. 50, p. 8112–8120, 2011.
- ⁸⁰ KALAKONDA, P.; BANNÉ, S. Thermomechanical properties of PMMA and modified SWCNT composites. **Nanotechnology, Science and Applications**, v. 10, p. 45–52, 2017.
- ⁸¹ 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.
- ⁸² 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.

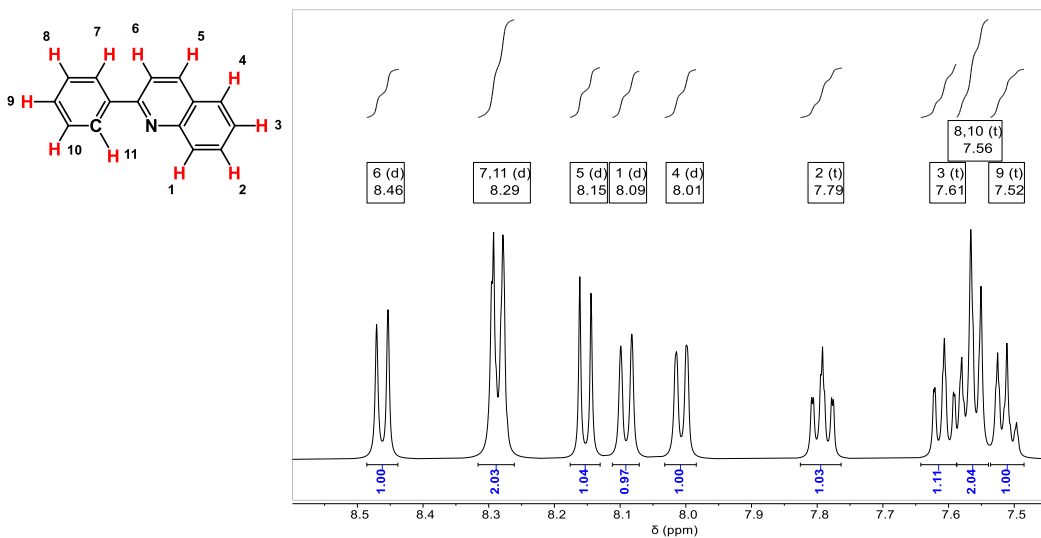
ANEXO A – Espectros de ^1H -RMN dos Ligantes

Figura A 1: Espectro de ^1H -RMN para o ligante ppy em DMSO-d_6 . (500 MHz, $T = 298\text{ K}$).



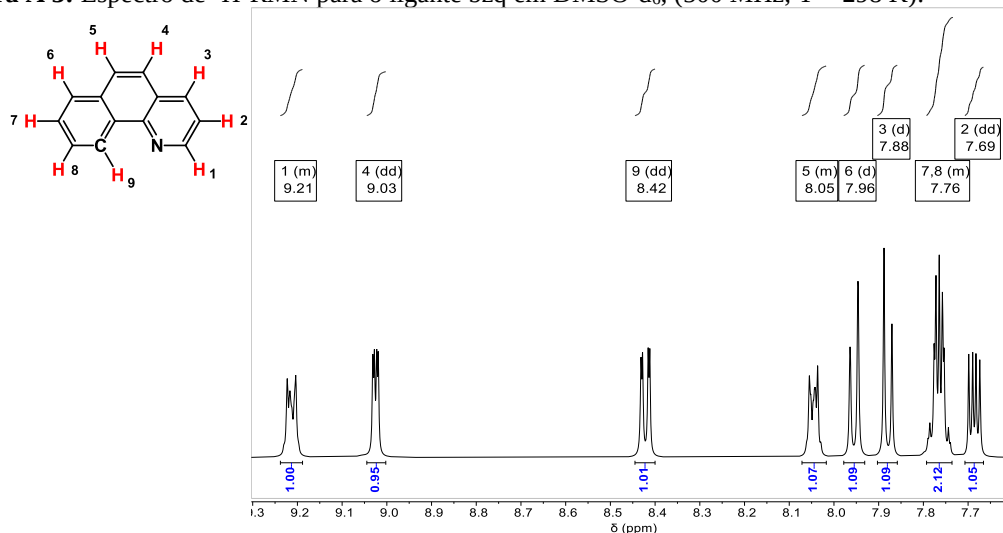
Ligante ppy: ^1H -RMN (500 MHz, DMSO-d_6 , δ ppm): 8,67 (d, $J = 0,9\text{ Hz}$, 1H), 8,09 (d, 2H), 7,94 (d, $J = 1,1\text{ Hz}$, 1H), 7,86 (td, $J = 7,7, 1,9\text{ Hz}$, 1H), 7,49 (t, 2H), 7,43 (t, 1H), 7,34 (t, $J = 1,2\text{ Hz}$, 1H).

Figura A 2: Espectro de ^1H -RMN para o ligante phq em DMSO-d_6 . (500 MHz, $T = 298\text{ K}$).



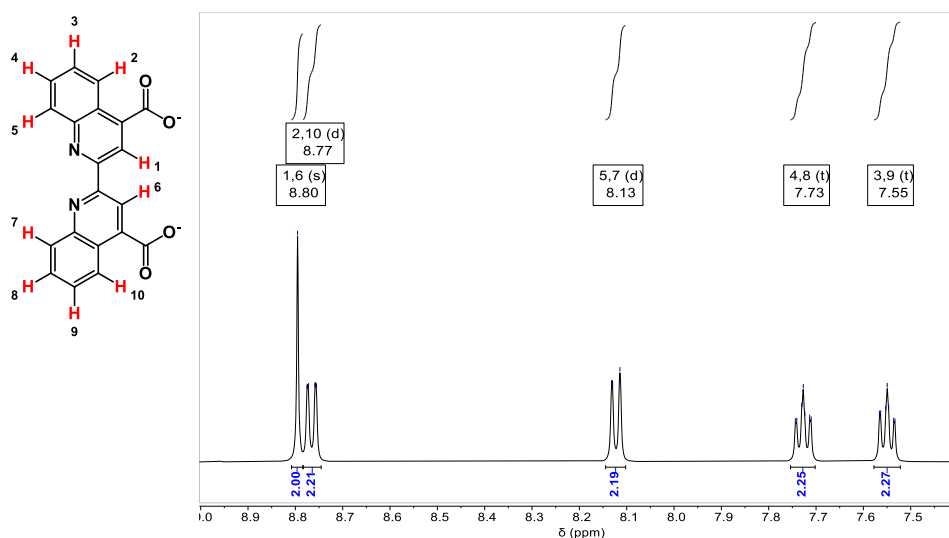
Ligante phq: ^1H -RMN (500 MHz, DMSO-d_6 , δ ppm): 8,46 (d, $J = 8,7\text{ Hz}$, 1H), 8,29 (d, 2H), 8,15 (d, $J = 8,6\text{ Hz}$, 1H), 8,09 (d, 1H), 8,01 (d, $J = 1,5\text{ Hz}$, 1H), 7,79 (t, $J = 1,5\text{ Hz}$, 1H), 7,61 (t, $J = 1,2\text{ Hz}$, 1H), 7,56 (t, $J = 6,5\text{ Hz}$, 2H), 7,52 (t, 1H).

Figura A 3: Espectro de ^1H -RMN para o ligante bzq em DMSO- d_6 , (500 MHz, T = 298 K).



Ligante phq: ^1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6 , δ ppm): 9,24 – 9,19 (m, 1H), 9,03 (dd, $J = 4,4, 1,8$ Hz, 1H), 8,42 (dd, $J = 8,1, 1,8$ Hz, 1H), 8,07 – 8,02 (m, 1H), 7,96 (d, $J = 8,9$ Hz, 1H), 7,88 (d, $J = 8,9$ Hz, 1H), 7,79 – 7,74 (m, 2H), 7,69 (dd, $J = 8,0, 4,4$ Hz, 1H).

Figura A 4: Espectro de ^1H -RMN para o ligante bqdc em DMSO- d_6 . (500 MHz, T = 298 K).



Ligante bqdc: ^1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6 , δ ppm): 8,80 (s, 2H), 8,77 (d, $J = 1,5$ Hz, 2H), 8,77 (d, $J = 1,5$ Hz, 2H), 7,73 (t, $J = 1,5$ Hz, 2H), 7,55 (t, $J = 1,4$ Hz, 2H),

ANEXO B – Tabelas de Elementos da Matriz de Acoplamento Spin-Orbital

Tabela B 1: Elementos da matriz de acoplamento spin-órbita calculados entre tripletos (T) e singletos (S) usando o funcional ω B97x-D3 para o complexo Ir(pb).

Root		$\langle T H_{SO} S \rangle$ (Re, Im) / cm^{-1}		
T	S	Z	X	Y
1	0	(0,000; -139,83)	(0,000; 58,020)	(-0,000; 171,29)
1	1	(0,000; -394,51)	(0,000; 714,84)	(-0,000; -309,86)
1	2	(0,000; 167,60)	(0,000; 19,280)	(-0,000; -2,7200)
1	3	(0,000; 480,70)	(0,000; 398,65)	(-0,000; -215,06)
1	4	(0,000; 0,9400)	(0,000; -42,120)	(-0,000; 21,980)
2	0	(0,000; -156,78)	(0,000; 369,98)	(-0,000; -171,42)
2	1	(0,000; -37,810)	(0,000; 53,110)	(-0,000; -110,35)
2	2	(0,000; 448,51)	(0,000; -742,80)	(-0,000; 67,030)
2	3	(0,000; -124,08)	(0,000; -9,5100)	(-0,000; -944,86)
2	4	(0,000; 89,880)	(0,000; -32,890)	(-0,000; 104,160)
3	0	(0,000; 3,2200)	(0,000; -195,06)	(-0,000; 431,05)
3	1	(0,000; 51,140)	(0,000; 24,240)	(-0,000; 14,900)
3	2	(0,000; -58,650)	(0,000; 208,33)	(-0,000; -5,0200)
3	3	(0,000; 66,140)	(0,000; 28,050)	(-0,000; 211,35)
3	4	(0,000; -17,520)	(0,000; 9,7300)	(-0,000; -63,090)
4	0	(0,000; 193,79)	(0,000; -119,87)	(-0,000; 358,99)
4	1	(0,000; -46,070)	(0,000; -68,420)	(-0,000; -416,24)
4	2	(0,000; 89,170)	(0,000; 529,71)	(-0,000; -79,190)
4	3	(0,000; 95,770)	(0,000; 0,1300)	(-0,000; 427,67)
4	4	(0,000; -42,060)	(0,000; 12,840)	(-0,000; -21,310)

Tabela B 2: Elementos da matriz de acoplamento spin-órbita calculados entre tripletos (T) e singletos (S) usando o funcional ω B97x-D3 para o complexo Ir(qb).

Root		$\langle T H_{SO} S \rangle$ (Re, Im) / cm^{-1}		
T	S	Z	X	Y
1	0	(0,000; -195,89)	(0,000; 77,390)	(-0,000; 154,24)
1	1	(0,000; 352,56)	(0,000; -482,90)	(-0,000; 407,26)
1	2	(0,000; -123,55)	(0,000; -152,18)	(-0,000; 37,660)
1	3	(0,000; -80,870)	(0,000; 6,3700)	(-0,000; -33,800)
1	4	(0,000; -357,66)	(0,000; -374,78)	(-0,000; 93,880)
2	0	(0,000; 168,08)	(0,000; -330,99)	(-0,000; 386,95)
2	1	(0,000; -88,950)	(0,000; 68,780)	(-0,000; -205,74)
2	2	(0,000; 475,48)	(0,000; -570,84)	(-0,000; 120,52)
2	3	(0,000; 150,16)	(0,000; -76,200)	(-0,000; 42,020)
2	4	(0,000; -57,200)	(0,000; -133,35)	(-0,000; -865,38)
3	0	(0,000; 41,030)	(0,000; 99,100)	(-0,000; 380,25)
3	1	(0,000; -49,050)	(0,000; -8,2200)	(-0,000; 65,660)
3	2	(0,000; -51,630)	(0,000; -86,050)	(-0,000; -28,110)
3	3	(0,000; -50,600)	(0,000; 110,50)	(-0,000; 126,53)
3	4	(0,000; -27,100)	(0,000; -15,480)	(-0,000; -22,790)
4	0	(0,000; -69,450)	(0,000; 208,32)	(-0,000; -57,960)
4	1	(0,000; -57,590)	(0,000; 33,550)	(-0,000; -69,420)
4	2	(0,000; -5,5100)	(0,000; 90,460)	(-0,000; -17,110)
4	3	(0,000; -12,310)	(0,000; 5,8200)	(-0,000; 25,820)
4	4	(0,000; 11,950)	(0,000; 95,040)	(-0,000; 33,920)

Tabela B 3: Elementos da matriz de acoplamento spin-órbita calculados entre tripletos (T) e singletos (S) usando o funcional ω B97x-D3 para o complexo Ir(qb).

Root		$\langle T H_{SO} S \rangle$ (Re, Im) / cm^{-1}		
T	S	Z	X	Y
1	0	(0,000; -85,630)	(0,000; 37,400)	(-0,000; 141,54)
1	1	(0,000; 381,69)	(0,000; -572,28)	(-0,000; 412,38)
1	2	(0,000; 157,14)	(0,000; 184,70)	(-0,000; -97,740)
1	3	(0,000; 455,22)	(0,000; 332,76)	(-0,000; -196,00)
1	4	(0,000; 12,860)	(0,000; -30,980)	(-0,000; 19,030)
2	0	(0,000; -161,85)	(0,000; 234,45)	(-0,000; -137,90)
2	1	(0,000; 103,09)	(0,000; -116,76)	(-0,000; 158,40)
2	2	(0,000; 405,81)	(0,000; -671,60)	(-0,000; 62,280)
2	3	(0,000; -183,98)	(0,000; -94,340)	(-0,000; -886,40)
2	4	(0,000; 54,300)	(0,000; -30,630)	(-0,000; -71,530)
3	0	(0,000; 55,620)	(0,000; 2,8000)	(-0,000; 237,460)
3	1	(0,000; 26,200)	(0,000; 132,01)	(-0,000; 187,65)
3	2	(0,000; 108,33)	(0,000; 138,85)	(-0,000; -49,180)
3	3	(0,000; -25,390)	(0,000; -44,710)	(-0,000; 107,92)
3	4	(0,000; 35,780)	(0,000; -122,70)	(-0,000; -109,04)
4	0	(0,000; 58,960)	(0,000; -28,510)	(-0,000; -51,420)
4	1	(0,000; -39,850)	(0,000; -57,810)	(-0,000; -115,94)
4	2	(0,000; -66,980)	(0,000; -110,09)	(-0,000; 42,080)
4	3	(0,000; -9,8800)	(0,000; -6,0300)	(-0,000; -68,610)
4	4	(0,000; 18,060)	(0,000; -97,560)	(-0,000; -94,710)

Tabela B 4: Elementos da matriz de acoplamento spin-órbita calculados entre tripletos (T) e singletos (S) usando o funcional ω B97x-D3 para o complexo Ir(pt).

Root		$\langle T H_{SO} S \rangle$ (Re, Im) / cm^{-1}		
T	S	Z	X	Y
1	0	(0,000; 312,43)	(0,000; 175,96)	(-0,000; -43,51)
1	1	(0,000; -276,74)	(0,000; -60,54)	(-0,000; 168,80)
1	2	(0,000; -390,73)	(0,000; 356,66)	(-0,000; 753,87)
1	3	(0,000; 28,66)	(0,000; 393,82)	(-0,000; 482,46)
1	4	(0,000; -894,88)	(0,000; -611,21)	(-0,000; -21,30)
2	0	(0,000; -665,35)	(0,000; -124,09)	(-0,000; 167,80)
2	1	(0,000; 336,27)	(0,000; 50,90)	(-0,000; -213,70)
2	2	(0,000; 221,61)	(0,000; -202,98)	(-0,000; -548,52)
2	3	(0,000; -128,20)	(0,000; -184,26)	(-0,000; -233,37)
2	4	(0,000; 528,71)	(0,000; 427,94)	(-0,000; 190,40)
3	0	(0,000; -526,59)	(0,000; 148,19)	(-0,000; -122,44)
3	1	(0,000; -922,07)	(0,000; 228,47)	(-0,000; 818,08)
3	2	(0,000; 381,50)	(0,000; -248,96)	(-0,000; -91,74)
3	3	(0,000; 193,19)	(0,000; -218,56)	(-0,000; 208,46)
3	4	(0,000; -180,79)	(0,000; 534,78)	(-0,000; -649,24)
4	0	(0,000; -159,37)	(0,000; -19,78)	(-0,000; -28,69)
4	1	(0,000; -137,22)	(0,000; -71,22)	(-0,000; 57,79)
4	2	(0,000; 7,58)	(0,000; -26,22)	(-0,000; 111,47)
4	3	(0,000; 48,53)	(0,000; -18,23)	(-0,000; 29,92)
4	4	(0,000; -43,48)	(0,000; 4,72)	(-0,000; -57,76)

Tabela B 5: Elementos da matriz de acoplamento spin-órbita calculados entre tripletos (T) e singletos (S) usando o funcional ω B97x-D3 para o complexo Ir(qt).

Root		$\langle T H_{SO} S \rangle$ (Re, Im) / cm^{-1}		
T	S	Z	X	Y
1	0	(0,000; 272,36)	(0,000; 35,28)	(-0,000; 214,25)
1	1	(0,000; -20,54)	(0,000; 40,50)	(-0,000; -59,81)
1	2	(0,000; -139,59)	(0,000; -149,03)	(-0,000; 38,82)
1	3	(0,000; -120,91)	(0,000; 58,06)	(-0,000; 9,52)
1	4	(0,000; 64,55)	(0,000; 163,33)	(-0,000; -89,83)
2	0	(0,000; 376,39)	(0,000; 266,38)	(-0,000; -274,79)
2	1	(0,000; 1015,74)	(0,000; -164,90)	(-0,000; 411,46)
2	2	(0,000; 9,73)	(0,000; -645,96)	(-0,000; -569,38)
2	3	(0,000; -302,01)	(0,000; 451,52)	(-0,000; 231,70)
2	4	(0,000; -109,49)	(0,000; 13,21)	(-0,000; -40,58)
3	0	(0,000; -164,94)	(0,000; -19,89)	(-0,000; 78,51)
3	1	(0,000; -165,53)	(0,000; 68,89)	(-0,000; -104,39)
3	2	(0,000; 16,98)	(0,000; 126,68)	(-0,000; 95,43)
3	3	(0,000; 85,58)	(0,000; -93,93)	(-0,000; -42,44)
3	4	(0,000; -42,02)	(0,000; -23,42)	(-0,000; -27,51)
4	0	(0,000; 505,82)	(0,000; -421,15)	(-0,000; -17,61)
4	1	(0,000; 430,46)	(0,000; 102,36)	(-0,000; 57,63)
4	2	(0,000; 826,44)	(0,000; 752,95)	(-0,000; -308,88)
4	3	(0,000; 740,47)	(0,000; -603,91)	(-0,000; 927,28)
4	4	(0,000; 107,13)	(0000; -0,47)	(-0,000; 16,52)

Tabela B 6: Elementos da matriz de acoplamento spin-órbita calculados entre tripletos (T) e singletos (S) usando o funcional ω B97x-D3 para o complexo Ir(bt).

Root		$\langle T H_{SO} S \rangle$ (Re, Im) / cm^{-1}		
T	S	Z	X	Y
1	0	(0,000; -80,05)	(0,000; -68,12)	(-0,000; -59,80)
1	1	(0,000; 15,02)	(0,000; -19,39)	(-0,000; 25,21)
1	2	(0,000; -51,07)	(0,000; 8,37)	(-0,000; 35,66)
1	3	(0,000; 4,41)	(0,000; 6,11)	(-0,000; -1,25)
1	4	(0,000; -21,35)	(0,000; 2,35)	(-0,000; 22,03)
2	0	(0,000; 25,60)	(0,000; 87,95)	(-0,000; 15,13)
2	1	(0,000; -37,01)	(0,000; 7,10)	(-0,000; 40,98)
2	2	(0,000; 1,39)	(0,000; 13,73)	(-0,000; -34,10)
2	3	(0,000; -12,50)	(0,000; 9,08)	(-0,000; 13,03)
2	4	(0,000; -1,16)	(0,000; -5,75)	(-0,000; -7,47)
3	0	(0,000; 97,55)	(0,000; -112,15)	(-0,000; -60,45)
3	1	(0,000; -404,55)	(0,000; 10,34)	(-0,000; 625,56)
3	2	(0,000; -193,28)	(0,000; 4,48)	(-0,000; 369,70)
3	3	(0,000; 6,88)	(0,000; -16,17)	(-0,000; 34,59)
3	4	(0,000; -62,67)	(0,000; 0,68)	(-0,000; 100,56)
4	0	(0,000; 196,81)	(0,000; 11,10)	(-0,000; -309,67)
4	1	(0,000; 266,52)	(0,000; 10,94)	(-0,000; -388,86)
4	2	(0,000; -392,04)	(0,000; 80,23)	(-0,000; 569,33)
4	3	(0,000; 40,04)	(0,000; 10,11)	(-0,000; -32,77)
4	4	(0,000; -3,26)	(0,000; 3,85)	(-0,000; 17,85)