



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Campus de São José do Rio Preto

Edy Ferreira Santana

Ligantes ciclometalatos 5-5-6 membros em complexos
bimetálicos de irídio e terras raras

São José do Rio Preto

2016

Edy Ferreira Santana

Ligantes ciclometalatos 5-5-6 membros em complexos
bimetálicos de irídio e terras raras

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”, Campus de São José do Rio Preto.

Financiadora: CAPES – Proc../....

Orientador: Prof. Dr. Sergio Antonio Marques de Lima

São José do Rio Preto

2016

Santana, Edy Ferreira.

Ligantes ciclometalatos 5-5-6 membros em complexos
bimetálicos de irídio e terras raras / Edy Ferreira Santana. – São José
do Rio Preto, 2016
109 f. : il., tabs.

Orientador: Sergio Antonio Marques de Lima
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista "Júlio
de Mesquita Filho", Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Química inorgânica. 2. Energia – Transferência. 3. Európio.
4. Irídio. 5. Terras raras. I. Lima, Sergio Antonio Marques de.
II. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Instituto
de Biociências, Letras e Ciências Exatas. III. Título.

CDU – 546

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do IBILCE
UNESP - Câmpus de São José do Rio Preto

Edy Ferreira Santana

Ligantes ciclometalatos 5-5-6 membros em complexos bimetálicos
de irídio e terras raras

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”, Campus de São José do Rio Preto.

Financiadora: CAPES – Proc../....

Comissão Examinadora

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

Prof. Dr. Valdemiro Pereira de Carvalho Júnior
UNESP – Presidente Prudente

Prof^a. Dr^a. Marian Rosaly Davolos
UNESP – Araraquara

São José do Rio Preto
08 de julho de 2016

RESUMO

Neste trabalho sintetizou-se complexos luminescentes polinucleares bimetálicos entre os íons Ir^{3+} e Eu^{3+} ligados por um ligante em ponte, a fim de obter um composto com alta eficiência de transferência de energia dos complexos de irídio para o íon lantanídeo. Os ligantes do tipo fenilpirazol, com anéis de 5 e 6 membros, foram escolhidos por apresentarem níveis de energia mais altos que a comumente utilizada 1-fenilpiridina (ppy), com anéis de 6 e 6 membros. Foram planejados complexos utilizando a molécula mais simples, 1-fenilpirazol (ppz), e um ligante com grupos substituintes, 5-amino-3-metil-1-fenilpirazol (amppz). As seguintes sínteses foram então realizadas: (i) dímero de irídio com o ligante amppz, $[\text{Ir}(\text{amppz})_2(\mu\text{-Cl})]_2$; (ii) complexos de irídio $[\text{Ir}(\text{L})_2(\text{bpda})]$, onde $\text{L} = \text{amppz}$ ou ppz e $\text{bpda} = 2,2'$ -bipiridina-3,3'-ácido dicarboxílico; (iii) $\text{Na}_3[\text{Eu}(\text{bpda})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$; e (iv) complexos heterobimetálicos $\{\text{Eu}[\text{Ir}(\text{L})_2(\mu\text{-bpda})]_3\}$. A partir da análise dos resultados verificou-se o sucesso nas sínteses de todos os complexos. Os dímeros apresentam uma emissão em região de alta energia (azul), sugerindo possível sensibilização de lantanídeos, no entanto, a introdução do ligante bpda nos complexos de irídio faz com que a energia do tripleto abaixe e a emissão ocorra na região do vermelho do espectro. Desta forma os complexos $\{\text{Eu}[\text{Ir}(\text{L})_2(\text{bpda})]_3\}$ apresentam uma banda de emissão larga que encobre a emissão do európio, a qual apenas pode ser observada com resolução temporal. O complexo com o ligante amppz apresenta emissão do európio intensificada em solução de DMSO, sendo que o perfil da banda é influenciado diretamente pela presença de oxigênio dissolvido, indicando sensibilidade à presença deste gás e uma possível aplicação em sensores. Desta forma, os complexos heterobimetálicos sintetizados apresentam espectros de emissão a partir do nível emissor do complexo de irídio e também por parte do íon európio, indicando transferência de energia não tão efetiva devido à proximidade energética entre os níveis emissores dos dois sistemas.

Palavras Chave: Európio. Irídio. Transferência de energia.

ABSTRACT

In this work we synthesized luminescent bimetallic polinuclear complexes of Ir³⁺ and Eu³⁺, connected by a bridged ligand, in order to get a compound with efficient energy transference from the iridium moisture to the lanthanide ion. Phenylpyrazole ligands, with rings of 5 and 6 members, were chosen because they have energy levels higher than the commonly used phenylpyridine (ppy) ligands, with rings of 6 and 6 members. Therefore, it was planned complexes using the simplest molecule, 1-phenylpyrazole (ppz), and a ligand with substituent groups, the 5-amine-3-methyl-1-phenylpyrazole (amppz). The following synthesis were performed: (i) iridium dimer with amppz, [Ir(amppz)₂(μ-Cl)]₂; (ii) iridium complexes [Ir(L)₂(bpda)], where L = amppz or ppz, and bpda = 2,2'-bipyridine-3,3'-dicarboxylic acid; (iii) Na₃[Eu(bpda)₃(H₂O)₃]; and (iv) heterobimetallic complexes {Eu[Ir(L)₂(μ-bpda)]₃}. According to the results, we succeeded with the synthesis of the complexes. The dimmers exhibit high energy emission bands (blue region), suggesting a promising sensitization for lanthanide ions, however, introduction of the ligand bpda causes the lowering of the triplet and the emission is shifted to the red. The bimetallic complexes {Eu[Ir(L)₂(bpda)]₃} show a broad emission band that covers the europium emission, which can only be observed with temporal resolution. The complex with amppz has the emission from europium intensified in DMSO solution, and the emission band profile is highly dependent on the presence of dissolved oxygen, indicating a possible use as O₂ sensor. Thus, the emission bands of the synthesized heterobimetallic complexes arise from emitter levels located in both: the iridium complex moisture, and the europium ion, indicating that the energy transfer is not so effective due to the energetic proximity of both emitter systems.

Keywords: Europium. Iridium. Energy transfer.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus por todas as maravilhas que Ele fez e faz em minha vida, por estar comigo em todos os momentos, sejam eles bons ou ruins. Por me dar sua infinita Graça, por me dar todo amor, por me dar forças para seguir em frente, não importando os obstáculos no caminho. Agradeço, também, por todas as pessoas que Ele pôs em minha vida.

Agradeço à Nossa Senhora e a todos os Santos por sempre intercederem por mim junto a Deus.

À minha mãe por sempre me apoiar e por sempre me dar forças para continuar, por me mostrar a esperança, e por ser sempre o meu suporte para que eu chegasse até aqui. À minha irmã por sempre estar comigo quando eu preciso, por sempre me apoiar e me dar forças e, também, por toda ajuda. Ao meu pai que sempre está comigo.

À todos meus familiares, avós, tios, tias, primos e primas, e a todos os amigos que considero como parte da família, por sempre me apoiarem e por torcerem por mim a todos os momentos.

Ao Prof. Dr. Sergio Antonio Marques de Lima, pela orientação e por todos os ensinamentos, sendo fundamental para o desenvolvimento do trabalho. Agradeço também pela paciência e pela amizade.

À Profa. Dra. Ana Maria Pires por todas as contribuições ao trabalho, aos ensinamentos e pela amizade.

À Profa. Dra. Marian Rosaly Davolos do IQ-UNESP e ao Prof. Dr. Valdemiro Pereira de Carvalho Júnior da FCT-UNESP pelas participações e contribuições ao trabalho no Exame de Qualificação e na Defesa.

Aos meus amigos do LLuMeS, Airton, André, Alessandra, Camila, Nagyla, Rebeca, Felipe, João, Alessandro, Gabriel, Fabiano, Elizabeth, Miriam, Pietro, Shirley, Gustavo, Luis, Izabelli, Bárbara, por todos os bons momentos e por toda ajuda no laboratório. Ao Airton, pelas medidas de Espectroscopia de Fotoluminescência e tempo de vida em Franca. Ao Felipe, pelas sínteses e preparação dos complexos e por todo o suporte no laboratório. Aos que não estão mais no grupo, Filipe, Marlon, Sabrina, Ariane, Letícia, Danilo, por toda ajuda no laboratório, desde a iniciação científica e início do mestrado.

Ao Prof. Dr. Alberto Bossi, do Instituto di Scienze e Tecnologie Molecolari-Milão, Itália, pela doação dos complexos, sendo fundamental para o desenvolvimento do trabalho.

Ao Prof. Dr. Valdemiro Pereira de Carvalho Júnior e aos alunos Lucas Gomes, Yan Fraga e Juliana Sás, pelo uso do laboratório e da linha de Schlenk e a ajuda nas sínteses.

Ao Prof. Dr. Aldo Eloiso Job da FCT-UNESP, pelo uso dos laboratórios.

À Profa. Dra. Andrea Simone Stucchi de Camargo Alvarez Bernardez do IFSC-USP e aos alunos Leandro Ravaro e Tássia Gonçalves, pelas medidas de Espectroscopia de Fotoluminescência e tempo de vida.

Ao Prof. Dr. Eduardo Nassar da UNIFRAN, pelas medidas de Espectroscopia de Fotoluminescência e tempo de vida.

Aos professores doutores Ana Maria Pires, Beatriz Eleutério Góí, Luis Octávio Regasini, Sergio Antonio Marques de Lima, Valdemiro Pereira de Carvalho Júnior, por todos ensinamentos e por todo conhecimento adquirido nas disciplinas cursadas.

Aos professores doutores e mestres Neri Alves, Homero Marques Gomes, Sidney Oliveira, Érica, Gilcilene Sanchez de Paulo, Ana Maria Pires, Ana Maria Osório Araya, Alex Lino, Silvania Lanfredi Nobre, Marcos Augusto de Lima Nobre, Eduardo René Perez Gonzalez, Carlos José Leopoldo Constantino, Beatriz Eleutério Góí, Andréia Cristiane Silva Wiezzel, Rachel Silveira Wrege, Ana Flora Vasconcelos, Marcos Fernando de Souza Teixeira, Denilson Albuquerque Rosa, Maria de Lourdes Corradi Custódio da Silva, Janaína Farias de Ornellas, Diego Noé David-Parra, Rosiane de Fátima Ponce e Iracimara de Anchieta Messias, por todos ensinamentos e por todo conhecimento adquirido durante a graduação.

Aos meus amigos Fabiano, Alessandra, Patrícia, Airton, André, Jéssica, Fernanda, André Hideki, Juliana, Maria Beatriz, Beatriz, Danielle, Carlos, Pâmela, Adonis, Mateus, Beatriz e Carol, pela companhia, pelos momentos de estudo e resolução de listas, sendo fundamentais para a aquisição do conhecimento.

Aos meus amigos Airton, André, Alessandra, Alessandro, João, Felipe, Nagyla, Edilene, Matheus, Eliane, Carina, Andressa, Miriam, Jéssica, Samara, Gisele, Fabiano, Nathalia, Ricardo, pela amizade, pelos bons momentos, pela diversão, pelas conversas nos corredores do departamento, pela companhia nos almoços.

Aos meus amigos André, Fabiano, César, Guilherme, Luís Felipe, Alexsandro, Letícia, Natíza, Flávia, Laura, Nathália, pela amizade, por todos os momentos felizes, pela diversão. Aos meus amigos André, Fabiano, César, Guilherme, Luís Felipe, Alexsandro, Letícia, Natíza, Flávia, Laura, Nathália, Roni, Luciana, Rafael, Rodrigo, Tone, Carina, Rebeca, Eliane, Thaís, Alex, João Pedro, Andressa, Shinji, Yuri, Matheus, Daniele e a todos os outros que estiveram comigo nos cinco anos da graduação e que direta ou indiretamente me ajudaram e fizeram parte desse processo.

Ao Monsenhor Expedito, Padre Rafael, Venícius, Juliano, Diego, Hiago, Guilherme, Fredi, Adriano, Juliana, Thaís, Isabele, Mariana, Dieyne e Gabriela pelos conhecimentos adquiridos e discussões nas formações. Aos coroinhas Adriano, Gabriel, Fredi, Anthony, Rebeca, Rafael, Brenno, Rayssa e a todos os outros que sempre me ajudaram e por toda a solicitude.

Aos técnicos da Central de Laboratórios da FCT-UNESP, Sidney, Gabriel, Murillo e Paulo, por todo suporte e ajuda quando necessário.

To my classmates and teachers of Cultura Inglesa, for all the good moments and for all I've learned.

A todos os professores e colegas de classe, desde a Pré-Escola até o Ensino Médio, pelos ensinamentos e pelo conhecimento que adquiri foi possível chegar onde cheguei.

A todos integrantes do Grupo PET Química e Física Profa. Dra. Beatriz Eleutério Góí, André, Fabiano, Letícia, Nathalia, Jéssica, Flávia, César, Osmar, Rogério, Gabriel, Aislan, Alex, Bruno, Beatriz, Luciana, Henrique, André Hideki, Gislaine, Denis e Rebeca, por todos os trabalhos realizados e experiências vivenciadas que contribuíram para minha formação.

Agradeço a todos que fazem parte da minha vida e por sempre torcerem por mim.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química do IBILCE-UNESP

À Capes pela bolsa e o apoio financeiro.

Palavras não são suficientes para expressar toda a gratidão que sinto. Mais uma vez: Muito Obrigado!

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Espectros de emissão dos íons lantanídeos trivalentes: (a) na região do visível e (b) na região do infravermelho.	16
Figura 2: Diagrama com os níveis de energia dos íons trivalentes dos lantanídeos em matriz de LaF_3	18
Figura 3: Diagrama simplificado de Jablonski mostrando o efeito antena em íons lantanídeos.	19
Figura 4: Representação do acoplamento dos níveis de energia $^3\text{TCML}$, ^3LC e $^1\text{TCML}$	21
Figura 5: Representação do acoplamento dos níveis de energia (a) entre os níveis $^3\text{TCML}$ e ^3LC e (b) entre os níveis $^3\text{TCML}$ e $^1\text{TCML}$	22
Figura 6: Diagrama ilustrando as principais transições em um sistema ligante-lantanídeo.	25
Figura 7: Diagrama ilustrando as principais transições em um sistema complexo de irídio-lantanídeo.	26
Figura 8: (a) Estrutura do complexo bimetalúco utilizando o ligante 2-(5-fenil-4H-[1, 2,4]triazol-3-il)-piridina. (b) Espectros de emissão dos complexos precursores e o complexo de irídio e európio.	28
Figura 9: Estruturas dos complexos (a) $\{[(\text{dfppy})_2\text{Ir}(\mu\text{-phen5f})]_3\text{EuCl}\}\text{Cl}_2$ e (b) $(\text{dfppy})_2\text{Ir}(\mu\text{-phen5f})\text{Eu}(\text{TFAcA})_3$. (c) Espectro de emissão para o complexo $\{[(\text{dfppy})_2\text{Ir}(\mu\text{-phen5f})]_3\text{EuCl}\}\text{Cl}_2$ e (d) Espectro de emissão para o complexo $(\text{dfppy})_2\text{Ir}(\mu\text{-phen5f})\text{Eu}(\text{TFAcA})_3$	30
Figura 10: (a) Estrutura do complexo $[(\text{pdt})_2\text{Ir}(\mu\text{-phen5f})\text{YbCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$. (b) Espectro de emissão do complexo $[(\text{pdt})_2\text{Ir}(\mu\text{-phen5f})\text{YbCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$	32
Figura 11: (a) Estrutura do complexo $\{[(\text{dfppy})_2\text{Ir}(\text{l-pmc})]_3\text{EuCl}_2\}$. (b) Espectros de Emissão dos complexos $\{[(\text{dfppy})_2\text{Ir}(\text{l-pmc})]_3\}$ e $\{[(\text{dfppy})_2\text{Ir}(\text{l-pmc})]_3\text{EuCl}_2\}$	33
Figura 12: (a) Estrutura do complexo $\{[(\text{ppy})_2\text{Ir}(\text{l-pmc})]_3\text{EuCl}_3\}$. (b) Espectros de emissão dos complexos $\{[(\text{dfppy})_2\text{Ir}(\text{l-pmc})]_3\text{EuCl}_2\}$ e $\{[(\text{ppy})_2\text{Ir}(\text{l-pmc})]_3\text{EuCl}_2\}$	34
Figura 13: (a) Estrutura do complexo bimetalúco com um ligante com grupos fenilpirazol separados por um grupo fenil usado como ponte entre os metais e difluorofenilpiridina coordenado ao irídio. (b) Espectro de emissão do complexo bimetalúco formado.	35
Figura 14: (a) Estrutura do complexo bimetalúco com um ligante com grupos fenilpirazol separados por um grupo fenil usado como ponte entre os metais e fenilpiridina coordenado ao irídio. (b) Espectros de emissão do complexo bimetalúco formado.	36
Figura 15: (a) Estrutura do complexo bimetalúco com um ligante com grupos fenilpirazol separados por um grupo naftil usado como ponte entre os metais e fenilpirazol coordenado ao irídio. (b) Espectros de emissão do complexo formado.	37

Figura 16: (a) Estrutura do complexo bimetalico com um ligante com grupos fenilpirazol separados por um grupo naftil usado como ponte entre os metais e difluorofenilpirazol coordenado ao irídio. (b) Espectros de emissão do complexo formado.	38
Figura 17: Estrutura do complexo {Eu[Ir(ppy) ₂ (bpda)] ₃ }. (b) Espectros de excitação e emissão do complexo {Eu[Ir(ppy) ₂ (bpda)] ₃ }.(c) Espectros de emissão com atraso na detecção.	39
Figura 18: Estruturas dos ligantes 1-fenilpirazol (ppz) e 5-amino-3-metil-1-fenilpirazol (amppz).	42
Figura 19: Estrutura do ligante 2,2'-bipiridina-3,3'-ácido dicarboxílico (bpda).....	42
Figura 20: Sistema de refluxo utilizado para síntese.....	44
Figura 21: Reação de formação do dímero de irídio [Ir(amppz) ₂ (μ-Cl)] ₂	44
Figura 22: Síntese do complexo de európio com o ligante 2,2'-bipiridina-3,3'- ácido dicarboxílico.....	45
Figura 23: Síntese do complexo bimetalico a partir do dímero [Ir(amppz) ₂ (μ-Cl)] ₂ e do complexo Na ₃ [Eu(bpda) ₃ (H ₂ O) ₃].	46
Figura 24: Reação de formação do dímero de irídio [Ir(ppz) ₂ (bpda)].....	46
Figura 25: Reação de formação do complexo [Ir(ppz) ₂ (bpda)].....	47
Figura 26: Reação de formação do complexo {Eu[Ir(ppz) ₂ (bpda)] ₃ }.	48
Figura 27: Espectros vibracionais na região do Infravermelho do ligante 5-amino-3-metil-1-fenilpirazol e do dímero [Ir(amppz) ₂ (μ-Cl)] ₂	53
Figura 28: Ampliação dos espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho na região de 1900 a 1300 cm ⁻¹	55
Figura 29: Espectros Eletrônicos de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível do ligante 5-amino-3-metil-1-fenilpirazol e do dímero [Ir(amppz) ₂ (μ-Cl)] ₂ , ambos em solução de diclorometano.....	56
Figura 30: Espectros de excitação e de emissão do ligante 5-amino-3-metil-1-fenilpirazol. Medidas realizadas na amostra sólida. As dispersões das fendas de excitação e emissão foram mantidas em 5,0 nm em ambos espectros com filtros de 290 nm e 350 nm para a excitação e emissão, respectivamente.	57
Figura 31: Espectros de excitação e de emissão do dímero [Ir(amppz) ₂ (μ-Cl)] ₂ . Medidas realizadas na amostra sólida. Para o espectro de Excitação as dispersões das fendas de excitação e missão foram mantidas em 8,0 nm e para os espectros de emissão em 10 nm. Os filtros em ambos os espectros foi de 290 nm.....	58
Figura 32: Espectros vibracionais de absorção no infravermelho do ligante 2,2'-bipiridina-3,3'-ácido dicarboxílico e do complexo Na ₃ [Eu(bpda) ₃ (H ₂ O) ₃].	59

Figura 33: Espectros eletrônicos de absorção na região do ultravioleta – visível do ligante livre e do complexo de Európio em solução etanólica.	60
Figura 34: Representação dos orbitais moleculares das ligações C=N, C=C e C=O, com as transições possíveis.	62
Figura 35: Estrutura Molecular proposta para o complexo $\text{Na}_3[\text{Eu}(\text{bpda})_3]$	64
Figura 36: Análise térmica do complexo de európio com o ligante H_2bpda feito em atmosfera de nitrogênio.	65
Figura 37: Estrutura proposta do complexo $\text{Na}_3[\text{Eu}(\text{bpda})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$	66
Figura 38: (a) Espectros de excitação e de emissão do complexo $\text{Na}_3[\text{Eu}(\text{bpda})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$. As medidas foram realizadas com amostra sólida. Os espectros de excitação e emissão foram obtidos com dispersão de fenda de excitação de 1,0 nm e 0,5 nm, respectivamente, enquanto que as fendas da emissão foram mantidas em 0,3 nm e sem filtro para os dois espectros. (b) Diagrama de energia para o íon Eu^{3+}	67
Figura 39: Diagrama de Cromaticidade do complexo $\text{Na}_3[\text{Eu}(\text{bpda})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$	68
Figura 40: Medida do Tempo de Vida do complexo $\text{Na}_3[\text{Eu}(\text{bpda})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ em solução de diclorometano.	69
Figura 41: Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho dos complexo $\{\text{Eu}[\text{Ir}(\text{amppz})_2(\text{bpda})]_3\}$, $[\text{Ir}(\text{amppz})_2(\mu\text{-Cl})]_2$ e $\text{Na}_3[\text{Eu}(\text{bpda})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$	70
Figura 42: Ampliação dos espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho no intervalo de 1950 a 1250 cm^{-1}	72
Figura 43: Espectros eletrônicos de absorção na região do ultravioleta-visível das soluções dos complexos $\{\text{Eu}[\text{Ir}(\text{amppz})_2(\text{bpda})]_3\}$, $[\text{Ir}(\text{amppz})_2(\mu\text{-Cl})]_2$ e $\text{Na}_3[\text{Eu}(\text{bpda})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ em diclorometano.	73
Figura 44: Espectros de Excitação e de emissão da solução do complexo $\{\text{Eu}[\text{Ir}(\text{amppz})_2(\text{bpda})]_3\}$ em diclorometano. As dispersões de fenda de emissão e excitação foram mantidas em 10,0 nm e filtro de 350 nm para ambos os espectros.	75
Figura 45: Espectros de emissão do complexo bimetalico em solução de diclorometano com e sem atrasos na detecção. O comprimento de onda de excitação utilizado foi 275 nm. As dispersões de fenda foram mantidas em 10,0 nm com filtro de 350 nm.	76
Figura 46: Espectros de emissão com e sem atraso na detecção normalizados pelo máximo.	77
Figura 47: Espectros Vibracionais de Absorção na Região do Infravermelho dos complexos $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\mu\text{-Cl})]_2$, $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})]$ e o ligante bpda.	78
Figura 48: Ampliação dos espectros vibracionais de absorção na região do Infravermelho dos complexos $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\mu\text{-Cl})]_2$, $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})]$ e o ligante bpda no intervalo de 1850 e 1150 cm^{-1}	81

Figura 49: Espectros Eletrônicos de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível das soluções em diclorometano dos complexos $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\mu\text{-Cl})]_2$, $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})]$ e o ligante 2,2'-bipiridino-3,3'-ácido dicarboxílico.	82
Figura 50: Espectros de excitação e de emissão do pó do complexo $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})]$. Os espectros foram obtidos sem filtro, com desvios de fenda de excitação e emissão fixados em 0,5 nm para o espectro de excitação e 1,0 nm e 1,2 nm para a excitação e emissão, respectivamente para o espectro de emissão.	83
Figura 51: Espectros de excitação e de emissão da solução em diclorometano do complexo $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\mu\text{-Cl})]_2$. Os desvios de fenda de excitação e emissão foram fixados em 10,0 nm em ambos espectros, sendo utilizado um filtro de corte de 290 nm e 390 nm para o espectro de excitação e emissão, respectivamente.	84
Figura 52: Diagrama de cromaticidade dos complexos $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\mu\text{-Cl})]_2$ e $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})]$	85
Figura 53: Medida de Tempo de Vida para pó do complexo $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})]$, Excitação em 375 nm e emissão em 580 nm, usando desvio de fenda de 3,0 nm e 4 nm, respectivamente para excitação e emissão.	86
Figura 54: Espectros vibracionais de absorção na região do Infravermelho dos complexos $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\mu\text{-Cl})]_2$, $\{\text{Eu}[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})]_3\}$ e $\text{Na}_3[\text{Eu}(\text{bpda})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$	87
Figura 55: Ampliação dos espectros vibracionais de absorção na região do Infravermelho dos complexos $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\mu\text{-Cl})]_2$, $\{\text{Eu}[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})]_3\}$ e $\text{Na}_3[\text{Eu}(\text{bpda})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ no intervalo de 1830 a 940 cm^{-1}	89
Figura 56: Espectros eletrônicos de absorção na região do Ultravioleta-Visível dos complexos $\text{Na}_3[\text{Eu}(\text{bpda})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\mu\text{-Cl})]_2$ e $\{\text{Eu}[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})]_3\}$ em solução de diclorometano.	91
Figura 57: Espectros de excitação e de emissão do complexo $\{\text{Eu}[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})]_3\}$ em estado sólido. Os espectros foram obtidos sem filtro de corte, com desvio de fenda de excitação de 4 nm e de emissão de 2 nm para ambos espectros.	92
Figura 58: Espectros de emissão do pó do complexo $\{\text{Eu}[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})]_3\}$ com atraso nas detecções. A excitação foi fixada em 260 nm com filtro de corte de 370 nm e desvios de fendas em 5,0 nm.	93
Figura 59: Espectros de excitação e emissão do complexo $\{\text{Eu}[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})]_3\}$ em solução de diclorometano. O espectro de excitação foi coletado com desvios de fenda de 1,0 nm sem filtro de corte. O espectro de emissão foi obtido com desvio de fenda de excitação de 4,0 nm e emissão de 2,0 nm e filtro de corte de 400 nm.	94

Figura 60: Medida do tempo de vida do complexo $\{\text{Eu}[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})]_3\}$ em solução de diclorometano com excitação fixada em 285 nm, desvios de fendas em 6,0 nm e filtro de corte de 400 nm.	95
Figura 61: Medida do tempo de vida do complexo $\{\text{Eu}[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})]_3\}$ em solução de diclorometano com excitação fixada em 285 nm, Desvios de fenda de 4,0 nm e filtro de 400 nm.	95
Figura 62: Espectro de Emissão do complexo $\{\text{Eu}[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})]_3\}$ em solução de DMSO sob atmosfera de nitrogênio. O comprimento de onda de excitação foi fixado em 285 nm, desvios de fenda de excitação em 2,0 nm e de emissão em 1,0 nm, com filtro de 400 nm.	96
Figura 63: Comparação dos espectros de emissão do complexo $\{\text{Eu}[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})]_3\}$ em atmosferas de nitrogênio e oxigênio para as soluções em DMSO, com comprimento de onda de excitação em 285 nm e desvios de fenda de excitação de 2,0 nm e emissão de 1,0 nm, com filtro de corte de 400 nm.	97
Figura 64: Espectro de Emissão do complexo $\{\text{Eu}[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})]_3\}$ em atmosfera de oxigênio em solução de DMSO, com comprimento de onda de excitação de 285 nm com desvios de fendas de 2,0 nm e filtro de 400 nm.	98
Figura 65: Comparação dos espectros de emissão do complexo $\{\text{Eu}[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})]_3\}$ em atmosferas de nitrogênio e oxigênio em solução de DMSO.	99
Figura 66: Diagrama de Cromaticidade do complexo $\{\text{Eu}[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})]_3\}$ em atmosferas de nitrogênio e oxigênio.	99
Figura 67: Espectros de emissão da solução do complexo $\{\text{Eu}[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})]_3\}$ com atraso na detecção de 0,02 s, 0,03 s e 0,05 s em atmosfera de nitrogênio. O comprimento de onda de excitação foi fixado em 285 nm com desvio de fenda de excitação e emissão de 2,0 nm e 1,0 nm, respectivamente, com filtro de corte de 400 nm.	100
Figura 68: Espectros de emissão dos complexos $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})]$ e $\{\text{Eu}[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})]_3\}$	101
Figura 69: Diagrama de Cromaticidade do complexo $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})]$ e do complexo $\{\text{Eu}[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})]_3\}$ em amostra sólida, solução e em atmosferas de nitrogênio e oxigênio.	102

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Configuração eletrônica dos lantanídeos.....	17
Tabela 2: Reagentes utilizados.....	43
Tabela 3: Atribuições para as bandas dos espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho do ligante 5-amino-3-metil-1-fenilpirazol e do dímero $[\text{Ir}(\text{amppz})_2(\mu\text{-Cl})]_2$	53
Tabela 4: Principais atribuições dos espectros vibracionais de absorção no infravermelho do ligante 2,2'-bipiridina-3,3'-ácido dicarboxílico e do complexo $\text{Na}_3[\text{Eu}(\text{bpda})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$	59
Tabela 6: Volumes utilizados para a titulação complexométrica.....	63
Tabela 7: Estequiometrias propostas e porcentagens de Eu^{3+}	63
Tabela 8: Dados das medidas de condutividade.....	64
Tabela 9: Dados da medida de análise térmica para o complexo de európio com o ligante H_2bpda	66
Tabela 5: Tempo de vida, Parâmetros de Intensidade de Judd-Ofelt, Taxa de Emissão Radiativa e Eficiência Quântica do complexo $\text{Na}_3[\text{Eu}(\text{bpda})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$	69
Tabela 10: Atribuições dos espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho.	70
Tabela 11: Atribuições dos espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho dos complexos $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\mu\text{-Cl})]_2$, $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})]$ e do ligante 2,2'-bipiridino-3,3'-ácido dicarboxílico.....	78
Tabela 12: Atribuições dos espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho dos complexos $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\mu\text{-Cl})]_2$, $\{\text{Eu}[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})]_3\}$ e $\text{Na}_3[\text{Eu}(\text{bpda})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$	87
Tabela 13: Comprimento de Onda Dominante, Pureza de Cor das emissões dos complexos $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})]$ e $\{\text{Eu}[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})]_3\}$	103

LISTA DE ABREVIACOES

Ppz = 1-fenilpirazol

Ampyz = 5-amino-3-metil-1-fenilpirazol.

Bpda = 2,2'- bipyridina-3,3'- ácido dicarboxilico.

TCML = transferência de carga metal-ligante.

¹TCML = estado singlete da transferência de carga metal-ligante.

³TCML = estado tripleto da transferência de carga metal-ligante.

³LC = estado tripleto centrado no ligante.

DMSO = dimetilsulfóxido.

Sumário

1. INTRODUÇÃO	16
1.1 Lantanídeos	16
1.2 Transferência de Energia.....	18
1.3 Regras de Seleção.....	20
1.4 Complexos com metais pesados.....	21
1.5 Complexos de Irídio.....	23
1.6 Complexos Bimetálicos.....	24
1.7 Rendimento Quântico.....	24
1.8 Complexos bimetálicos de lantanídeos com metais de transição na literatura.....	28
2. OBJETIVOS	41
2.1 Objetivos gerais:.....	41
2.2 Objetivos específicos:	41
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	43
3.1 Reagentes	43
3.2 Síntese do dímero de irídio $[\text{Ir}(\text{amppz})_2(\mu\text{-Cl})]_2$	43
3.3 Síntese do complexo de európio $\text{Na}_3[\text{Eu}(\text{bpda})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$	45
3.4 Síntese do complexo bimetálico $\{\text{Eu}[\text{Ir}(\text{amppz})_2(\text{bpda})]_3\}$	45
3.5 Síntese do dímero de irídio $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\mu\text{-Cl})]_2$	46
3.6 Síntese do complexo $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})]$	47
3.7 Síntese do complexo $\{\text{Eu}[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\mu\text{-bpda})]_3\}$	48
3.8 CARACTERIZAÇÕES.....	48
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	52
4.1 Dímero $[\text{Ir}(\text{amppz})(\mu\text{-Cl})]_2$	52
4.1.1 Espectroscopia Vibracional de Absorção na região do Infravermelho	52
4.1.2 Espectroscopia Eletrônica de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível	56
4.1.3 Espectroscopia de Fotoluminescência.....	57
4.2 Complexo $\text{Na}_3[\text{Eu}(\text{bpda})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$	58
4.2.1 Espectroscopia Vibracional de Absorção na região do Infravermelho	58
4.2.2 Espectroscopia Eletrônica de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível	60
4.2.3 Titulação Complexométrica	62
4.2.4 Condutividade	63

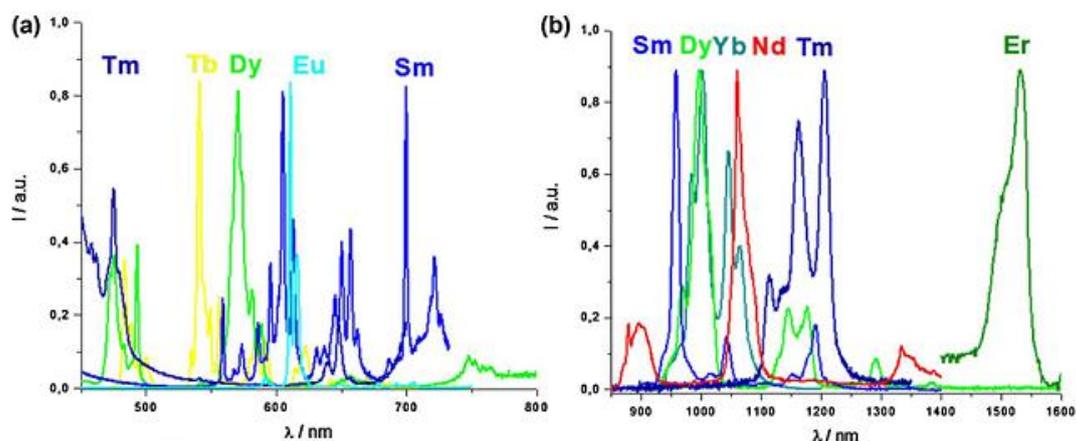
4.2.5	Análise Térmica	64
4.2.6	Espectroscopia de Fotoluminescência.....	67
4.3	Complexo {Eu[Ir(amppz) ₂ (bpda)] ₃ }	69
4.3.1	Espectroscopia Vibracional de Absorção na região do Infravermelho	70
4.3.2	Espectroscopia Eletrônica de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível.....	73
4.3.3	Espectroscopia de Fotoluminescência.....	74
4.4	Complexo [Ir(ppz) ₂ (bpda)].....	77
4.4.1	Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho	78
4.4.2	Espectroscopia Eletrônica de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível	82
4.4.3	Espectroscopia de Fotoluminescência.....	83
4.5	Complexo {Eu[Ir(ppz) ₂ (bpda)] ₃ }	86
4.5.1	Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho	86
4.5.2	Espectroscopia Eletrônica de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível	90
4.5.3	Espectroscopia de Fotoluminescência.....	92
5.	CONCLUSÕES.....	104
6.	PERSPECTIVAS FUTURAS	106
7.	REFERÊNCIAS	107

1. INTRODUÇÃO

1.1 Lantanídeos

O uso de lantanídeos, elementos do La ao Lu, que fazem parte do grupo conhecido como terras raras, quando se inclui a este o ítrio e o escândio, vem crescendo cada vez mais, sendo que os fins podem ser diversos, tais como: OLED's (diodos orgânicos emissores de luz), biosensores, lasers, concentradores solar, up-conversion, craqueamento de petróleo, ímãs permanentes entre outros[1]. Muitos destes usos são devido às propriedades luminescentes bem definidas, pois quando excitados, seus íons, que são mais comumente trivalentes, apresentam emissões características que vão do infravermelho próximo, para itérbio, neodímio e érbio, ao visível (vermelho, laranja, amarelo, verde, azul, para európio, samário, disprósio, térbio e túlio, respectivamente)[1], como ilustrado nas Figuras 1(a) e Figura 1(b). Essas emissões são provenientes das transições que ocorrem nos orbitais $4f$, sendo esses os orbitais que definem os elementos lantanídeos, por serem os últimos preenchidos, seguindo a ordem de preenchimento de Linus Pauling, (embora o lantânio não apresente elétrons nos orbitais f apresenta propriedades químicas semelhantes aos outros lantanídeos)[2], [3]. A distribuição eletrônica para os elementos lantanídeos, assim como seus respectivos íons trivalentes é indicada na Tabela 1.

Figura 1: Espectros de emissão dos íons lantanídeos trivalentes: (a) na região do visível e (b) na região do infravermelho.



Fonte: Retirado da referência [1].

Tabela 1: Configuração eletrônica dos lantanídeos.

Lantanídeo	Ln	Ln ³⁺
Lantânio	[Xe]5d ¹ 6s ²	[Xe]
Cério	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ¹
Praseodímio	[Xe]4f ³ 5d ⁰ 6s ²	[Xe]4f ²
Neodímio	[Xe]4f ⁴ 5d ⁰ 6s ²	[Xe]4f ³
Promécio	[Xe]4f ⁵ 5d ⁰ 6s ²	[Xe]4f ⁴
Samário	[Xe]4f ⁶ 5d ⁰ 6s ²	[Xe]4f ⁵
Európio	[Xe]4f ⁷ 5d ⁰ 6s ²	[Xe]4f ⁶
Gadolínio	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ⁷
Térbio	[Xe]4f ⁹ 5d ⁰ 6s ²	[Xe]4f ⁸
Disprósio	[Xe]4f ¹⁰ 5d ⁰ 6s ²	[Xe]4f ⁹
Hólmio	[Xe]4f ¹¹ 5d ⁰ 6s ²	[Xe]4f ¹⁰
Érbio	[Xe]4f ¹² 5d ⁰ 6s ²	[Xe]4f ¹¹
Túlio	[Xe]4f ¹³ 5d ⁰ 6s ²	[Xe]4f ¹²
Itérbio	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁰ 6s ²	[Xe]4f ¹³
Lutécio	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ¹⁴

Fonte: Baseado nas referências [2], [3].

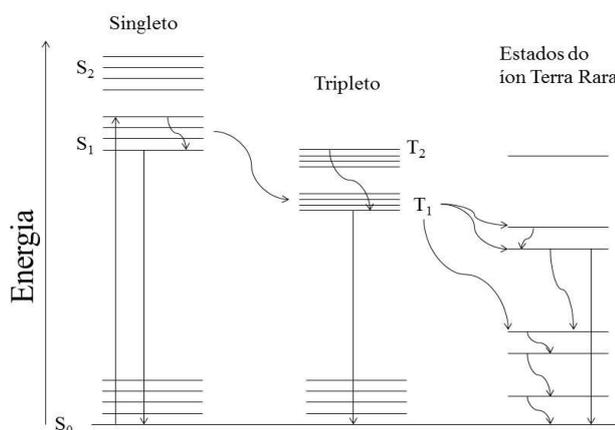
Os lantanídeos emitem em regiões diferentes uma vez que apresentam diferentes níveis de energia, mostrados na Figura 2, que são gerados pela quantidade diferente de elétrons nos orbitais e as interações com o núcleo e intereletrônicas. Essas transições *f-f* são proibidas pelas regras de seleção de Laporte, assim, os lantanídeos apresentam baixa absorvidade molar.

pelo átomo de nitrogênio; há também ligantes macro cíclicos, como porfirinas, éter coroa e criptatos; além de outros ligantes[5].

Os ligantes orgânicos atuam como receptores de energia, devido a sistemas conjugados de ligações π , assim, absorvem fortemente a energia proveniente de uma fonte, por exemplo, radiação ultravioleta, e transmitem-na para o íon metálico, num processo conhecido como “efeito antena”, excitando os íons, num processo favorecido em relação à excitação direta do metal, e possibilitando a posterior emissão por parte deste[6].

O processo pelo qual ocorre a absorção de energia pela molécula orgânica pode ser mostrado pelo diagrama de Jablonski, que representa também outros processos possíveis, tais como emissão, tanto por fluorescência quanto por fosforescência, e cruzamento intersistemas. A excitação se faz com a presença de uma fonte, ocorrendo um processo de absorção de energia, passando de um estado fundamental para um estado singleto excitado. O cruzamento intersistemas é a passagem entre estados de spins diferentes, como do estado singleto para o estado tripleto. Fluorescência é a emissão a partir do nível singleto excitado, e fosforescência é a emissão a partir do estado tripleto excitado. Há também processos de relaxação vibracional, que é a dissipação de energia por vibração[7]. Estes processos estão ilustrados na Figura 3, a seguir.

Figura 3: Diagrama simplificado de Jablonski mostrando o efeito antena em íons lantanídeos.



Fonte: Adaptado da referência [7].

Para que o efeito antena ocorra satisfatoriamente é necessário que haja certa diferença entre o nível emissor do metal e o estado tripleto dos ligantes, a fim de evitar uma transferência de energia do metal para o nível tripleto dos ligantes (retrodoação), que diminuiria a emissão por parte do lantanídeo, pois haveria, também, emissão por parte dos ligantes tornando-se, assim, ineficiente a sensibilização do metal[7], [8]. Esse fato diminuiria a eficiência quântica, sendo que quanto maior esse valor maior o rendimento da emissão[9].

1.3 Regras de Seleção

Algumas transições eletrônicas têm maior probabilidade de ocorrer que outras, de acordo com suas propriedades. As regras de seleção são regras que predizem se uma transição é proibida (baixa probabilidade de ocorrer), ou permitida. As principais regras são: Regra de Seleção de Laporte e Regra de Seleção por Spin.

A regra de seleção de Laporte está relacionada à paridade dos orbitais envolvidos na transição. A paridade de um orbital é definida de acordo com a presença de centro de inversão no orbital. Os orbitais *s* e *d* são classificados como *g* (par, do alemão *gerad*), enquanto os orbitais *p* e *f* são *u* (ímpar, do alemão *ungerad*). Uma transição é dita permitida se ocorre entre orbitais de diferentes paridades e é proibida quando ocorre entre orbitais de mesma paridade. Assim as transições permitidas são aquelas que ocorrem entre um orbital *g* para um orbital *u*, e vice-versa, e proibidas de um orbital *g* para outro orbital *g*, ou de um orbital *u* para outro orbital *u*.

A regra de seleção por spin está relacionada à multiplicidade dos estados eletrônicos, que é dada pela Equação 1:

$$\text{Multiplicidade} = (2 \times S) + 1 \quad \text{Equação 1}$$

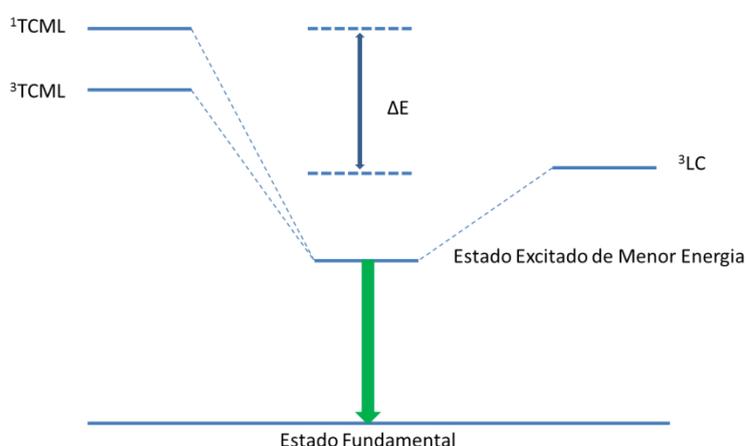
onde *S* é a somatória dos números quânticos de spin dos elétrons.

Uma transição é classificada como permitida por spin se não ocorrer mudança na multiplicidade nos estados, $\Delta S = 0$, e pode ser classificada como proibida por spin quando ocorre mudança na multiplicidade, $\Delta S \neq 0$ [10], [11].

1.4 Complexos com metais pesados

O cruzamento intersistemas é uma transição proibida por spin já que ocorre com a mudança de multiplicidade. Para que esse processo seja facilitado e aconteça de forma mais eficiente possível é usado um elemento de massa elevada, tais como alguns metais de transição, pois há o chamado acoplamento spin-orbital, aumentando a probabilidade de haver mistura de estados singlete e tripleto. No caso desses complexos ocorre uma mistura das bandas $^1\text{TCML}$ (transferência de carga metal-ligante), $^3\text{TCML}$ e ^3LC , onde o estado $^3\text{TCML}$ se mistura aos outros dois estados, como visto na Figura 4.

Figura 4: Representação do acoplamento dos níveis de energia $^3\text{TCML}$, ^3LC e $^1\text{TCML}$.



Fonte: Adaptada da referência [12].

A mistura entre esses dois estados gera um estado de mais baixa energia, que pode ser dado pela Equação 2

$$\Psi_{T_1} = \sqrt{1 - \alpha^2} |^3\text{LC}\rangle + \alpha |^1\text{MLCT}\rangle \quad \text{Equação 2}$$

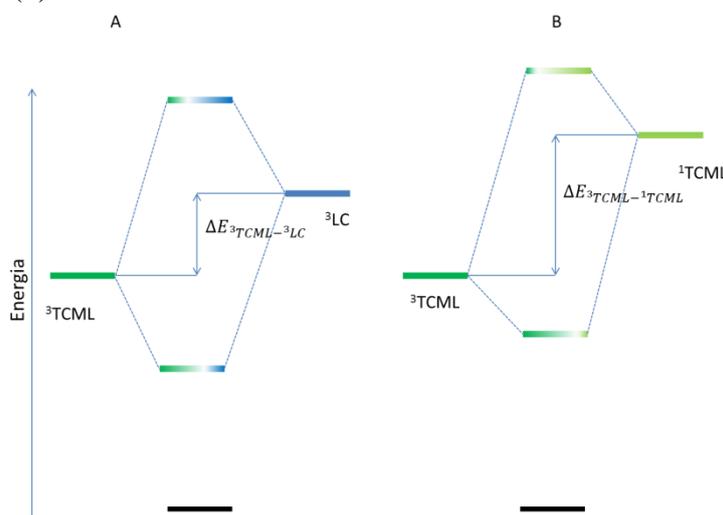
onde Ψ_{T_1} é a função de onda do estado de menor energia e α é o coeficiente que estima o grau de singlete no estado tripleto não perturbado. O valor de α é dado pela Equação 3

$$\alpha = \frac{\langle ^3\text{LC} | H_{SO} | ^1\text{MLCT} \rangle}{\Delta E} \quad \text{Equação 3}$$

onde $\langle {}^3LC|H_{SO}|{}^1MLCT\rangle$ é o elemento da matriz do acoplamento spin-orbital, que caracteriza a força do acoplamento entre os estados, e ΔE é a diferença de energia entre os estados[13], [14]. Quanto maior o acoplamento spin-orbital, maior será o valor de α , aumentando a contribuição do nível singleto no estado (Eq.2) o que facilita o cruzamento intersistema e a transição para o nível tripleto, agora misturado[13].

A mistura dos estados 1MLCT e 3LC não ocorre facilmente, requerendo, assim, duas etapas. Na primeira etapa há o acoplamento dos estados tripletos 3MLCT e 3LC , de forma efetiva pela formação da forte ligação entre metal e ligante, e na segunda há o acoplamento com o estado singleto 1MLCT , formando uma banda 3LC - ${}^1,{}^3MLCT$, ilustrados na Figura 5(a) e Figura 5(b). Esse acoplamento relaxa a regra de mudança de multiplicidade e favorece a fosforescência do complexo. Desta forma o tempo de vida deste estado excitado que tem características de tripleto é diminuído e o rendimento quântico aumenta. Dentre os íons utilizados para aumentar o cruzamento intersistema têm grande destaque Ir, Pt, Ru e Re [12], [15]. O uso desses complexos em OLEDs é largamente investigado na literatura e empregado pela indústria de dispositivos, pois são capazes de aproveitar tanto éxcitons singletos quanto tripletos de forma muito eficiente.

Figura 5: Representação do acoplamento dos níveis de energia (a)entre os níveis 3TCML e 3LC e (b) entre os níveis 3TCML e 1TCML .



Fonte: Adaptada da referência [15].

Esses complexos com metais de transição podem ser ótimos sensibilizadores de íons lantanídeos, quando comparados com ligantes orgânicos devidos suas

propriedades, tais como: alta estabilidade; alto coeficiente de absorvidade; estados excitados com tempo de vida suficiente para transferir energia; alta taxa de população do estado doador; fácil ajuste da energia do nível tripleto. O objetivo disso é fazer com que o processo de transferência de energia para íons lantanídeos seja um passo de desativação significativamente mais favorecido do que em relação à fosforescência do complexo do metal de transição[16].

1.5 Complexos de Irídio

O íon irídio (III), um íon metálico com configuração d^6 , pode formar compostos de coordenação com ligantes ciclometalatos. Esses complexos apresentam propriedades luminescentes provenientes de um estado híbrido ${}^3LC-{}^1,{}^3TCML$, formado através do acoplamento spin-orbital. Essas propriedades estão relacionadas aos ligantes utilizados, no caso dos complexos homolépticos, os ligantes são todos iguais e, todos são envolvidos nesses processos, mas para complexos heterolépticos, dois ligantes são iguais e um terceiro é diferente, sendo que este pode ou não ser tão influente para a emissão.

Utilizando diferentes ligantes é possível obter diferentes energias do nível emissor, e por consequência, emissão em diferentes comprimentos de onda. Algumas formas de alterar a energia dos ligantes são: modificação no número de membros nos anéis do ligante ciclometalato; alteração nos átomos que compõe os anéis do ligante; e adição de grupos substituintes nos anéis. Ligantes ciclometalatos com menos membros no anel heteroatômico, como por exemplo, ligantes com anéis de 5 membros, ao invés de 6 membros, podem apresentar nível emissor com maiores energias[17]. Um aumento no número de átomos de nitrogênio em heterocíclicos de 5 membros pode gerar um aumento de energia dos níveis do complexo[17]. Pela adição de grupos substituintes nos anéis, pode-se aumentar a energia adicionando grupos retiradores de densidade eletrônica ao anel fenílico, como grupos fluoreto. Grupos substituintes doadores de densidade eletrônica podem causar um deslocamento batocrômico(para menores energias), quando no anel fenílico, ou hipsocrômico(para maiores energias), quando no anel nitrogenado. Grupos extensores da conjugação π causam um deslocamento batocrômico[13], [15].

1.6 Complexos Bimetálicos

Esses complexos contendo metais de transição podem ser usados com objetivo de aumentar a emissão dos lantanídeos, através de um ligante que haja como ponte entre esses íons metálicos, com isso há uma maior transferência de energia para o lantanídeo, pois as transferências do estado tripleto são favorecidas devido a maior facilidade de ocorrer o cruzamento intersistemas.

Visando obter uma melhor transferência de energia devem ser utilizados complexos de metais de transição com a energia do estado tripleto deslocados para o azul, com intenção de evitar retrodoação e poder sensibilizar de forma eficiente os lantanídeos com nível emissor de mais alta energia. Isso pode ser obtido utilizando ligantes com as características indicadas acima. Para que essa retrodoação seja evitada é necessário uma diferença de energia entre o nível doador e nível emissor entre 2000 cm^{-1} a 3000 cm^{-1} [9].

1.7 Rendimento Quântico

O rendimento quântico é definido como a razão entre o número de fótons emitidos pelo número de fótons absorvidos, dada a Equação 4:

$$\Phi = \frac{\text{número de fótons emitidos}}{\text{número de fótons absorvidos}} \quad \text{Equação 4}$$

Mas pode ser também descrito em termos da população dos estados absorvedor e emissor (Equação 5), como:

$$\Phi = \frac{\eta_{em}A}{\eta_{abs}k} \quad \text{Equação 5}$$

Onde η é a população no nível, A é a taxa de emissão espontânea e k é a constante de velocidade da transição ou também chamada de taxa de transição.

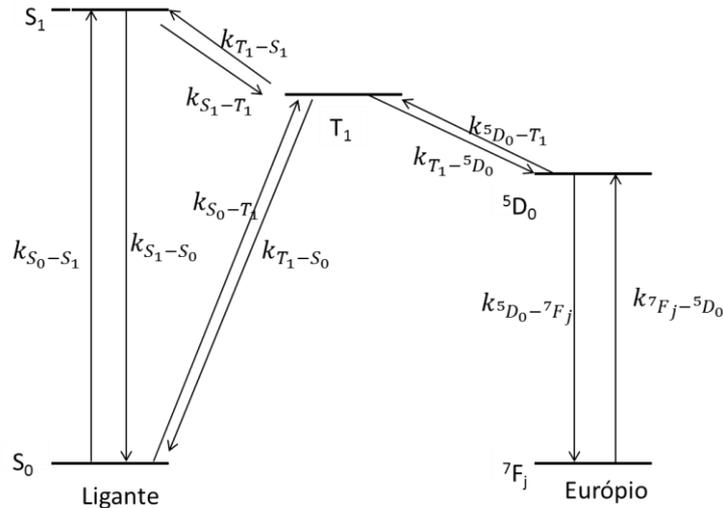
Considerando que tanto A quanto k são constantes, uma variação nas populações dos níveis causam variações no rendimento quântico. A variação da população de um determinado nível em função do tempo é definida pela equação 6:

$$\frac{d\eta_i(t)}{dt} = -\sum_{j=1}^N k_{ij}\eta_i(t) + \sum_{j=1}^N k_{ji}\eta_j(t) \quad \text{Equação 6}$$

Onde k_{ij} é a taxa de transição do nível i para o nível j ; η_i é a população no nível i ; k_{ji} é a taxa de transição do nível j para o nível i ; η_j é a população no nível j . O primeiro termo ($-\sum_{j=1}^N k_{ij}\eta_i(t)$) leva o sinal negativo uma vez que indica as transições que diminuem a população do nível, enquanto o segundo termo ($+\sum_{j=1}^N k_{ji}\eta_j(t)$) indica transições que aumentam a população do nível. Após um certo tempo de bombeamento pela fonte de excitação as populações de todos os níveis do sistema entram em equilíbrio e a população dos níveis não mais variam[18]–[20].

A Figura 6 ilustra um sistema de transferência de energia de um ligante orgânico para o íon európio em um complexo.

Figura 6: Diagrama ilustrando as principais transições em um sistema ligante-lantanídeo.

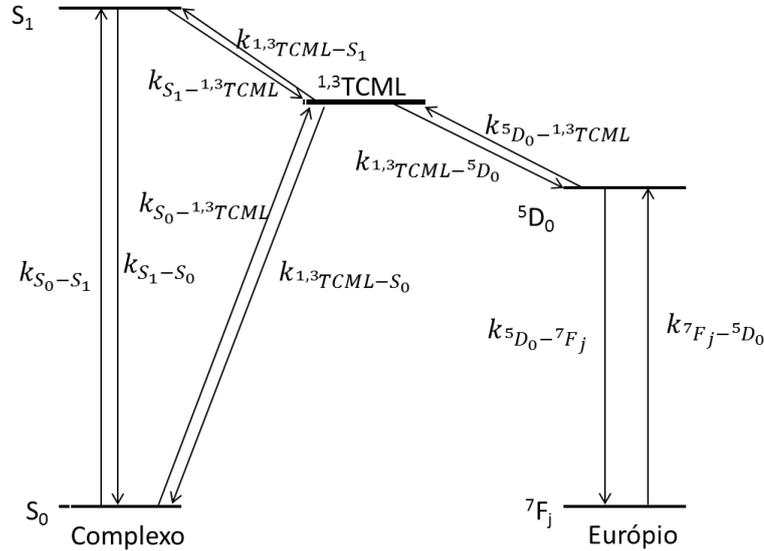


Fonte: Adaptada das referências [18]–[20].

S e T representam os níveis singlete e tripleto, respectivamente; 5D_0 é o principal nível emissor do íon európio e 7F_j é seu nível fundamental; k indica as taxas de transferência entre os diversos níveis.

Na Figura 7 estão ilustrados as transferência de energia em um complexo de irídio coordenado ao európio.

Figura 7: Diagrama ilustrando as principais transições em um sistema complexo de irídio-lantanídeo.



Fonte: Adaptada das referências [18]–[20].

S representam os níveis singleto, respectivamente; ${}^{1,3}TCML$ representa um nível de transferência de carga metal-ligante de caráter misturado singleto e tripleto forçado pelo forte acoplamento spin-orbital do íon irídio(III); 5D_0 é o principal nível emissor do íon európio e 7F_j é seu nível fundamental; k indica as taxas de transferência entre os diversos níveis.

Para ambos os casos o rendimento quântico pode ser calculado pela equação 7:

$$\Phi = \frac{\eta_{{}^5D_0} A_{{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j}}{\eta_{S_0} k_{S_0 \rightarrow S_1}} \quad \text{Equação 7}$$

Considerando a emissão do nível emissor do lantanídeo, 5D_0 , e a absorção ocorrendo no ligante entre o nível fundamental e o primeiro nível singleto excitado. Uma vez que k e A são constantes, para que sejam alcançados altos valores de rendimento quântico é necessário que o valor de $\eta_{{}^5D_0}$ seja elevado e que η_{S_0} seja baixo. A população do nível absorvedor pode ser mantida baixa se k for alto.

Agora, vamos analisar quais fatores influenciam na população do nível emissor do európio. A variação da sua população em função do tempo pode ser descrita de forma genérica pela Equação 8:

$$\frac{d\eta_{5D_0}(t)}{dt} = -\sum_{j=1}^N k_{5D_0 \rightarrow j} \eta_{5D_0}(t) + \sum_{j=1}^N k_{j \rightarrow 5D_0} \eta_j(t) \quad \text{Equação 8}$$

Onde o nível j representa qualquer nível que tenha algum tipo de transferência energética com o nível emissor. Considerando somente as transferências mais importantes entre um complexo simples e um complexo binuclear de irídio com európio temos, respectivamente, as Equações 9 e 10:

$$\frac{d\eta_{5D_0}(t)}{dt} = -k_{5D_0 \rightarrow 7F_j} \eta_{5D_0}(t) - k_{5D_0 \rightarrow T_1} \eta_{5D_0}(t) + k_{T_1 \rightarrow 5D_0} \eta_{T_1}(t) + k_{7F_j \rightarrow 5D_0} \eta_{7F_j}(t) \quad \text{Equação 9}$$

$$\frac{d\eta_{5D_0}(t)}{dt} = -k_{5D_0 \rightarrow 7F_j} \eta_{5D_0}(t) - k_{5D_0 \rightarrow 1,3TCML} \eta_{5D_0}(t) + k_{1,3TCML \rightarrow 5D_0} \eta_{1,3TCML}(t) + k_{7F_j \rightarrow 5D_0} \eta_{7F_j}(t) \quad \text{Equação 10}$$

No primeiro caso, o aumento na população do nível η_{5D_0} depende principalmente do termo $+k_{T_1 \rightarrow 5D_0} \eta_{T_1}(t)$, que é referente à transferência do estado tripleto do ligante. No segundo caso, depende do termo $+k_{1,3TCML \rightarrow 5D_0} \eta_{1,3TCML}(t)$, que é referente à transferência da banda $1,3TCML$ do complexo coordenado ao lantanídeo. Sendo assim, de forma indireta o rendimento quântico depende da população do nível doadores, η_{T_1} ou $\eta_{1,3TCML}$. Como a população do nível tripleto depende de Cruzamento Inter sistemas (CIS), processo que é proibido por spin, essa população não é tão alta, o que limita a população do estado emissor impondo um limite ao rendimento quântico de emissão do complexo. Já o nível $1,3TCML$ é populado por um processo em que a regra de seleção de spin é relaxada pela mistura das multiplicidades, isso significa que sua

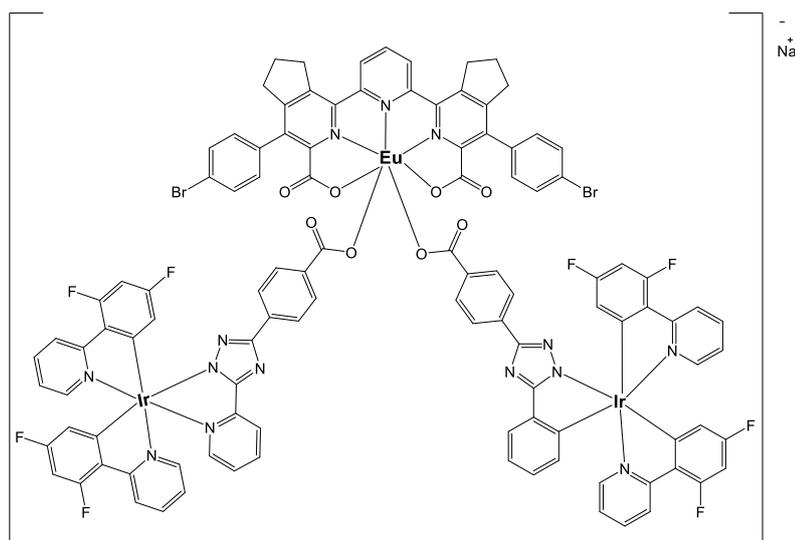
população pode atingir 100 % em alguns complexos de irídio puro. Quando coordenado a um centro de európio, esse complexo de irídio poderá aumentar o rendimento quântico do sistema por aumentar a população do nível doador e por consequência, a população do nível emissor 5D_0 .

1.8 Complexos bimetálicos de lantanídeos com metais de transição na literatura

Complexos bimetálicos envolvendo um íon metálico do bloco *d* e um lantanídeo são encontrados na literatura. Complexos contendo irídio e lantanídeos para aplicações luminescentes tornaram-se conhecidos em 2005 por De Cola et al., com a síntese utilizando o ligante 2-(5-fenil-4H-[1,2,4]triazol-3-il)-piridina como ponte entre os íons metálicos, Figura 8(a). A junção dos metais num mesmo complexo teve como objetivo gerar emissão branca com a combinação da emissão na região do azul, pelo complexo de irídio, e vermelho, pelo íon európio, indicando que há parcial transferência de energia para o lantanídeo, Figura 8(b)[21].

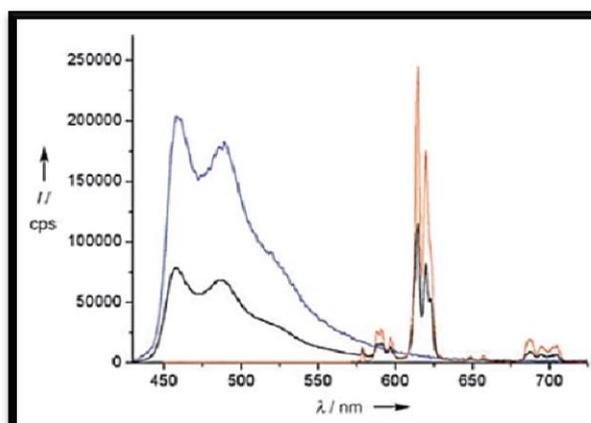
Figura 8: (a) Estrutura do complexo bimetálico utilizando o ligante 2-(5-fenil-4H-[1,2,4]triazol-3-il)-piridina. (b) Espectros de emissão dos complexos precursores e o complexo de irídio e európio.

(a)



Fonte: Adaptado da referência [21].

(b)



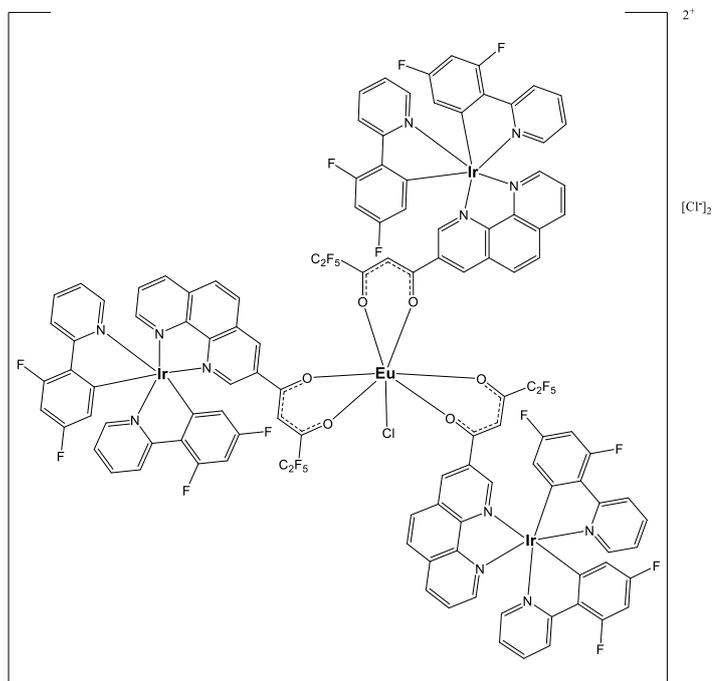
Fonte: Retirada da referência [21].

Linha azul: Emissão por parte do complexo de irídio. Linha vermelha: Emissão do complexo de európio. Linha preta: Emissão do complexo heterobimetálico.

Em 2008, novos compostos foram relatados por Chen et al., como os complexos $\{[(dfppy)_2Ir(\mu\text{-phen5f})]_3EuCl\}Cl_2$ e $(dfppy)_2Ir(\mu\text{-phen5f})Eu(TFAcA)_3$, mostrados na Figura 9(a) e Figura 9(b), onde Hphen5f representa o ligante 4,4,5,5,5-pentafluoro-1-(1',10'-fenantrolin-2'-il)pentano-1,3-diona, e dfppy é o ligante 2-(4',6'-difluorofenil)piridina, e HTFAcA é o ligante trifluoroacetilacetona. Nesses complexos havia transferência de energia para o íon lantanídeo pelo nível 3MLCT de forma eficiente, resultando na emissão característica do európio, Figura 9(c) e Figura 9(d)[22].

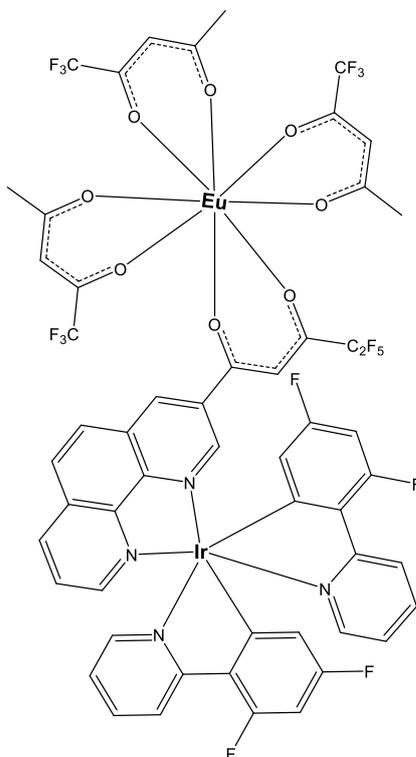
Figura 9: Estruturas dos complexos (a) $\{[(dfppy)_2Ir(\mu\text{-phen5f})]_3EuCl\}Cl_2$ e (b) $(dfppy)_2Ir(\mu\text{-phen5f})Eu(TFAcA)_3$. (c) Espectro de emissão para o complexo $\{[(dfppy)_2Ir(\mu\text{-phen5f})]_3EuCl\}Cl_2$ e (d) Espectro de emissão para o complexo $(dfppy)_2Ir(\mu\text{-phen5f})Eu(TFAcA)_3$.

(a)



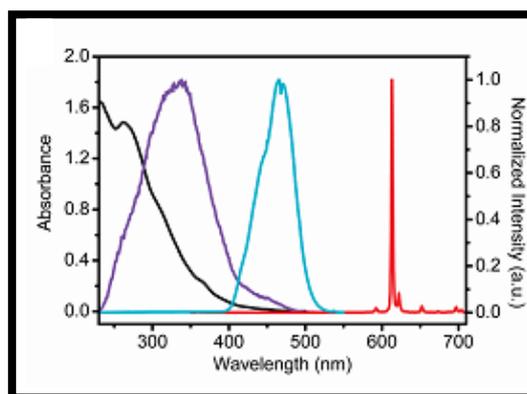
Fonte: Adaptada da referência [22].

(b)



Fonte: Adaptado da referência[22].

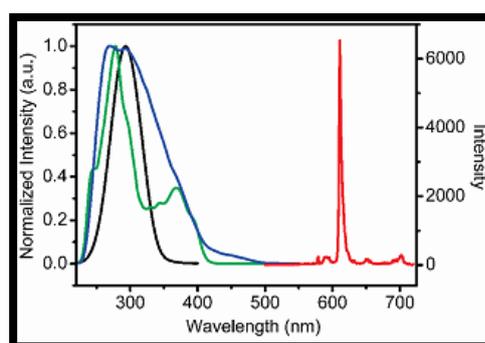
(c)



Fonte: Retirado da referência[22].

Linha preta: Espectro de absorção no ultravioleta-visível. Linha violeta: Espectro de excitação do complexo em solução etanólica 1×10^{-5} mol/L. Linha Azul: Espectro de excitação do complexo em solução etanólica 1×10^{-3} mol/L. Linha vermelha: Espectro de emissão do complexo.

(d)



Fonte: Retirada da referência [22].

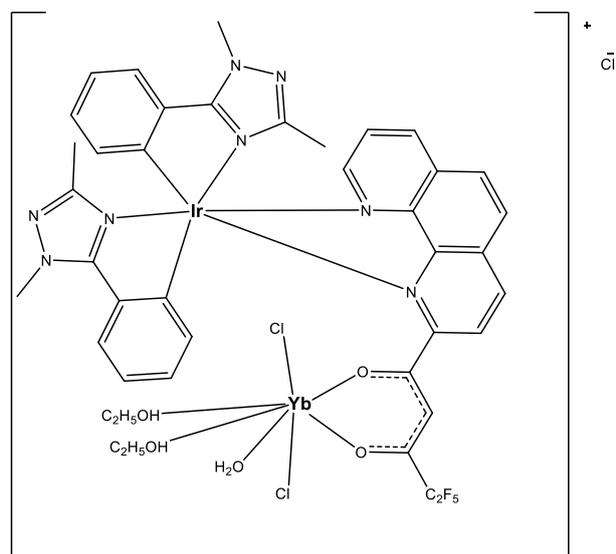
Linha preta: Espectro de excitação do complexo $\text{Eu}(\text{TFAcA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Linha verde: Espectro de excitação do complexo $\text{Eu}(\text{phen5f})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Linha Azul: Espectro de excitação do complexo $(\text{dfppy})_2\text{Ir}(\mu\text{-phen5f})\text{Eu}(\text{TFAcA})_3$. Linha vermelha: Espectro de emissão do complexo $(\text{dfppy})_2\text{Ir}(\mu\text{-phen5f})\text{Eu}(\text{TFAcA})_3$.

Complexos contendo outros íons lantanídeos, tais como Yb, também já foram relatados. O complexo com itérbio, $[(\text{pdt})_2\text{Ir}(\mu\text{-phen5f})\text{YbCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$, Figura 10(a), foi obtido utilizando o ligante 4,4,5,5,5-pentafluoro-1-(1',10'-fenantrolin-2'-il)pentano-1,3-diona como ponte e 1,3-dimetil-5-fenil-1H-[1,2,4]-triazol (pdt) ligado ao centro de irídio. A proporção entre os metais foi 1:1. O complexo de irídio apresentou emissão com máximo em 586 nm, sendo superior ao nível emissor do itérbio. O complexo bimetálico apresentou emissão com máximo em 918 nm, Figura

10(b). A emissão observada foi de baixa intensidade, possivelmente pela presença de apenas um grupo sensibilizador[23].

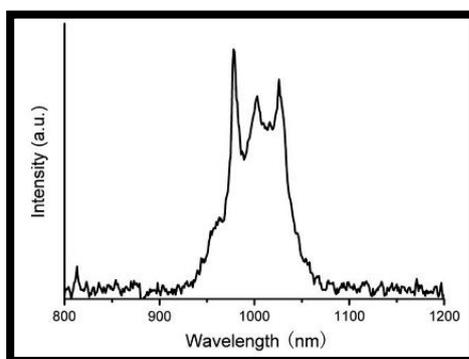
Figura 10: (a) Estrutura do complexo $[(pdt)_2Ir(\mu\text{-phen5f})YbCl_2 \cdot 2CH_3CH_2OH \cdot H_2O]Cl$. (b) Espectro de emissão do complexo $[(pdt)_2Ir(\mu\text{-phen5f})YbCl_2 \cdot 2CH_3CH_2OH \cdot H_2O]Cl$.

(a)



Fonte: Adaptado da referência [23].

(b)



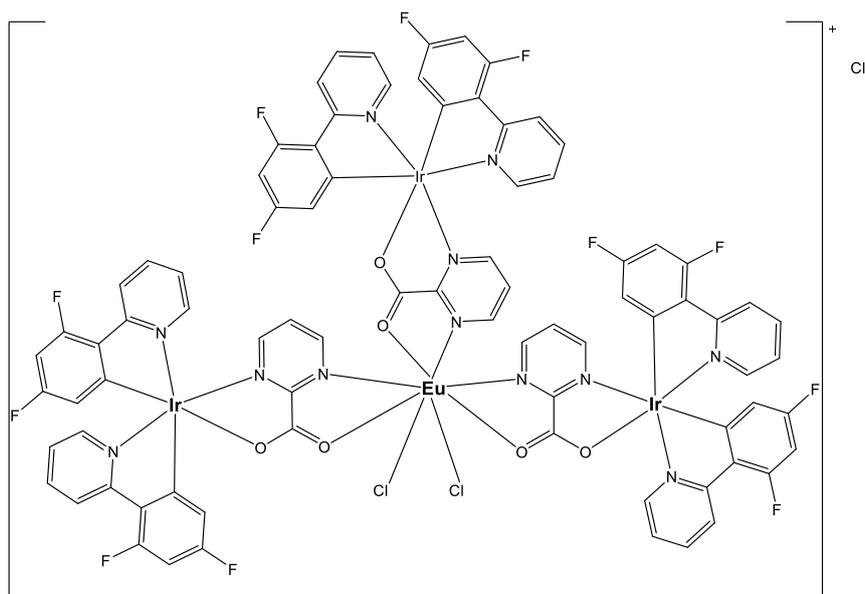
Fonte: Retirada da referência [23].

Em 2011, novos complexos, $\{[(dfppy)_2Ir(1\text{-pmc})]_3EuCl_3\}$ e $\{[(ppy)_2Ir(1\text{-pmc})]_3EuCl_3\}$, foram sintetizados por Lian et al., Figura 11(a) e Figura 12(a), respectivamente, onde dfppy é 2-(4',6'-difluoro-fenil)piridina, ppy é 1-fenil-piridina e pmc é 2-carboxil-pirimidina, sendo o último usado para ligar os centros metálicos. Os ligantes dfppy e ppy diferem pela presença de dois fluoretos no anel fenílico do primeiro ligante. No primeiro complexo houve transferência de energia para o íon

lantânídeo, com emissão deste, Figura 11(b), o que não foi observado para o complexo com fenilpiridina, indicando que a presença de substituintes fluoretos aumenta a energia do nível doador, como observado na Figura 12(b)[8].

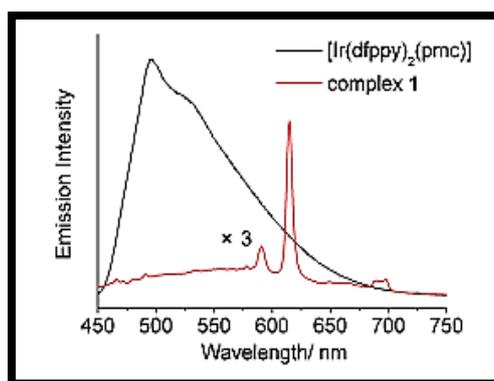
Figura 11: (a) Estrutura do complexo $\{[(dfppy)_2Ir(1-pmc)]_3EuCl_2\}$. (b) Espectros de Emissão dos complexos $\{[(dfppy)_2Ir(1-pmc)]_3\}$ e $\{[(dfppy)_2Ir(1-pmc)]_3EuCl_2\}$.

(a)



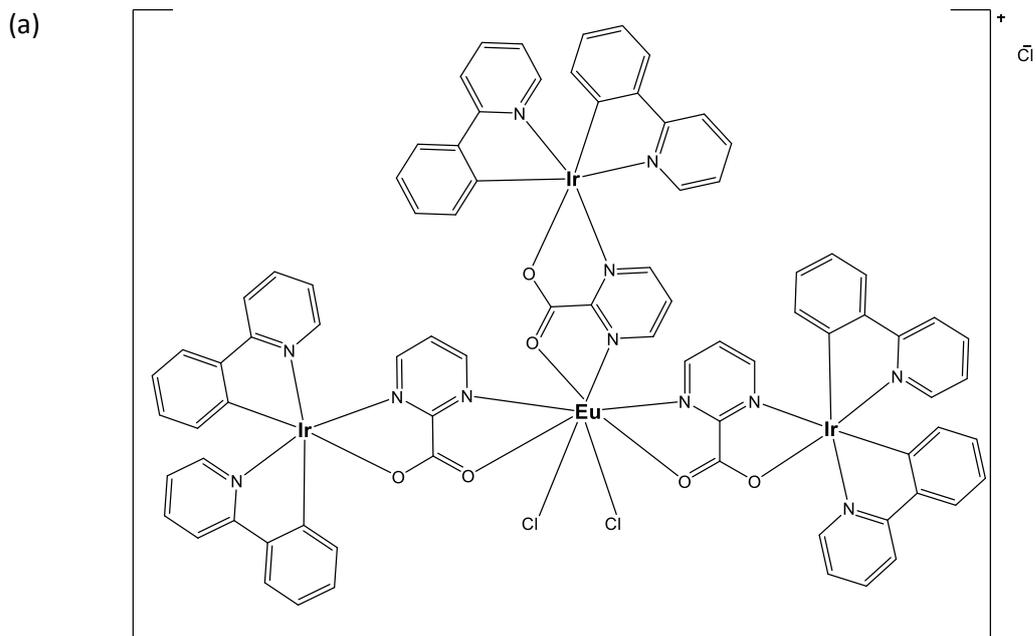
Fonte: Adaptada da referência [8].

(b)



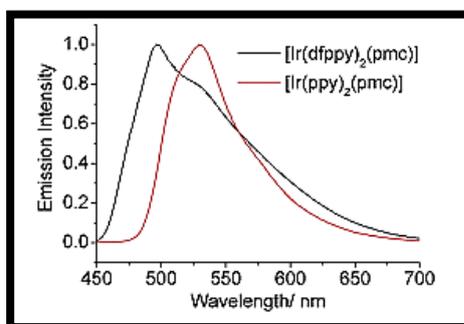
Fonte: Retirada da referência [8].

Figura 12: (a) Estrutura do complexo $\{[(ppy)_2Ir(1-pmc)]_3EuCl_3\}$. (b) Espectros de emissão dos complexos $\{[(dfppy)_2Ir(1-pmc)]_3EuCl_2\}$ e $\{[(ppy)_2Ir(1-pmc)]_3EuCl_2\}$



Fonte: Adaptado da referência [8].

(b)



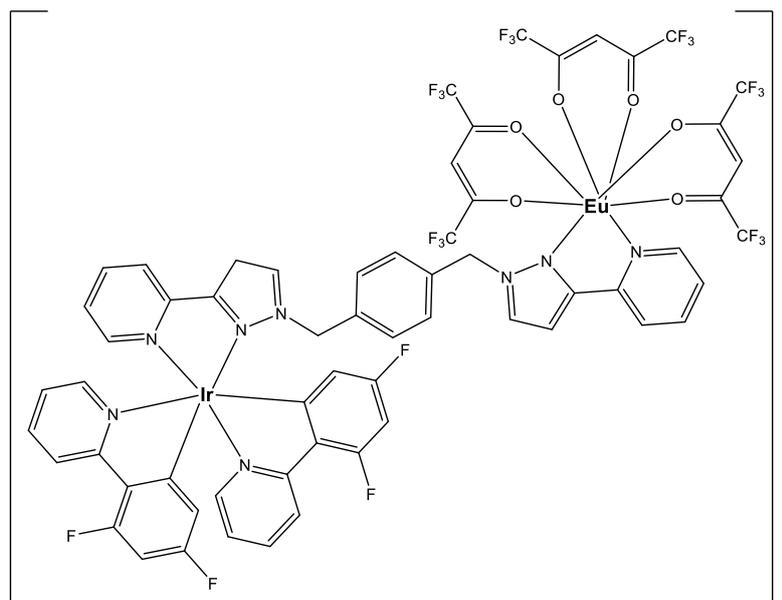
Fonte: Retirada da referência [8].

No trabalho descrito por Sykes et. al.[24] foi desenvolvida uma série de complexos contendo os centros metálicos de irídio e európio ligados por um ligante em ponte que contém dois centros pirazolilpiridínicos, sendo que cada metal estava ligado a um desses sítios, como mostrado na Figura 13(a) e na Figura 14(a). Além do ligante usado como ponte os metais estavam coordenados a outros ligantes para completar a esfera de coordenação. Ao íon irídio estavam ligados ligantes do tipo fenilpiridina e ao íon lantanídeo estavam coordenados ligantes do tipo β -dicetona. Foi observada emissão por parte do lantanídeo indicando a transferência de energia, pois o complexo que

serviria de doador possui alta energia do nível doador, na região do azul. Com uma mistura do complexo final e do precursor de irídio era possível obter emissão branca, pela combinação das emissões azul e vermelha, como pode ser visto nos espectros na Figura 13(b) e Figura 14(b)[24].

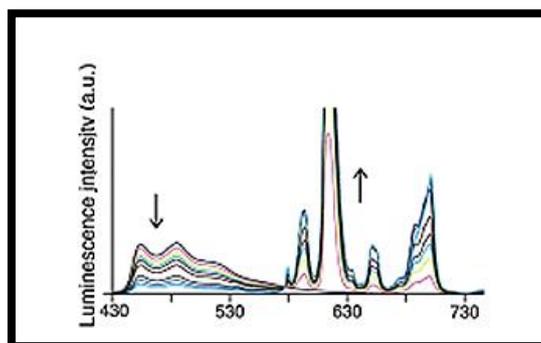
Figura 13: (a) Estrutura do complexo bimetálico com um ligante com grupos fenilpirazol separados por um grupo fenil usado como ponte entre os metais e difluorofenilpiridina coordenado ao irídio. (b) Espectro de emissão do complexo bimetálico formado.

(a)



Fonte: Adaptado da referência [24].

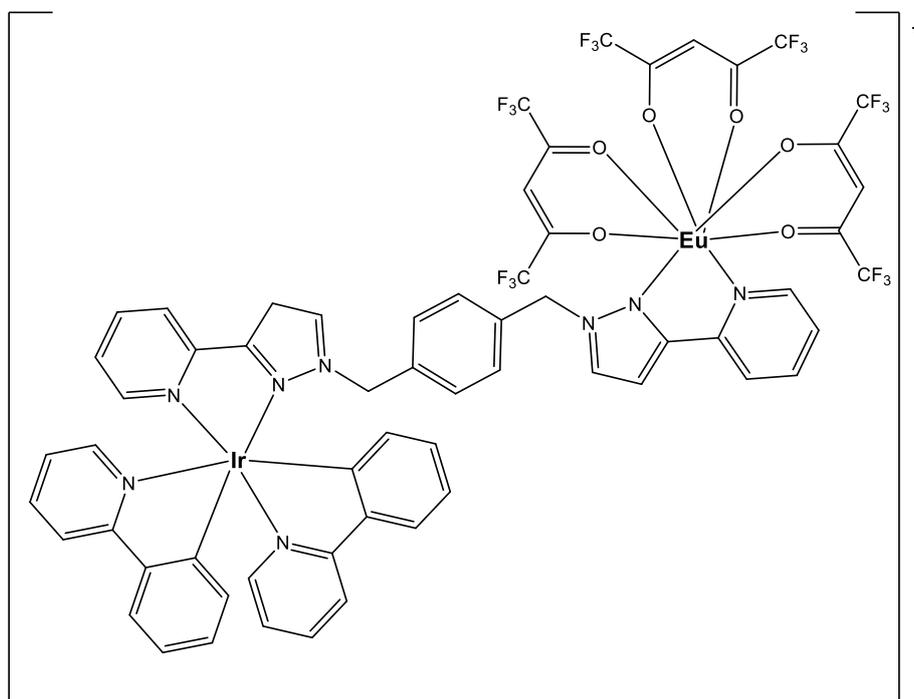
(b)



Fonte: Retirada da referência [24].

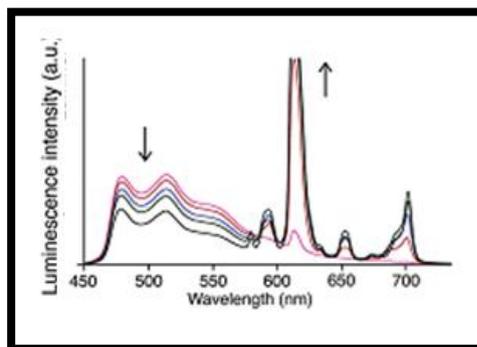
Figura 14: (a) Estrutura do complexo bimetalico com um ligante com grupos fenilpirazol separados por um grupo fenil usado como ponte entre os metais e fenilpiridina coordenado ao irídio. (b) Espectros de emissão do complexo bimetalico formado.

(a)



Fonte: Adaptada da referência [24].

(b)



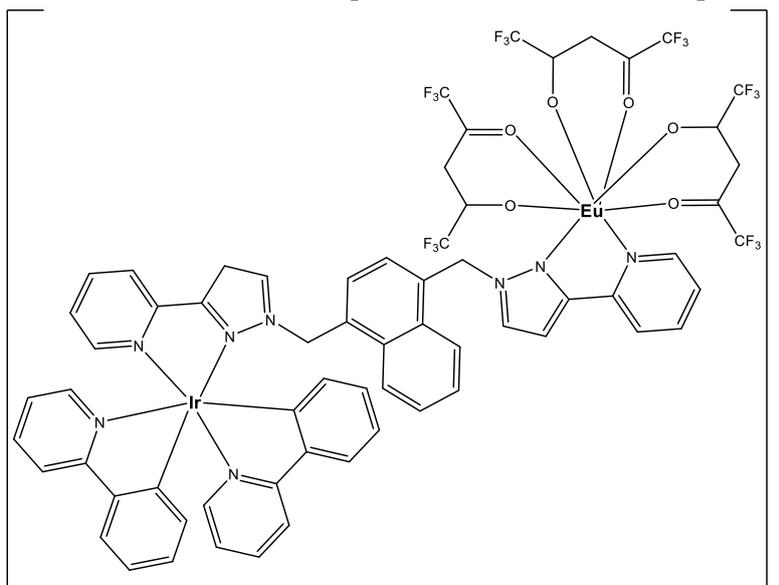
Fonte: Retirada da referência [24].

Os mesmos autores também publicaram um trabalho envolvendo os dois metais, porém, o ligante usado como ponte entre eles continha um grupo naftil entre os grupos pirazolilpiridínico que se ligavam aos metais, indicados na Figura 15(a) e Figura 16(a). Assim como no trabalho anterior, os metais tinham a esfera de coordenação completa com ligantes do tipo fenilpiridina, no caso do irídio, e β -dicetonas, no caso do európio.

Foram analisados os mecanismos de transferência de energia e as emissões dos complexos, sendo que o complexo final apresentou emissão na região do vermelho, indicando uma transferência de energia de forma eficiente, o que pode ser observado na Figura 15(b) e Figura 16(b)[16].

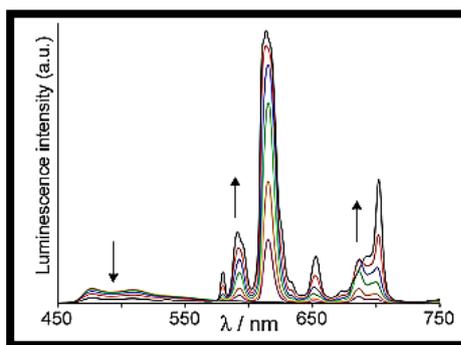
Figura 15: (a) Estrutura do complexo bimetálico com um ligante com grupos fenilpirazol separados por um grupo naftil usado como ponte entre os metais e fenilpirazol coordenado ao irídio. (b) Espectros de emissão do complexo formado.

(a)



Fonte: Adaptado da referência [16].

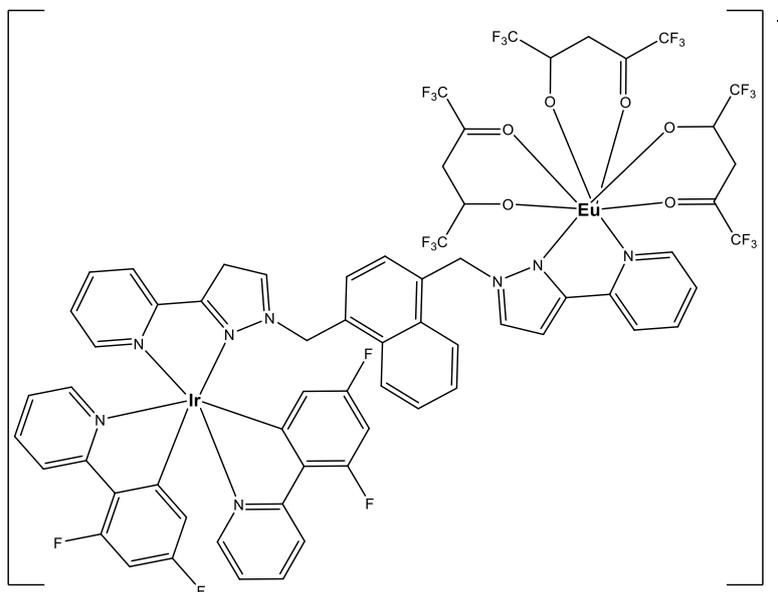
(b)



Fonte: Retirada da referência [16].

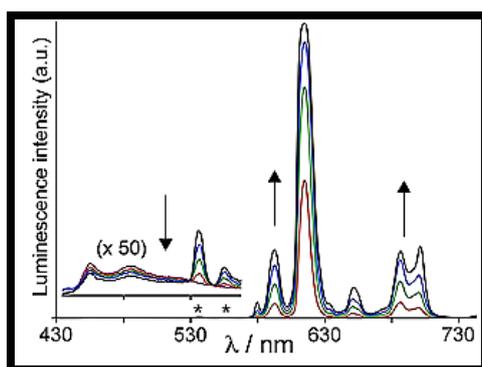
Figura 16: (a) Estrutura do complexo bimetálico com um ligante com grupos fenilpirazol separados por um grupo naftil usado como ponte entre os metais e difluorofenilpirazol coordenado ao irídio. (b) Espectros de emissão do complexo formado.

(a)



Fonte: Adaptada da referência [16].

(b)



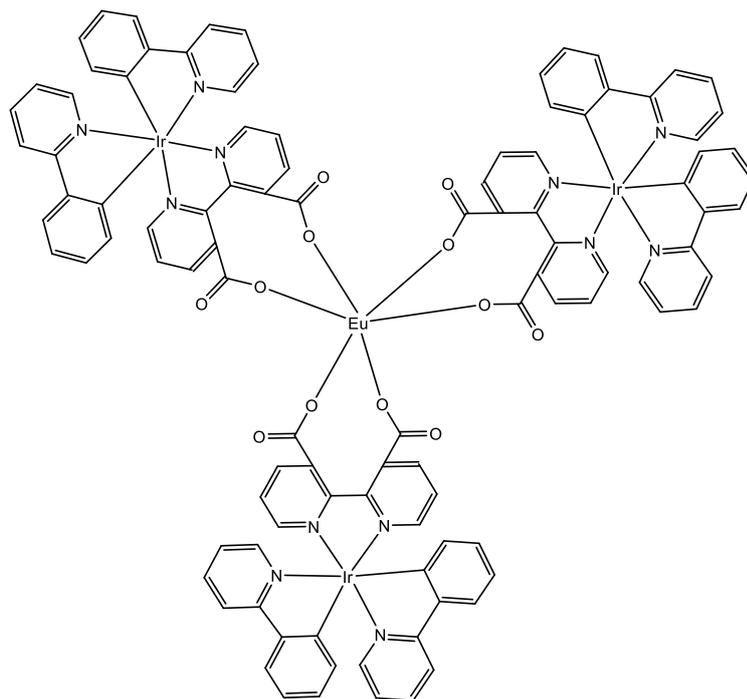
Fonte: Retirada da referência [16].

Em trabalhos realizados em nosso grupo de pesquisa foi obtido um complexo em que európio e irídio estavam ligados por meio de um ligante bipyridina com grupos ácido carboxílicos. Ao íon irídio estavam coordenados à ligantes fenilpiridina,

Figura 17(a). Pelo espectro de emissão é possível observar que o nível doador tem energia próxima a do nível emissor do íon európio, pela banda larga que encobre as bandas características do íon lantanídeo, sendo essas observadas apenas com atraso na detecção da emissão, Figura 17(b) e 17(c)[25].

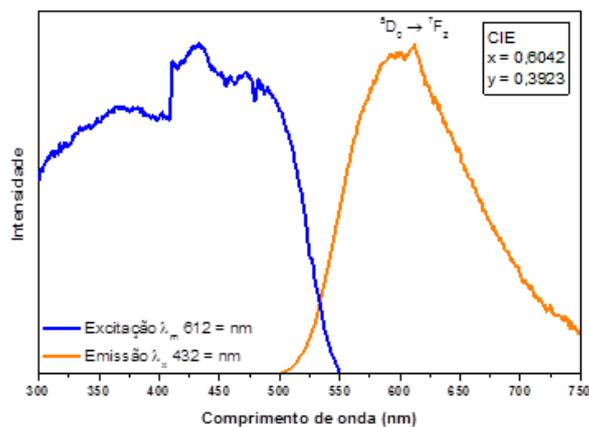
Figura 17: Estrutura do complexo $\{\text{Eu}[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpda})]_3\}$. (b) Espectros de excitação e emissão do complexo $\{\text{Eu}[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpda})]_3\}$.(c) Espectros de emissão com atraso na detecção.

(a)



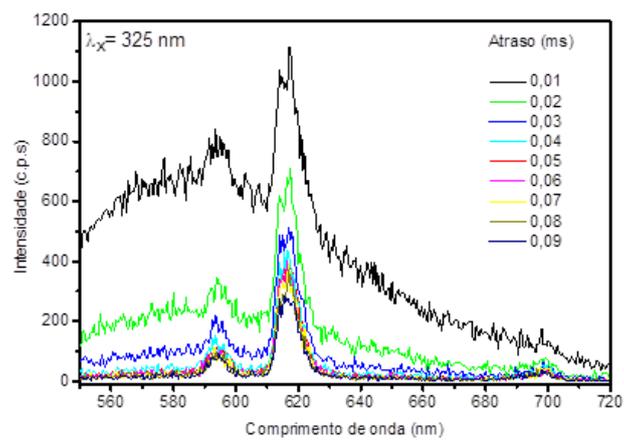
Fonte: Autoria própria.

(b)



Fonte: Autoria própria.

(c)



Fonte: Autoria própria.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais:

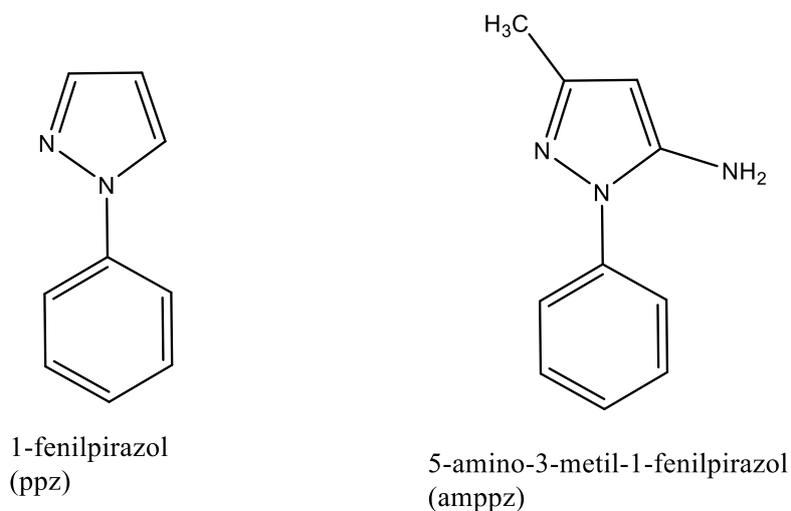
O objetivo do presente trabalho é a síntese de complexos polinucleares bimetalícos envolvendo o íon Ir^{3+} e o íon Eu^{3+} , ligados por um ligante em ponte, a fim de obter um composto que apresente propriedades luminescentes, onde há transferência de energia dos complexos de irídio para o íon lantanídeo com uma alta eficiência, para que seja observada emissão por parte desse cátion.

2.2 Objetivos específicos:

- Síntese do dímero de irídio com o ligante 5-amino-3-metil-1-fenilpirazol, com os íons de irídio ligados em ponte dicloro.
- Síntese do complexo de európio com o ligante 2,2'-bipiridina-3,3'-ácido dicarboxílico.
- Síntese dos complexos heterobimetalícos pela reação do complexo do lantanídeo $\text{Na}[\text{Eu}(\text{bpda})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ com dímeros de irídio com ligantes do tipo fenilpirazol.

Os ligantes do tipo fenilpirazol foram escolhidos devido ao fato de apresentarem níveis de energia superiores que a comumente utilizada 1-fenilpiridina. Foram então sintetizados complexos utilizando a molécula mais simples, 1-fenilpirazol, e um ligante com alguns grupos substituintes, um grupo metila e um grupo amina, 5-amino-3-metil-1-fenilpirazol. Ambas as estruturas estão ilustradas na Figura 18.

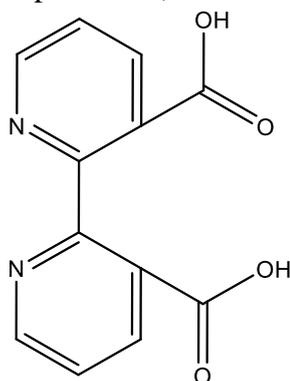
Figura 18: Estruturas dos ligantes 1-fenilpirazol (ppz) e 5-amino-3-metil-1-fenilpirazol (amppz).



Fonte: Autoria própria.

O ligante escolhido como ponte tem como principal característica a possibilidade de dois pontos de coordenação, uma nos oxigênios dos grupos ácidos carboxílicos e o outro ponto no lado oposto, nos nitrogênios dos anéis piridínicos, como ilustrado na Figura 19.

Figura 19: Estrutura do ligante 2,2'-bipiridina-3,3'-ácido dicarboxílico (bpda).



2,2'-bipiridina-3,3'-ácido dicarboxílico
(bpda)

Fonte: Autoria própria.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes

Tabela 2: Reagentes utilizados.

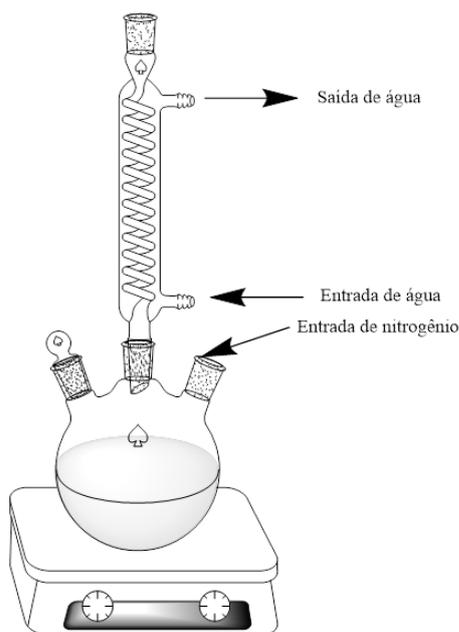
Nome	Fórmula Molecular	Marca	Massa / g.mol ⁻¹	Densidade / g. mL ⁻¹	Pureza
Cloreto irídio hidratado	IrCl ₃ . 6H ₂ O	Acros	297,87	-	99,9%
Óxido de európio	Eu ₂ O ₃	Sigma-Aldrich	351,93	-	99,9%
Ácido clorídrico	HCl	Sigma-Aldrich	36,46	1,19	37% (m/V)
2,2'-bipiridina-3,3'-ácido dicarboxílico	C ₁₂ H ₈ N ₂ O ₄	Sigma-Aldrich	244,05	-	97%
5-amino-3-metil-1-fenilpirazol	C ₁₀ H ₁₁ N ₃	Sigma-Aldrich	173,22	-	97%
Metóxido de potássio	KCH ₃ O	Sigma-Aldrich	70,13	-	95%
Carbonato de potássio	K ₂ CO ₃	Cinética	138,20	-	99%
2-etoxietanol	C ₄ H ₁₀ O ₂	Aldrich	90,12	0,931	99%
Diclorometano	CH ₂ Cl ₂	Synth	83,95	1,33	P.A.
Etanol	CH ₃ CH ₂ OH	Synth	46,07	0,789	99,5%

Fonte: Autoria própria.

3.2 Síntese do dímero de irídio [Ir(amppz)₂(μ-Cl)]₂

Dissolveu-se 0,3650 g ($2,107 \times 10^{-3}$ mol) do ligante 5-amino-3-metil-1-fenilpirazol em 45 mL de 2-etoxietanol e foi adicionado a um balão de três bocas. Adicionou-se 1,6307 g ($1,179 \times 10^{-2}$ mol) de carbonato de potássio e o sistema foi mantido em agitação. Adicionou-se por último 0,2502 g ($8,400 \times 10^{-4}$ mol) do cloreto de irídio, dissolvido em 15 mL de água. A reação foi mantida em atmosfera de nitrogênio, com o uso da linha de *Schlenk*, por 16 horas de refluxo sob agitação e aquecimento em banho de óleo a uma temperatura de 110 °C. No balão de três bocas, a uma das entradas laterais estava ligada a saída do gás, na entrada central o condensador, e a outra foi vedada com um septo, Figura 20.

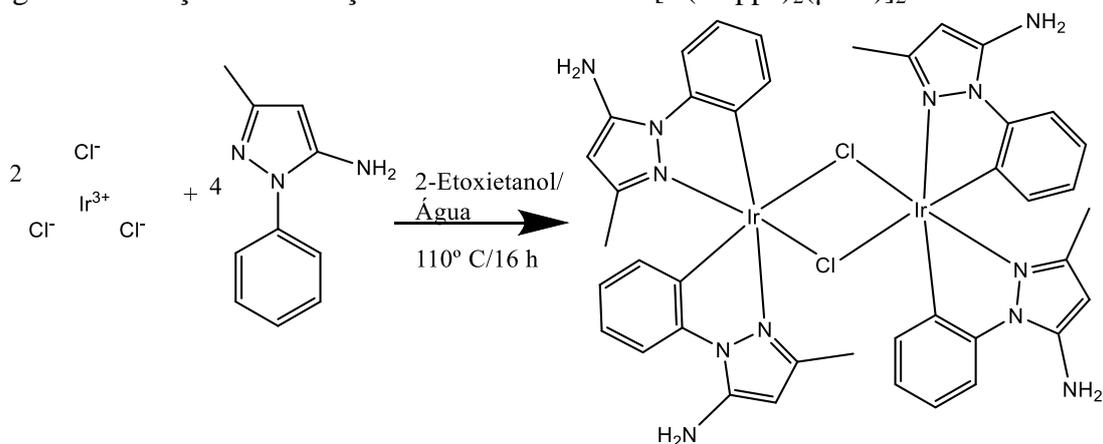
Figura 20: Sistema de refluxo utilizado para síntese.



Fonte: Autoria própria.

Após 16 horas, o aquecimento foi desligado e o sistema foi deixado resfriando até a temperatura ambiente e, posteriormente, em banho de gelo. Filtrou-se a solução resultante e o precipitado foi lavado com água e etanol. O precipitado presente no sobrenadante após a filtração foi centrifugado, lavado com água e etanol e seco em dessecador. Obteve-se um precipitado de coloração preta[26]–[28]. O rendimento da reação foi de 87,75%. A Figura 21 mostra uma representação dessa reação.

Figura 21: Reação de formação do dímero de irídio $[\text{Ir}(\text{amppz})_2(\mu\text{-Cl})_2]$.

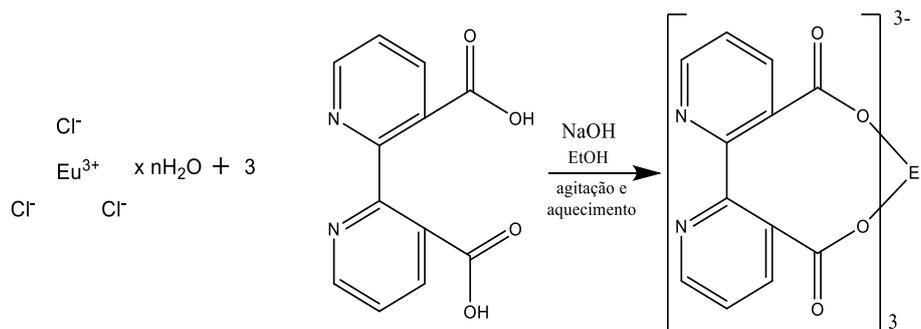


Fonte: Autoria própria.

3.3 Síntese do complexo de európio $\text{Na}_3[\text{Eu}(\text{bpda})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$

Uma massa de 0,2646 g ($1,084 \times 10^{-3}$ mol) de H_2bpda foi dissolvida em 20 mL de etanol; a dissolução ocorreu lentamente sob aquecimento, em seguida foi adicionado um volume de 11,73 mL de EuCl_3 $0,02890 \text{ mol.L}^{-1}$ ($3,390 \times 10^{-4}$ mol), em seguida com uma solução de hidróxido de sódio, aumentou-se o pH do meio reacional até o valor 7, o qual foi verificado com uma fita de pH, onde ocorreu então a formação e precipitação do complexo. O sistema foi mantido em agitação e aquecimento até redução à metade do volume inicial. O sólido formado foi filtrado e lavado resultando em um pó de coloração branca. A reação está representada na Figura 22.

Figura 22: Síntese do complexo de európio com o ligante 2,2'-bipiridina-3,3'-ácido dicarboxílico.



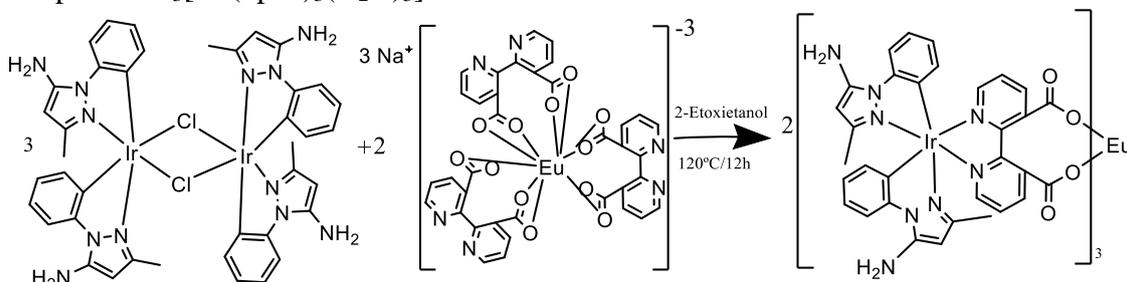
Fonte: Autoria própria.

3.4 Síntese do complexo bimetalico $\{\text{Eu}[\text{Ir}(\text{amppz})_2(\text{bpda})]_3\}$

Dissolveu-se 0,0237 g ($2,071 \times 10^{-5}$ mol) do dímero de irídio com o ligante 5-amino-3-metil-1-fenilpirazol, $[\text{Ir}(\text{amppz})_2(\mu\text{-Cl})_2]$, em 20 mL de 2-etoxietanol, sendo adicionado a um balão de três bocas. Adicionou-se 0,0134 g ($1,391 \times 10^{-5}$ mol) do complexo de európio com o ligante 2,2'-bipiridina-3,3'-ácido dicarboxílico, $\text{Na}_3[\text{Eu}(\text{bpda})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, com o uso de 20 mL do solvente, 2-etoxietanol, para garantir a total transferência para o meio reacional. A proporção era 3 equivalentes do dímero de irídio para 2 equivalentes do complexo de európio. O sistema, Figura 20, foi mantido em agitação e refluxo a 120°C , sob atmosfera de nitrogênio por 12 horas. Após esse tempo a solução foi resfriada à temperatura ambiente e mantida em repouso. Dobrou-se o volume com adição de água destilada e a solução foi mantida em repouso. O precipitado formado foi centrifugado e lavado com porções de água destilada. Obteve-se

um precipitado marrom, que foi posto em dessecador para secagem. O rendimento da síntese foi de 83,58%. A Figura 23 ilustra essa reação.

Figura 23: Síntese do complexo bimetalico a partir do dímero $[\text{Ir}(\text{amppz})_2(\mu\text{-Cl})_2]$ e do complexo $\text{Na}_3[\text{Eu}(\text{bpda})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$.

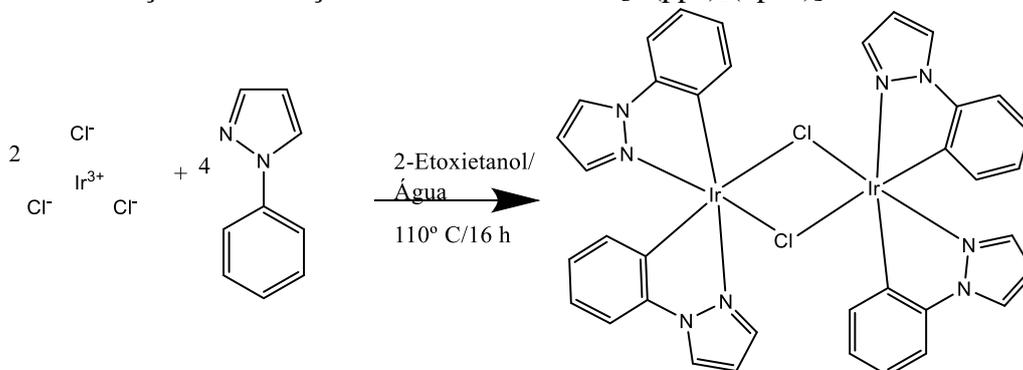


Fonte: Autoria própria.

3.5 Síntese do dímero de irídio $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\mu\text{-Cl})_2]$

Dissolveu-se o ligante, 1-fenilpirazol em 2-etoxietanol em um balão reacional. Adicionou-se carbonato de potássio como base e por último o cloreto de irídio, em água. A reação foi mantida em atmosfera de nitrogênio, por 16 horas de refluxo sob agitação e aquecimento a uma temperatura de 110 °C. Após 16 horas, o aquecimento foi desligado e o sistema foi deixado resfriando até a temperatura ambiente e, posteriormente, em banho de gelo. Filtrou-se a solução resultante e o precipitado foi lavado com água e etanol. Obteve-se um precipitado de coloração amarela [26]–[28]. Na Figura 24 tem-se uma representação dessa reação.

Figura 24: Reação de formação do dímero de irídio $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})]$.

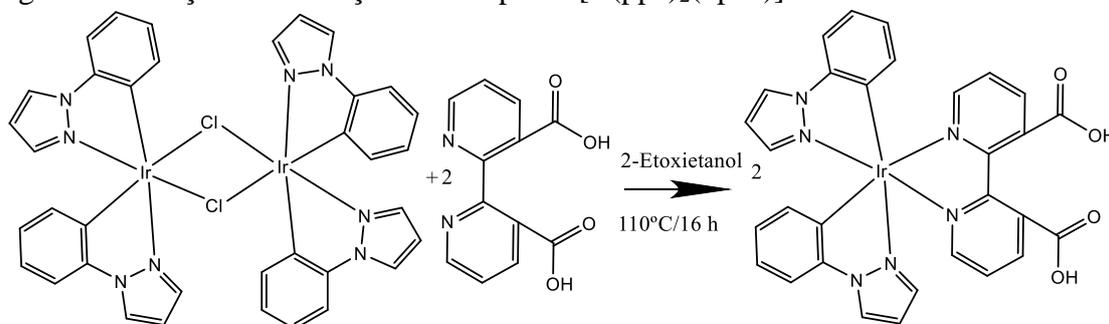


Fonte: Autoria própria.

3.6 Síntese do complexo [Ir(ppz)₂(bpda)]

Um sistema com condensador e balão de três bocas, Figura 20, foi montado e adicionou-se 25 mL do solvente, 2-etoxietanol, e borbulhou-se nitrogênio por alguns minutos, a fim de eliminar o oxigênio do solvente. Adicionou-se 0,0703 g ($6,838 \times 10^{-5}$ mol) do dímero [Ir(ppz)₂(μ-Cl)]₂, a parede do balão foi lavada com o solvente presente no seu interior, adicionou-se 0,0962 g ($6,961 \times 10^{-4}$ mol) de carbonato de potássio e 0,0353 g ($1,446 \times 10^{-4}$ mol) do ligante 2,2'-bipiridino-3,3'-ácido dicarboxílico. Lavou-se a boca do balão onde foram adicionados os reagentes com o solvente do próprio balão e esta foi fechada com um septo de borracha. O sistema foi mantido sob agitação e aquecimento em banho de areia a uma temperatura entre 110°C a 120°C. A solução inicialmente era amarelada, após algum tempo de reação a coloração ficou alaranjada. Com o tempo a solução ficou novamente amarelada. Após 24 h, o aquecimento foi desligado e deixou-se resfriar até a temperatura ambiente. Dobrou-se o volume com água e a solução foi transferida para um balão de fundo redondo e rota-evaporada. O precipitado obtido foi extraído com etanol e recristalizado em um béquer pelo seu aquecimento e resfriamento, mantendo em repouso em dessecador. Foi observada a formação de cristais amarelos. O etanol foi evaporado, porém, os cristais não estavam totalmente secos, assim o produto foi raspado com auxílio de uma espátula, formando uma espécie de massa, indicando que ainda havia solvente. O béquer foi colocado em estufa a 80°C por 2 horas, onde foi observada a formação de uma massa amarela. Como o material era higroscópico a massa obtida foi maior que o esperado. A reação é mostrada na Figura 25.

Figura 25: Reação de formação do complexo [Ir(ppz)₂(bpda)].

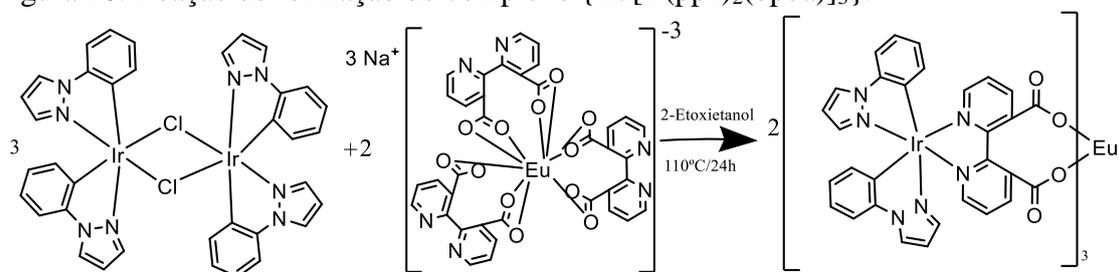


Fonte: Autoria própria.

3.7 Síntese do complexo $\{Eu[Ir(ppz)_2(\mu-bpda)]_3\}$

Adicionou-se 20 mL de 2-etoxietanol a um balão de três bocas e borbulhou-se nitrogênio por 5 minutos. Uma das bocas laterais do balão estava com a saída do nitrogênio, a boca central estava com o condensador e a outra boca foi usada para adição dos reagentes, e posteriormente fechou-se com um septo de borracha, ilustrado na Figura 20. Adicionou-se 0,0531 g ($5,165 \times 10^{-5}$ mol) do dímero $[Ir(ppz)_2(\mu-Cl)]_2$, lavou-se a boca do balão para que todo o complexo estivesse no centro do mesmo. Adicionou-se, em seguida, 0,0237 g ($1,715 \times 10^{-4}$ mol) de carbonato de potássio e, por fim, 0,0313 g ($3,293 \times 10^{-5}$ mol) do complexo de európio. Lavou-se a boca do balão para que todo o material fosse transferido para a solução. A solução foi mantida sob agitação por 24 horas a $110^\circ C$. Após esse tempo o sistema foi resfriado à temperatura ambiente e adicionou-se 20 mL de água. Foi observada a formação de um precipitado laranja, que foi centrifugado e lavado por três vezes com etanol e, posteriormente, posto em dessecador para secagem. O rendimento da reação foi inicialmente de 5%, porém ainda havia complexo dissolvido na solução. A reação é mostrada na Figura 26.

Figura 26: Reação de formação do complexo $\{Eu[Ir(ppz)_2(bpda)]_3\}$.



Fonte: Autoria própria.

3.8 CARACTERIZAÇÕES

As técnicas de caracterização das amostras obtidas foram:

- **Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho:** As medidas de Espectroscopia Vibracional de Absorção na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas utilizando um espectrofotômetro da

marca Shimadzu modelo IRAffinity-1, equipado com suporte para pastilhas de KBr e célula com janela de KBr para medidas de amostras líquidas, sendo as medidas feitas no intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} . Este equipamento encontra-se no Laboratório Didático do Departamento de Química e Bioquímica da FCT – UNESP – Presidente Prudente.

- **Espectroscopia de Fotoluminescência:** As medidas de espectroscopia de fotoluminescência (EFL) foram realizadas em solução de diclorometano, utilizando cubetas de quartzo de 1 cm de caminho óptico, no Espectrofotômetro PerkinElmer, modelo LS-55, equipado com lâmpada de Xenônio pulsante para análise de Fluorescência e de Fosforescência de 9,9 Watts de potência com excitação no intervalo de 200 a 800 nm e emissão no intervalo de 200 a 900 nm com comando de ordem zero selecionável e também uma fotomultiplicadora R928 PMT disponível para toda a escala e sincronidade de varredura com comprimento de onda constante. Os espectros de excitação são corrigidos automaticamente, com dispersão de excitação variável de 2,5 nm até 15 nm e dispersão da emissão de 2,5 nm até 20 nm em 0,1 de incremento. As velocidades da varredura podem ser selecionadas em incrementos de 1 nm e velocidades de varredura de 10 a 1500 nm/minuto. Está também equipado com uma roda de filtros controlada por software no monocromador de emissão, com filtros de interrupção em 290 nm, 350 nm, 390 nm, 430 nm e 515 nm, um atenuador de 1% T e um modo de feixe desobstruído. Este equipamento encontra-se no Laboratório de Luminescência em Materiais e Sensores (LLuMeS) no Departamento de Química e Bioquímica da FCT-Unesp, sob responsabilidade da Profa. Dra. Ana Maria Pires e do Prof. Dr. Sergio Antonio Marques de Lima.

Espectros de excitação e de emissão a temperatura ambiente, assim como as medidas de tempo de vida do estado excitado foram obtidos utilizando o Espectrofluorímetro Horiba Jobin Yvon modelo Fluorolog FL3-221, equipado com lâmpada de arco de xenônio(250-2500 nm) 450 W CW livre de ozônio com feixe contínuo ou pulsado (flash). Monocromadores Czerny-Turner com grades planas para foco otimizado em todos comprimentos de onda para mínima dispersão de luz. Grade de excitação 1200 sulcos/mm blazed em 330 nm, grade de emissão 1200 sulcos/mm blazed em 500 nm. Precisão do comprimento de onda ± 0.5 nm. Tempo de integração entre 1 ms e 160 s. Fotomultiplicadora R928P, faixa espectral de 200 nm – 870 nm. Equipado com esfera de integração Quanta Phi F3029, da marca Horiba Jobin Yvon, conectada ao espectrofluorímetro com uso de fibras ópticas, com suporte para amostra sólida com 1

cm de diâmetro e suporte para cubetas de 4 mL e 1 cm de caminho óptico. Para a realização das medidas em solução foram utilizadas cubetas de quartzo com 1 cm de caminho óptico com 4 faces polidas. Para medidas das amostras sólidas foram utilizadas cubetas de quartzo com 4 mm de largura interna e suporte para sólido com lamínula de quartzo. Este equipamento encontra-se no Laboratório de Espectroscopia de Materiais Funcionais (LEMAF) no Instituto de Física-USP, sob responsabilidade da Profa. Dra. Andrea Simone Stucchi de Camargo Alvarez Bernardez.

Os espectros de emissão com atraso na detecção à temperatura ambiente foram obtidos em um espectrofluorímetro da marca Horiba Jobin Yvon Fluorolog-3 sob responsabilidade do Prof. Dr. Eduardo José Nassar (UNIFRAN), com uma lâmpada de Xe contínua (450 W) para excitação, monocromador duplo tanto na excitação como emissão e um fotomultiplicador R 928 Hamatsu. A emissão foi coletada em 90° a partir do feixe de excitação. A banda de passagem foi de 0,5 nm, o tempo de integração utilizado foi de 0,5 ms. Foram empregados filtros de emissão G1229 (transmitância 100% para $\lambda > 500$ nm). As curvas de decaimento foram medidas utilizando-se um acessório *phosphorimeter* equipado com uma lâmpada de Xe (5 J / Pulse).

- **Espectroscopia Eletrônica de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível:** 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 a obtenção dos espectros, as amostras foram dissolvidas em diclorometano e as medidas foram realizadas utilizando cubetas de quartzo com 1 cm de caminho óptico, usando o solvente sem o analito na cubeta de referência. Este equipamento encontra-se no Laboratório Didático do Departamento de Química e Bioquímica da FCT – UNESP – Presidente Prudente.

- **Medidas de Condutividade:** Para realização desta técnica foi utilizado o medidor de condutividade de bancada da TECNOPON mCA-150P, utilizando solução padrão de calibração de $146 \mu\text{S}/\text{cm}$, com célula com constante $K=1$. As medidas foram realizadas em soluções aquosas $0,001 \text{ mol/L}$ para as soluções utilizadas como padrão e para os complexos. Este equipamento encontra-se no Laboratório Didático do Departamento de Química e Bioquímica da FCT – UNESP – Presidente Prudente.

- **Análise Térmica:** Pelas técnicas Termo Analíticas do equipamento, tais como TG, DTA e DSC, foi acompanhado todas as mudanças térmicas das reações químicas e físicas que aconteceram com as amostras quando estas foram expostas a variação de temperatura. O equipamento está disponível no Departamento de Física da FCT-UNESP, campus de Presidente Prudente, no Laboratório de Tecnologia de borracha e aplicações (LTBA) coordenado pelo Prof. Dr. Aldo Eloiso Job.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

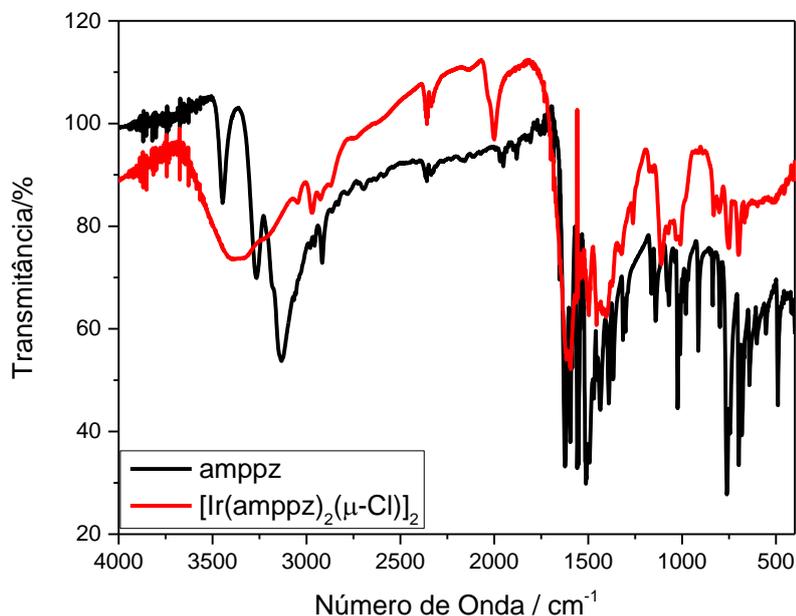
4.1 Dímero [Ir(amppz)(μ -Cl)]₂

Complexos heteroléticos de irídio são preparados em duas etapas, onde a primeira é a obtenção de um dímero e posteriormente a síntese com um outro ligante. Assim, preparou-se o dímero com o ligante 5-amino-3-metil-1-fenilpirazol para que posteriormente fosse coordenado o ligante usado como ponte entre os metais, 2,2'-bipiridina-3,3'-ácido dicarboxílico.

4.1.1 Espectroscopia Vibracional de Absorção na região do Infravermelho

A técnica de Espectroscopia Vibracional de Absorção na região do Infravermelho foi utilizada com o objetivo de visualizar possíveis alterações na estrutura do ligante coordenado ao metal, quando comparado ao ligante livre. O espectro do dímero, mostrado na Figura 27, apresenta algumas alterações em relação ao espectro do ligante, principalmente nas vibrações dos anéis. Devido à elevada massa do átomo de irídio, não são observadas vibrações referentes à ligação do metal com os átomos do ligante. Na Tabela 3 são apresentadas as vibrações e suas atribuições.

Figura 27: Espectros vibracionais na região do Infravermelho do ligante 5-amino-3-metil-1-fenilpirazol e do dímero $[\text{Ir}(\text{amppz})_2(\mu\text{-Cl})]_2$.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 3: Atribuições para as bandas dos espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho do ligante 5-amino-3-metil-1-fenilpirazol e do dímero $[\text{Ir}(\text{amppz})_2(\mu\text{-Cl})]_2$

Atribuição	Número de Onda / cm^{-1}	
	5-amino-3-metil-1-fenilpirazol	$[\text{Ir}(\text{amppz})_2(\mu\text{-Cl})]_2$
Estiramento N-H assimétrico	3446	3401
Estiramento N-H simétrico	3265	3234
Estiramento C-H	3132	-
Estiramento C-H(fenil)	3067	3047
Estiramento C-H(metila, pirazol)	2980	2970
Estiramento C-H(metila, pirazol)	2916	2925
Estiramento C-H(metila)	2865	2872
Estiramento C-H(metila)	2832	2873
Estiramento C=N	1623	1615
Estiramento C=C	1595	1595
Estiramento C=C	1558	1566
Estiramento C=C, estiramento C=N, deformação C-H, estiramento C-NH ₂	1493	1496
Estiramento C-C, deformação assimétrica CH ₃	1454	1455
Estiramento C-C	1390	1405
Estiramento C-C, deformação simétrica CH ₃	1367	1373
Estiramento C-N, deformação CH, estiramento C-C, estiramento C-NH ₂	1315	1338
Estiramento C-N(anel)	1302	1323

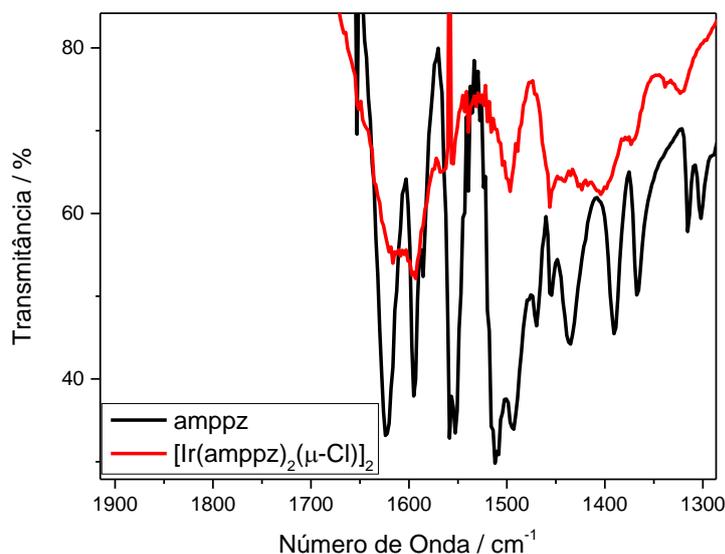
Deformação angular no plano de C-H	1141	1158
Deformação angular no plano de C-H(metila)	1070	1075
Deformação angular no plano de C-H(metila)	1037	1031
Deformação angular no plano de C-H(metila)	1023	1008
Deformação angular no plano de C-H(metila)	1010	1007
Deformação fora do plano de C-H(CH ₃)	980	983
Deformação fora do plano de C-H	837	831
Deformação fora do plano de C-H	798	801
Deformação fora do plano de C-H(metila), <i>wagging</i> NH ₂ , deformação C-NH ₂	761	751
Deformação fora do plano de CCC, deformação fora do plano CH	698	699
Deformação fora do plano de CCC	682	661
Deformação C-C no plano, deformação fora do plano C-N	642	661
Deformação C-C fora do plano	601	599
Deformação N-N no plano	553	510
Deformação CNN no plano	489	455

Fonte: Baseado nas referências[29]–[31].

Na região acima de 3000 cm⁻¹ o espectro do ligante apresenta bandas finas, referentes ao grupo NH₂, enquanto que para o complexo há uma banda larga nessa região. Uma explicação para isso é a provável presença de H₂O do processo de síntese ou do momento da medida, encobrindo a banda do grupo citado acima.

Abaixo da região de 1700 cm⁻¹, região das vibrações dos anéis, ocorrem diversos deslocamentos, incluindo os grupos substituintes dos anéis. Aparecem mudanças nas vibrações referentes às ligações C=C, C-C, C=N e C-N. Destacando-se a banda em 1623 cm⁻¹, referente ao estiramento C=N, que se desloca para 1615 cm⁻¹ no espectro do complexo, pois devido à presença do metal, ocorre uma diminuição da força da ligação, uma vez que o nitrogênio se coordena ao metal, e a massa deste leva à diminuição da frequência da vibração no anel, o que pode ser melhor observado na ampliação do espectro, Figura 28.

Figura 28: Ampliação dos espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho na região de 1900 a 1300 cm^{-1} .



Fonte: Autoria própria.

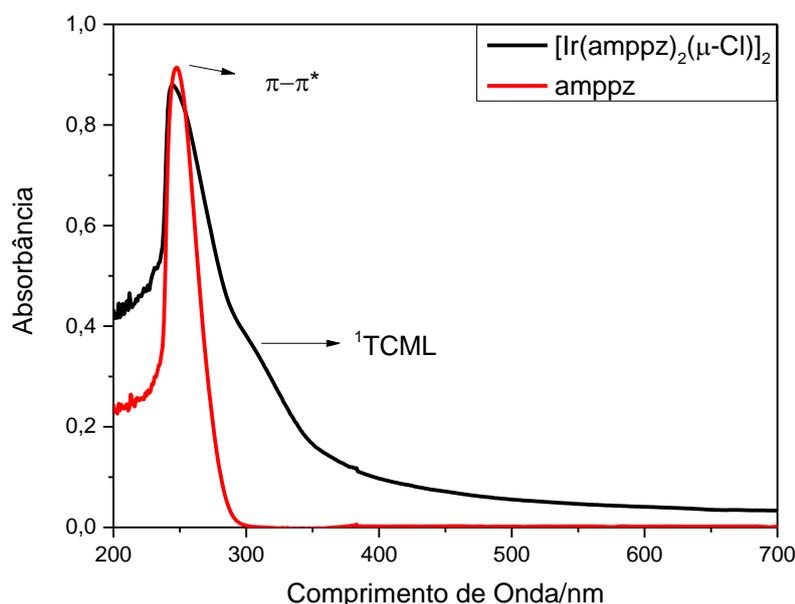
A banda em 1315 cm^{-1} no espectro do ligante, atribuída ao estiramento C-N, deformação C-H, estiramento C-C e estiramento C-NH₂, é deslocada para maior número de onda no complexo passando para 1338 cm^{-1} no espectro do dímero, pois as vibrações atribuídas são relativas aos anéis podendo sofrer modificações. A banda referente ao estiramento C=C desloca-se de 1558 cm^{-1} no espectro do ligante para 1566 cm^{-1} no espectro do complexo, assim como a banda do estiramento C-C em 1390 cm^{-1} no ligante é agora observada em 1405 cm^{-1} no complexo.

As bandas referentes às deformações no plano das ligações N-N e C-N-N também sofrem alterações, deslocando-se para número de onda menor nos espectros dos complexos. No caso da ligação N-N, desloca-se de 533 cm^{-1} no espectro do ligante para 510 cm^{-1} no espectro do complexo e as ligações C-N-N em 489 cm^{-1} no espectro do ligante para 455 cm^{-1} no espectro do complexo. O deslocamento para uma região de menor número de onda se dá pela elevada massa do metal coordenado ao nitrogênio, diminuindo as frequências das vibrações dessas ligações[29]–[31].

4.1.2 Espectroscopia Eletrônica de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível

A seguir são apresentados os espectros eletrônicos de absorção na região do ultravioleta-visível do dímero, Figura 29. Essa técnica foi utilizada para verificar se ocorrem modificações nas bandas de absorções.

Figura 29: Espectros Eletrônicos de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível do ligante 5-amino-3-metil-1-fenilpirazol e do dímero $[\text{Ir}(\text{amppz})_2(\mu\text{-Cl})_2]$, ambos em solução de diclorometano.



Fonte: Autoria própria.

Pela análise comparativa dos espectros da Figura 29 é possível observar um pequeno deslocamento do máximo da banda referente à transição $\pi\text{-}\pi^*$, passando de 246 nm no ligante para 241 nm no dímero. Essa transição ocorre nos anéis fenilpirazólicos, sendo que dois tipos de ligação são possíveis: C=N do anel pirazólico e C=C do anel fenílico ou do anel pirazólico. Como a ligação com o metal ocorre tanto com o nitrogênio do anel pirazólico, quanto do carbono do anel fenílico, as duas transições podem sofrer alterações devido à coordenação ao metal. Há maior probabilidade que a transição ocorra nas ligações C=C, uma vez que a diferença de energia entre os átomos de carbono é menor que a diferença entre um átomo de carbono

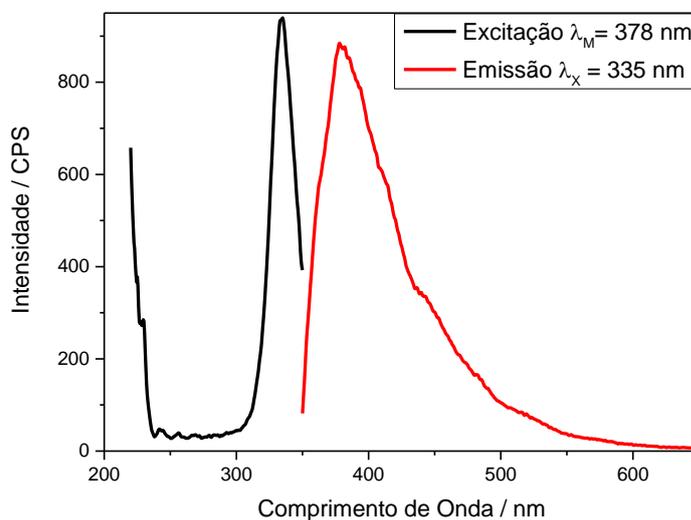
e um de nitrogênio, o que pode gerar orbitais moleculares com a transição $\pi-\pi^*$ de menor energia para a ligação C=C. Essa atribuição está de acordo com estudos realizados por Carthigayan et. al.[29].

Foi observado também o aparecimento de uma banda (ombro) na região de 310 nm, apenas no espectro do dímero que pode ser atribuída ao estado singlete da transferência de carga metal ligante ($^1\text{TCML}$), sendo um indício de que ocorreu a coordenação ao metal[29], [32], [33].

4.1.3 Espectroscopia de Fotoluminescência

O ligante livre apresenta uma banda de emissão próxima à região do violeta, com comprimento de onda máximo em 378 nm quando excitado em 335 nm, Figura 30. Na literatura é reportado que a emissão do estado tripleto do 1-fenilpirazol ocorre em 380 nm[34].

Figura 30: Espectros de excitação e de emissão do ligante 5-amino-3-metil-1-fenilpirazol. Medidas realizadas na amostra sólida. As dispersões das fendas de excitação e emissão foram mantidas em 5,0 nm em ambos espectros com filtros de 290 nm e 350 nm para a excitação e emissão, respectivamente.

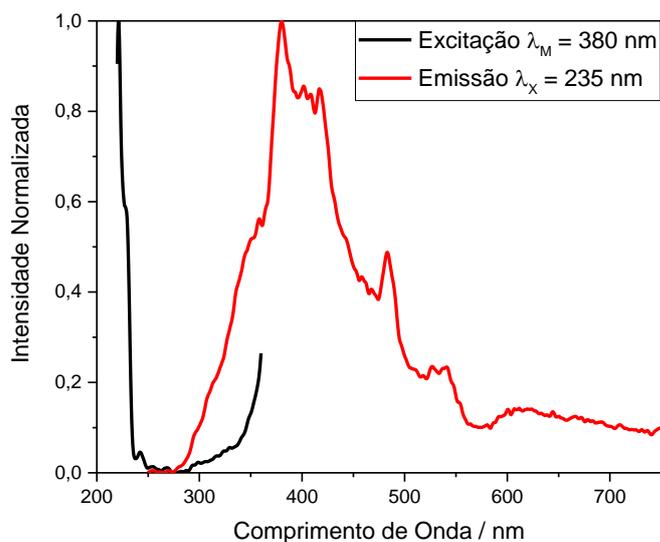


Fonte: Autoria própria.

O espectro do dímero, Figura 31, assim como do ligante, Figura 30, apresenta uma banda de emissão com o máximo em 380 nm, região esta de alta energia, próxima ao violeta. Neste caso, a excitação do dímero foi na banda na região abaixo de 235 nm.

Esse máximo de emissão em uma região de alta energia é um indício de que complexos com esse ligante podem apresentar um nível de energia que pode sensibilizar um íon lantanídeo de forma eficiente, sem que haja retro transferência, sendo importante para a posterior emissão por parte do íon metálico.

Figura 31: Espectros de excitação e de emissão do dímero $[\text{Ir}(\text{amppz})_2(\mu\text{-Cl})]_2$. Medidas realizadas na amostra sólida. Para o espectro de Excitação as dispersões das fendas de excitação e emissão foram mantidas em 8,0 nm e para os espectros de emissão em 10 nm. Os filtros em ambos os espectros foi de 290 nm.



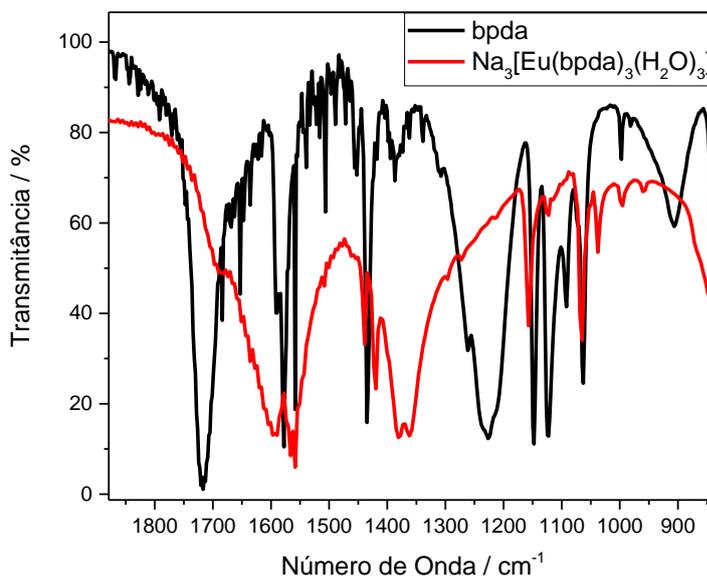
Fonte: Autoria própria.

4.2 Complexo $\text{Na}_3[\text{Eu}(\text{bpda})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$

4.2.1 Espectroscopia Vibracional de Absorção na região do Infravermelho

O complexo de európio com o ligante bpda foi caracterizado por espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho, onde na Figura 32 é apresentado o seu espectro, juntamente com o espectro do ligante, e na Tabela 4, estão listadas as suas principais atribuições.

Figura 32: Espectros vibracionais de absorção no infravermelho do ligante 2,2'-bipiridina-3,3'-ácido dicarboxílico e do complexo $\text{Na}_3[\text{Eu}(\text{bpda})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 4: Principais atribuições dos espectros vibracionais de absorção no infravermelho do ligante 2,2'-bipiridina-3,3'-ácido dicarboxílico e do complexo $\text{Na}_3[\text{Eu}(\text{bpda})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$.

Atribuição	Número de Onda / cm^{-1}	
	$\text{Na}_3[\text{Eu}(\text{bpda})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$	2,2'-bipiridina-3,3'-ácido dicarboxílico
Estiramento C=O da carbonila	-	1717
Estiramento assimétrico do grupo carboxilato	1685	-
Estiramento C=C e C=N	1588	1588
Estiramento C=C e C=N	1578	1568
Estiramento C=C e C=N + deformação da ligação C-O	1451	1451
Estiramento C-C e C-N	1438	1435
Estiramento simétrico do grupo carboxilato	1419	-
Deformação fora do plano do grupo OH	-	904

Fonte: Autoria própria.

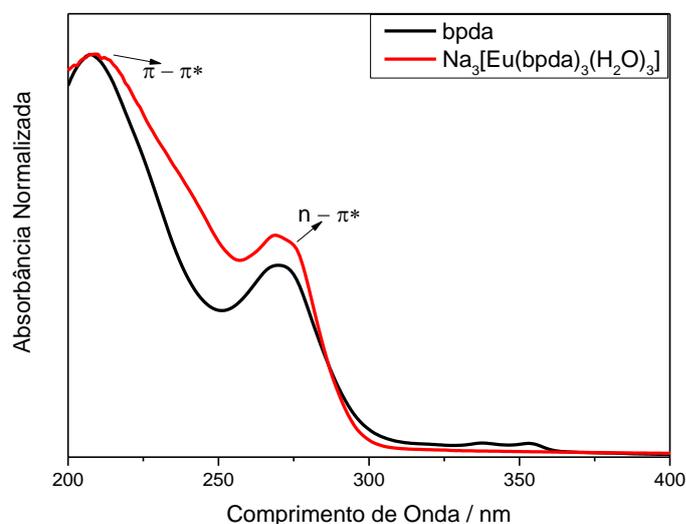
Através da análise comparativa dos espectros obtidos Figura 32, e das atribuições da Tabela 4, pode-se concluir que houve a formação do complexo, onde o ligante se coordenou através do grupo ácido. Tal fato pode ser confirmado através das bandas em 1717 cm^{-1} , referente ao estiramento C=O da carboxila que aparece no ligante livre e não é observada no complexo, e também a banda em 904 cm^{-1} , referente à

deformação fora do plano do grupo OH presente no ligante livre e não observada no espectro do complexo de európio. Há também o aparecimento das bandas referentes aos estiramentos assimétrico e simétrico do grupo carboxilato, em 1585 cm^{-1} e 1419 cm^{-1} , respectivamente. Também pode ser observado que as bandas referente aos estiramento C=C e C=N, 1588 cm^{-1} e estiramento C=C e C=N + deformação da ligação C-O, 1451 cm^{-1} , não apresentam deslocamentos no espectro do complexo quando comparado ao do ligante livre, mostrando que o íon metálico não interage com o nitrogênio do anel piridínico, sugerindo que a coordenação não ocorreu por este sítio, mesmo que haja o deslocamento na banda referente aos estiramentos das ligações dos anéis de 1578 cm^{-1} no espectro do ligante para 1568 cm^{-1} no espectro do complexo.

4.2.2 Espectroscopia Eletrônica de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível

O complexo de európio $\text{Na}_3[\text{Eu}(\text{bpda})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ sintetizado também foi caracterizado por espectroscopia eletrônica de absorção na região do ultravioleta – visível, Figura 33, cujos os dados juntamente com as análises dos espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho, comprovam a coordenação através do grupo ácido do ligante.

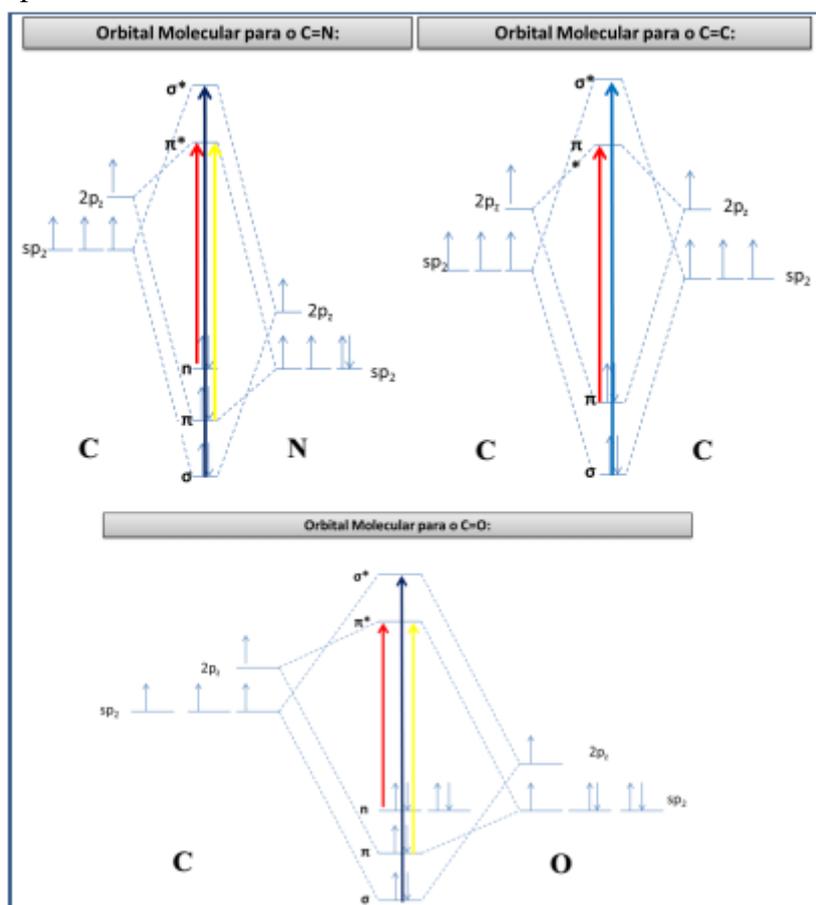
Figura 33: Espectros eletrônicos de absorção na região do ultravioleta – visível do ligante livre e do complexo de Európio em solução etanólica.



Fonte: Autoria própria.

Através dos espectros eletrônicos de absorção na região do ultravioleta – visível podem ser observadas duas bandas, a primeira em 270 nm, característica de uma transição do tipo $n - \pi^*$, e uma segunda em 208 nm que se refere a uma transição do tipo $\pi - \pi^*$. Levando em consideração as possíveis transições do tipo $n - \pi^*$ que poderiam ocorrer na molécula, uma na ligação C=N: e outra na ligação C=O:, como pode ser visto na Figura 34. Esta Figura 34 ilustra que a transição presente no espectro deve ser proveniente da primeira ligação, C=N, pois a distância entre os orbitais moleculares é influenciada pela energia dos orbitais atômicos de cada átomo presente na ligação. Sendo assim, o átomo de nitrogênio apresenta uma menor diferença de eletronegatividade com o átomo de carbono do que o átomo de oxigênio com o átomo de carbono, então, a diferença de energia entre os orbitais moleculares n e π^* da ligação C=N deve ser menor que a diferença energética da mesma transição da ligação C=O. A segunda banda de transição, referente à $\pi - \pi^*$, deve pertencer à ligação C=C do anel piridínico, pois do mesmo modo, comparando-se as várias possibilidades de transições $\pi - \pi^*$, sendo estas nas ligações C=C, C=N e C=O, tem-se que a de menor energia é a da C=C, pois, levando em consideração a eletronegatividade dos átomos, esta é a que apresenta menor diferença energética entre os orbitais, já que são átomos do mesmo elemento e portanto de mesma eletronegatividade.

Figura 34: Representação dos orbitais moleculares das ligações C=N, C=C e C=O, com as transições possíveis.



Fonte: Autoria própria.

Conclui-se, portanto que a manutenção da posição nos máximos das transições provenientes do anel piridínico sugerem que a coordenação não ocorreu através dos nitrogênios do anel piridínico e sim pelos oxigênios dos grupos ácidos, onde estes não aparecem no espectro por estarem em menor comprimento de onda do que foi analisado.

4.2.3 Titulação Complexométrica

Com o objetivo de investigar mais detalhadamente a estequiometria do complexo de európio preparado, foi feita a titulação complexométrica, cujos dados estão listados na Tabela 6.

Tabela 5: Volumes utilizados para a titulação complexométrica.

Volume do Complexo	Volume do Tampão (Ác. Acético/ Acetato)	Volume de EDTA
5,0 mL	10,0 mL	28,6 mL
5,0 mL	10,0 mL	28,8 mL
5,0 mL	10,0 mL	28,7 mL

Fonte: Autoria própria.

A porcentagem experimental de metal encontrada para o complexo de európio foi de 16,34%, do mesmo modo, foram feitas comparações com as possíveis estequiometrias que o complexo poderia apresentar. Os dados das comparações podem ser observados na Tabela 7.

Tabela 6: Estequiometrias propostas e porcentagens de Eu^{3+} .

Formula Molecular	Massa Molecular	% Teórica	% Experimental
$[\text{Eu}(\text{Hbpd})_2] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	728,36 g/mol	20,86%	16,34 %
$\text{Na}_3[\text{Eu}(\text{bpda})_3]$	947,68 g/mol	16,03%	
$[\text{Eu}(\text{Hbpd})_3]$	893,56 g/mol	17,01%	
$\text{Na}_3[\text{Eu}(\text{bpda})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$	1001,55 g/mol	15,17%	
$[\text{Eu}(\text{bpda})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$	932,58 g/mol	16,29%	
$\text{Na}_3[\text{Eu}(\text{bpda})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	983,53 g/mol	15,45%	
$[\text{Eu}(\text{bpda})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	914,56 g/mol	16,61%	
$\text{Na}[\text{Eu}(\text{Hbpd})_4]$	1147,76 g/mol	13,23%	

Fonte: Autoria própria.

As fórmulas moleculares que mais se aproximam da porcentagem de metal encontrada experimentalmente são as que apresentam a proporção de três ligantes para um íon metálico. Medidas de condutividade foram realizadas a fim de determinar a carga do íon complexo formado, também foram realizadas medidas de análise térmica para comprovar a fórmula molecular.

4.2.4 Condutividade

Foram preparada 3 soluções de eletrólitos padrão, KCl, padrão 1:1, K_2CO_3 , padrão 1:2 e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, padrão 3:1, todas em concentrações 0,001 mol/L, essas soluções foram submetidas a medidas de condutividade para posterior comparação com a

condutividade obtida por análise das soluções 0,001 mol/L do complexo. Os valores de condutividade estão listados na Tabela 8.

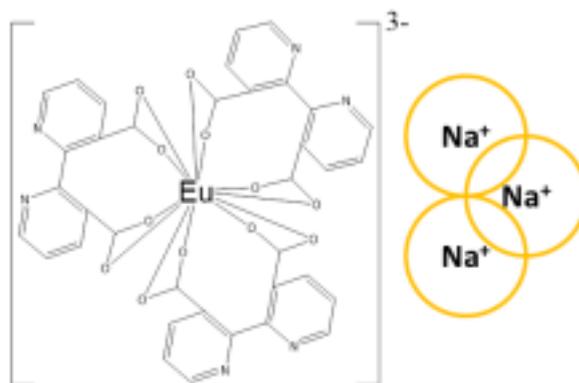
Tabela 7: Dados das medidas de condutividade.

Sais Padrões	Proporção	Concentração	Condutividade	Condutividade do Complexo
KCl	1:1	0,001 mol/L	141,9 $\mu\text{S/cm}$	354,3 $\mu\text{S/cm}$
K ₂ CO ₃	2:1	0,001 mol/L	278,0 $\mu\text{S/cm}$	
Al(NO ₃) ₃	1:3	0,001 mol/L	341,2 $\mu\text{S/cm}$	

Fonte: Autoria própria.

Através da análise dos resultados das medidas de condutividade, concluiu-se que o complexo formado apresenta um comportamento semelhante ao eletrólito do tipo 1:3 quando em solução. Sendo assim a estequiometria mais provável de acordo com a caracterizações efetuadas até o momento é Na₃[Eu(bpda)₃]. A partir então dos resultados de FTIR, titulação complexométrica e medidas de condutividade foi proposta a possível estrutura para o complexo formado, para o complexo formado, o qual deve possuir um ânion com carga 3- e 3 íons sódio como contra íons, Figura 35, porém, não é possível determinar se há moléculas de água coordenadas.

Figura 35: Estrutura Molecular proposta para o complexo Na₃[Eu(bpda)₃].



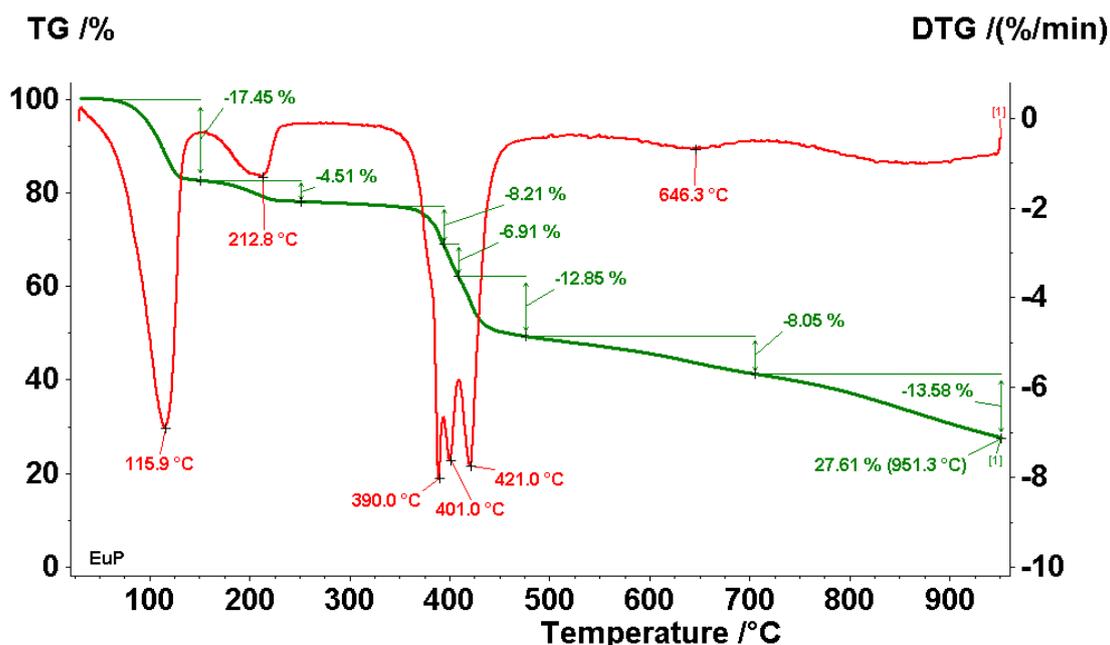
Fonte: Autoria própria.

4.2.5 Análise Térmica

Os complexos sintetizados foram submetidos a medidas de análise térmica para determinar o número de moléculas de água ou etanol de coordenação e também a sua estabilidade térmica.

Na Figura 36 é possível observar o resultado da medida realizada para o complexo de európio com o ligante H₂bpda.

Figura 36: Análise térmica do complexo de európio com o ligante H₂bpda feito em atmosfera de nitrogênio.



Fonte: Autoria própria.

Na Figura 36 é possível ver sete processos de perda de massa. No primeiro processo onde houve a perda de 17,45% de massa que ocorreu por volta de 115,9 °C, isso se deve a moléculas de água de hidratação presentes no complexo. No segundo processo, o qual ocorreu por volta de 212,8 °C, se deve a perda de moléculas de água que estavam coordenadas ao íon metálico, isso corresponde a $2,5 \times 10^{-1}$ mol de água para $8,23 \times 10^{-2}$ mol de complexo o que corresponde a uma razão de 3,03, aproximadamente 3, moléculas de água por molécula de complexo, considerando a relação de 3 moléculas de ligante para 1 íon metálico, assim como foi determinado através de titulação complexométrica.

Ainda através do termograma pode-se concluir que a degradação do complexo começou a ocorrer por volta de 390°C. Não foi possível determinar a relação metal: ligante, pois como pode ser observado no termograma da Figura 36 ainda no final da

análise há perda de massa, para tal análise é necessário refazer a medida com uma faixa de análise maior. Até a temperatura medida foi possível determinar a perda de 2,49 moléculas de ligante.

Na Tabela 9 são apresentados os dados da análise térmica para o complexo em análise.

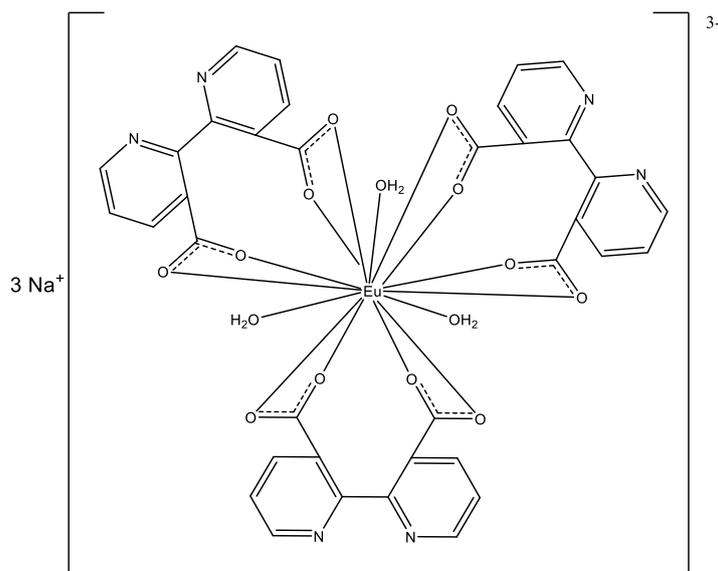
Tabela 8: Dados da medida de análise térmica para o complexo de európio com o ligante H_2bpda .

Intervalo de perda de massa / %	Perda de massa absoluta / mg	Temperatura / °C	Atribuição
100 – 82,55	17,45	115,9	Perda de água adsorvida
82,55 – 78,04	4,51	212,8	Perda de água de coordenação

Fonte: Autoria própria.

Com base nos resultados das medidas de análise térmica, condutividade e da titulação complexométrica, a estrutura proposta para o complexo é mostrada na Figura 37, apresentando três ligantes $bpda$ e três moléculas de água coordenados, formando um complexo aniônico, com três íon sódio como contra íon.

Figura 37: Estrutura proposta do complexo $Na_3[Eu(bpda)_3(H_2O)_3]$.



Fonte: Autoria própria.

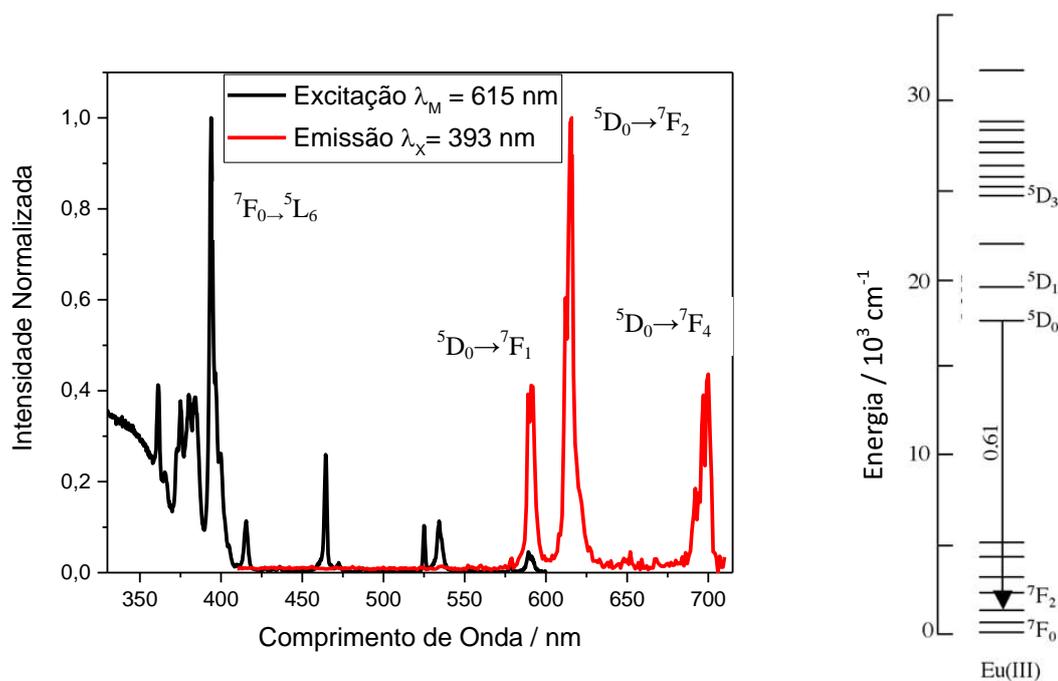
4.2.6 Espectroscopia de Fotoluminescência

Os espectros de fotoluminescência do complexo de európio sintetizado com o ligante bpda foi submetido à medida de fotoluminescência, os espectros obtidos podem ser visualizados na Figura 38(a), assim como um diagrama de níveis de energia do Eu^{3+} dando destaque para a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, Figura 38 (b).

Figura 38: (a) Espectros de excitação e de emissão do complexo $\text{Na}_3[\text{Eu}(\text{bpda})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$. As medidas foram realizadas com amostra sólida. Os espectros de excitação e emissão foram obtidos com dispersão de fenda de excitação de 1,0 nm e 0,5 nm, respectivamente, enquanto que as fendas da emissão foram mantidas em 0,3 nm e sem filtro para os dois espectros. (b) Diagrama de energia para o íon Eu^{3+} .

(a)

(b)



Fonte: (a) Autoria própria. (b) Retirado da referência [35].

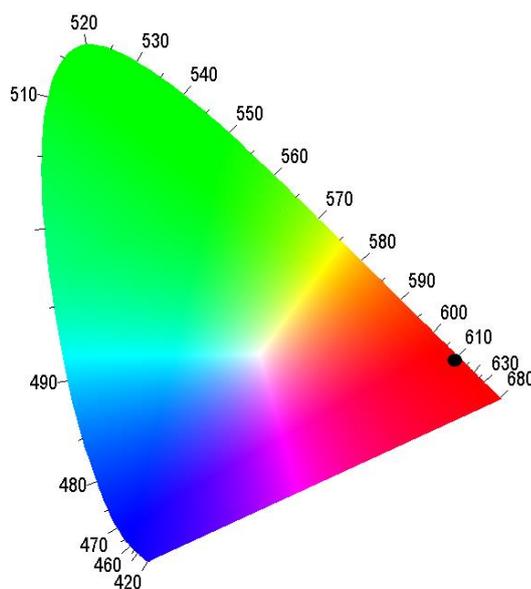
No espectro de emissão do complexo de európio, Figura 38(a), é possível observar a presença das emissões características do íon európio, com máximos em 592 nm, 615 nm, 652 nm e 699 nm referentes aos grupos de transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, esta sendo a mais intensa, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$, de fraca intensidade e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$, respectivamente. Quando o espectro de emissão foi obtido com a excitação fixada em

350 nm, excitação do ligante, somente transições relativas ao Eu^{3+} foram observadas, comprovando assim a efetiva transferência de energia do ligante para o metal.

No espectro de excitação são observadas algumas transições características do íon európio, sendo a mais intensa em 393 nm, referente à transição ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$. Não foi possível observar o máximo de excitação referente ao ligante, mas é provável que esta estaria na região abaixo de 300 nm, uma vez que no espectro é observada um aumento na intensidade na região com comprimento de onda menor que 350 nm.

Utilizando o software Spectra Lux v.1.0[36] foram calculadas as coordenadas de cor no diagrama CIE 1931 encontrando os valores de $x=0,6616$ e $y=0,3240$. A partir do diagrama obtido calculou-se então a pureza da cor e seu comprimento de onda dominante encontrando os valores de aproximadamente 100% e 610 nm, respectivamente, na região do vermelho, como pode ser visto na Figura 39.

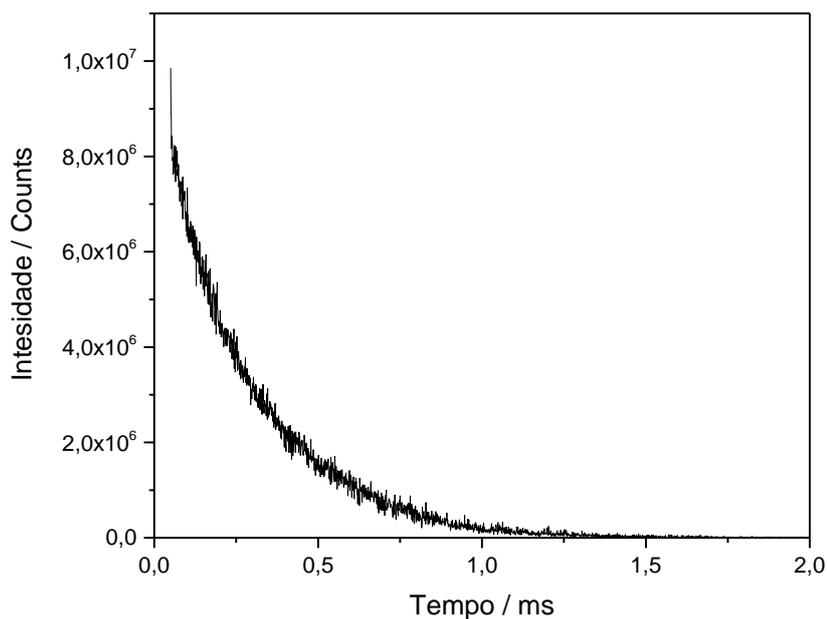
Figura 39: Diagrama de Cromaticidade do complexo $\text{Na}_3[\text{Eu}(\text{bpda})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$.



Fonte: Gerado pelo software Spectra Lux[36].

Foram realizadas medidas de tempo de vida de estado excitado do complexo de európio com o ligante 2,2'-bipiridina-3,3'-ácido dicarboxílico, cuja curva pode ser visualizada na Figura 40. Através do ajuste exponencial foi encontrado um valor de tempo de vida de 267 μs .

Figura 40: Medida do Tempo de Vida do complexo $\text{Na}_3[\text{Eu}(\text{bpda})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ em solução de diclorometano.



Fonte: Autoria própria.

A partir do espectro obtido, Figura 38 (a), e do tempo de vida encontrado foram calculados os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt, a taxa de emissão radiativa e a eficiência quântica de emissão com o uso do software LUMPAC[37]. Os dados obtidos são mostrados na Tabela 5.

Tabela 9: Tempo de vida, Parâmetros de Intensidade de Judd-Ofelt, Taxa de Emissão Radiativa e Eficiência Quântica do complexo $\text{Na}_3[\text{Eu}(\text{bpda})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$.

Amostra	Tempo de Vida	Ω_2 / cm^2	Ω_4 / cm^2	A_{rad}	Eficiência Quântica
$\text{Na}_3[\text{Eu}(\text{bpda})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$	267 μs	$4,49 \times 10^{-20}$	$5,23 \times 10^{-20}$	$267,34 \text{ s}^{-1}$	7,15 %

Fonte: Valores calculados com o software LUMPAC.

4.3 Complexo $\{\text{Eu}[\text{Ir}(\text{amppz})_2(\text{bpda})]_3\}$

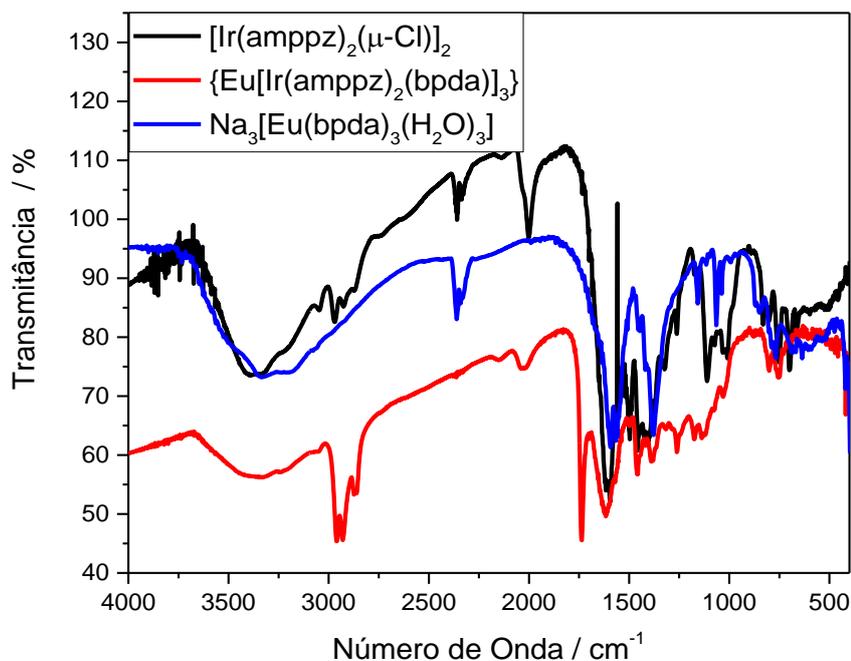
A síntese deste complexo é o objetivo principal do trabalho, partindo do dímero de irídio e o complexo de európio com o ligante ponte. Nesse composto, o complexo de

irídio seria o responsável pela absorção de energia e transferiria energia para posterior emissão do íon lantanídeo.

4.3.1 Espectroscopia Vibracional de Absorção na região do Infravermelho

O espectro do complexo heterobimetálico apresenta algumas bandas dos dois complexos precursores, do dímero de irídio e do complexo de európio, Figura 41. As atribuições e os respectivos números de onda são apresentados na Tabela 10.

Figura 41: Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho dos complexo $\{\text{Eu}[\text{Ir}(\text{amppz})_2(\text{bpda})]_3\}$, $[\text{Ir}(\text{amppz})_2(\mu\text{-Cl})]_2$ e $\text{Na}_3[\text{Eu}(\text{bpda})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$.



Fonte: Autoria Própria.

Tabela 10: Atribuições dos espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho.

Atribuição	Número de Onda /cm ⁻¹		
	$\{\text{Eu}[\text{Ir}(\text{amppz})_2(\text{bpda})]_3\}$	$[\text{Ir}(\text{amppz})_2(\mu\text{-Cl})]_2$	$\text{Na}_3[\text{Eu}(\text{bpda})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$
Estiramento O-H	3335	3335	3333
Estiramento N-H	3232	3238	-
Estiramento O-H	-	-	3184
Estiramento C-H	3046	3047	-

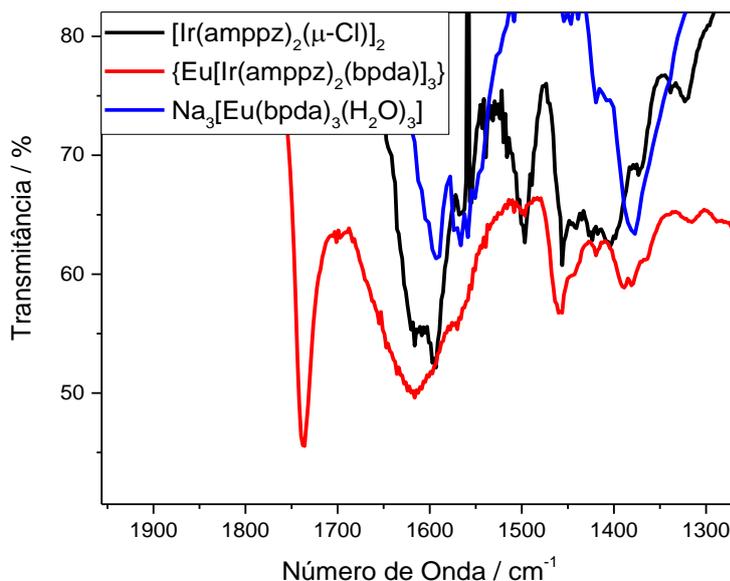
Estiramento C-H	2958	2969	-
Estiramento C-H	2930	2925	-
Estiramento C-H	2872	2872	-
Estiramento C-H	2861	2872	-
Estiramento C=O	1736	-	-
Estiramento C=N, Estiramento assimétrico C=O(carboxilato)	1615	1595	1591
Estiramento C=C , Estiramento C=N	1570	1567	1566
Estiramento C=C	-	1497	-
Estiramento C=C, Deformação C-O	1458	1455	1452
Estiramento C-C, Estiramento N-N	1443	1443	-
Estiramento C-C, Estiramento simétrico C=O(carboxilato)	1418	1423	1419
Estiramento C-C	1389	1403	-
Estiramento C-C, Estiramento simétrico C=O(carboxilato)	1379	-	1377
Estiramento C-C e Estiramento C-N	1365	1372	-
Estiramento C-N	1315	1322	-
Estiramento C-N, rocking NH ₂	1288	1296	-
Estiramento C-C e Estiramento C-N	1261	1260	-
Estiramento C-C e Estiramento C-N	1244	1242	-
Estiramento C-C e Estiramento C-N	1174	1175	-
Deformação angular no plano de C-H	1157	1157	1157
Deformação angular no plano de C-H	1119	1111	1115
Deformação angular no plano de C-H	1118	1111	-
Deformação angular no plano de C-H	1075	1075	-
Deformação angular no plano de C-H	-	-	1065
Deformação angular no plano de C-H	-	-	1038
Deformação angular no plano de C-H(metila)	1031	1031	-
Deformação angular no plano de C-H	-	1009	-
Deformação angular no plano de C-H	-	-	994
Deformação angular no plano de C-H	-	981	-
Deformação fora do plano de C-H	-	-	849
Deformação fora do plano de C-H	-	831	-
Deformação fora do plano de C-H	817	-	-
Deformação fora do plano de C-H,	801	802	802
Deformação fora do plano de C-H	792	-	787
Deformação fora do plano de C-H	767	-	768
Deformação fora do plano de C-H (metila)	750	750	-
Deformação angular no plano de C-H	729	729	-
Deformação fora do plano de CCC, deformação fora do plano C-H	692	700	-
Deformação fora do plano C-H	692	-	687
Deformação fora do plano C-H	-	662	668

Fonte: Baseado nas referências[29]–[31], [38], [39].

A principal evidência da formação do complexo desejado é o aparecimento da banda intensa em 1736 cm^{-1} , que pode ser atribuída à ligação C=O da carboxila do

ligante 2,2'-bipiridina-3,3'- ácido dicarboxílico, na Figura 42. Essa banda não estava presente no espectro do complexo $\text{Na}_3[\text{Eu}(\text{bpda})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, isso pode ser indício de que não há mais a coordenação desse oxigênio ao európio, ou seja, o oxigênio da dupla ligação pode não estar mais envolvido na coordenação.

Figura 42: Ampliação dos espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho no intervalo de 1950 a 1250 cm^{-1} .



Fonte: Autoria própria.

Muitas das bandas referentes às ligações C=C, C-C, C=N, C-N estão presentes nos ligantes dos complexos precursores, já que são formados por anéis que contem os mesmos elementos. Assim, as bandas sofrem poucas alterações e aparecem para os complexos com ligantes diferentes. O mesmo pode ser observado para muitas bandas referentes às deformações das ligações C-H, tanto no plano, quanto fora do plano.

A banda em 1615 cm^{-1} pode ser atribuída ao grupo carboxilato, como descrito em [38], [39]. Essa banda está acoplada às bandas dos estiramentos das ligações C=N, dos anéis, o que explica a presença de uma banda na mesma região no espectro do dímero de irídio, que não possui grupo carboxila. Essa união das bandas pode ser responsável pelo perfil alargado da banda. O mesmo pode ser observado à banda em 1418 cm^{-1} , atribuído ao estiramento simétrico do grupo carboxilato, que também aparece para os três compostos, pois a banda também pode ser atribuída ao estiramento

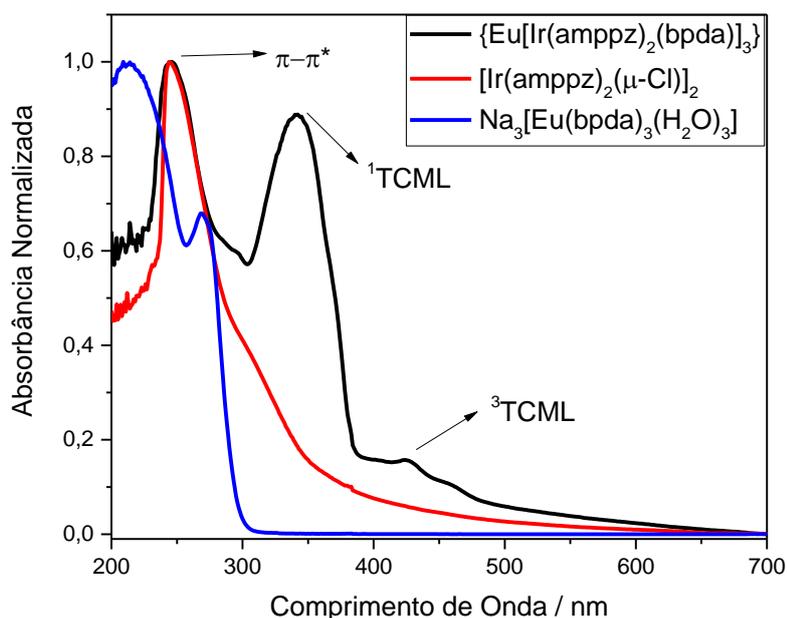
C-C, não havendo grandes alterações, uma vez que para ambos já há a coordenação ao metal, e a ligação C-C não está diretamente envolvida. Na banda em 1615 cm^{-1} , houve uma mudança, pois essa banda também é atribuída ao estiramento C=N, que desloca devido a coordenação do ligante 2,2'-bipiridina-3,3'-ácido dicarboxílico.

O espectro do complexo $\text{Na}[\text{Eu}(\text{bpda})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ não apresenta bandas referentes ao estiramento C-H, pois estas estão encobertas pela banda do estiramento O-H.

4.3.2 Espectroscopia Eletrônica de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível

Na Figura 43 são mostrados os espectros do complexo bimetálico e dos complexos precursores.

Figura 43: Espectros eletrônicos de absorção na região do ultravioleta-visível das soluções dos complexos $\{\text{Eu}[\text{Ir}(\text{amppz})_2(\text{bpda})]_3\}$, $[\text{Ir}(\text{amppz})_2(\mu\text{-Cl})]_2$ e $\text{Na}_3[\text{Eu}(\text{bpda})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ em diclorometano.



Fonte: Autoria Própria.

O espectro do complexo bimetálico apresenta o aparecimento de bandas que não estavam presentes no dímero de irídio e nem no complexo de európio. É possível observar que a banda em 246 nm não sofre alterações consideráveis, não há deslocamentos, assim como o início da banda (ombro) atribuída ao estado singlete da

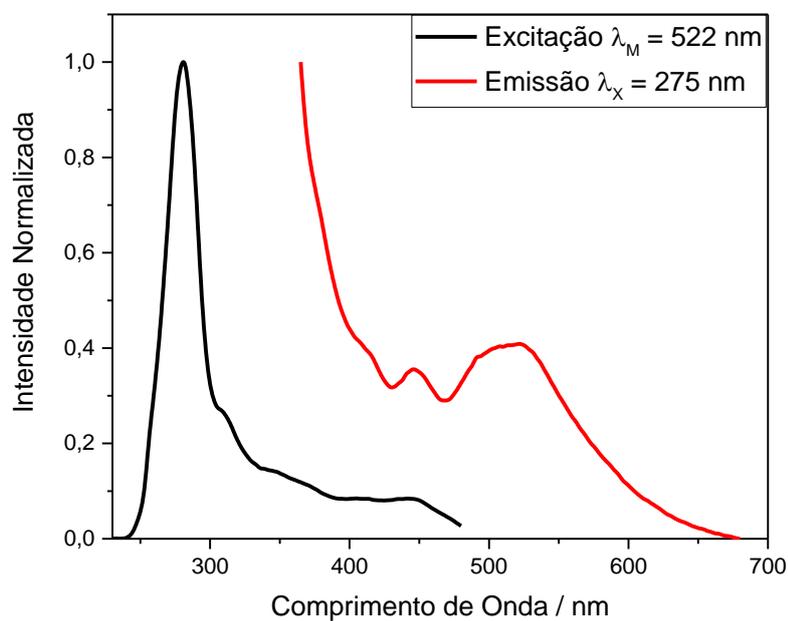
transferência de carga metal-ligante ($^1\text{TCML}$) para o dímero na região próxima a 300 nm, porém, para o complexo $\{\text{Eu}[\text{Ir}(\text{amppz})_2(\text{bpda})]_3\}$ essa banda apresenta máximo de absorção em 354 nm com uma intensidade relativamente alta em relação a banda em 246 nm, não sendo apenas um ombro, como no espectro do dímero. Além dessa nova banda de máximo em 354 nm, aparecem duas bandas de baixa intensidade, a primeira em 423 nm e a segunda, ombro, em 458 nm, que podem ser atribuídas ao estado tripleto da transferência de carga metal-ligante ($^3\text{TCML}$). Estas últimas bandas são devido à coordenação do ligante bpda.

Para o complexo de európio é observada a banda referente à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ em 209 nm, porém essa não é observada para o complexo bimetálico, possivelmente por um deslocamento, ou para regiões de maior energia, não aparecendo no espectro, ou para menores energias, sendo encoberta pela banda do dímero em 246 nm. A banda referente a transição $n \rightarrow \pi^*$ do complexo de európio aparece na mesma região que a banda da transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do dímero, então, é encoberta por esta última.

4.3.3 Espectroscopia de Fotoluminescência

O complexo $\{\text{Eu}[\text{Ir}(\text{amppz})_2(\text{bpda})]_3\}$ apresenta algumas bandas de emissão, com máximo na região de 520 nm e outras bandas de menor intensidade em menores comprimentos de onda, como indicado na Figura 44. A banda intensa abaixo de 380 nm e a outra centrada em 450 nm, aproximadamente, correspondem a bandas de excitação que aparecem nos espectros da Figura 43. A banda centrada em 520 nm é a originada do nível emissor MLCT de multiplicidade misturada do complexo de irídio. Apesar do máximo na região do verde, a banda é larga e a transferência para o íon európio pode ser prejudicada por esse fato, pois deve ter energia muito próxima ao do nível emissor do európio.

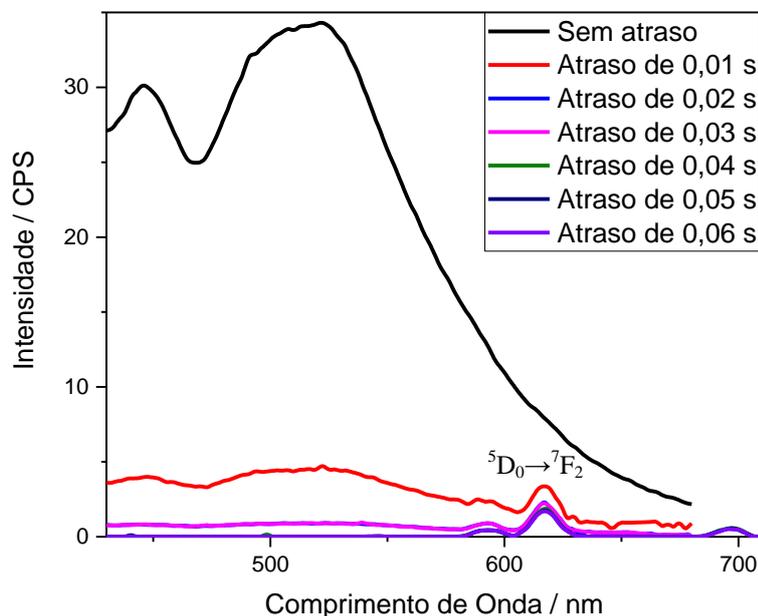
Figura 44: Espectros de Excitação e de emissão da solução do complexo $\{\text{Eu}[\text{Ir}(\text{amppz})_2(\text{bpda})]_3\}$ em diclorometano. As dispersões de fenda de emissão e excitação foram mantidas em 10,0 nm e filtro de 350 nm para ambos os espectros.



Fonte: Auroria própria.

Não são observadas bandas referentes a emissão do íon európio. As bandas de emissão do lantanídeo só são observadas quando ocorre um atraso na detecção da emissão, como observado na Figura 45.

Figura 45: Espectros de emissão do complexo bimetálico em solução de diclorometano com e sem atrasos na detecção. O comprimento de onda de excitação utilizado foi 275 nm. As dispersões de fenda foram mantidas em 10,0 nm com filtro de 350 nm.

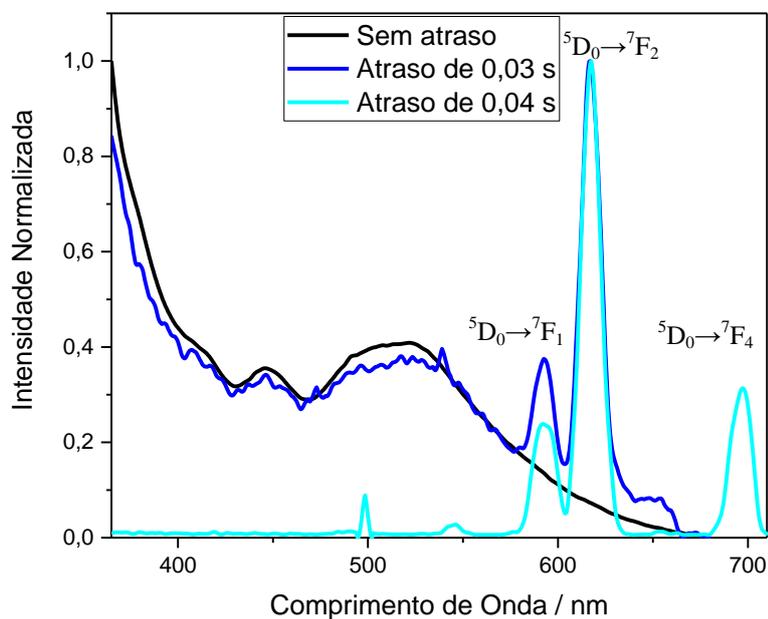


Fonte: Autoria própria.

As bandas do íon európio obtidas com o atraso na detecção apresentam baixa intensidade quando comparadas com o espectro sem atraso, isso indica o porquê dessas bandas não serem observadas. A grande diferença na intensidade das medidas sem e com atraso na detecção pode ser explicada pela menor ordem de grandeza do tempo de vida para as emissões dos complexo de irídio e do íon európio quando comparados com a ordem de grandeza do tempo de atraso utilizado.

É possível comparar o perfil das bandas pelos espectros normalizados, Figura 46. Com atraso de 0,01 s já é possível observar a diminuição das bandas e o aparecimento das bandas referentes as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, em 592 nm e 615 nm, respectivamente. Com atraso de 0,04 s é observada além dessas transições a banda da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$, em 697 nm. Isso pode ser um indício de que o íon európio apresenta tempo de vida superior ao tempo de vida do nível emissor do complexo de irídio.

Figura 46: Espectros de emissão com e sem atraso na detecção normalizados pelo máximo.



Fonte: Autoria própria.

A presença da banda do complexo de irídio próxima às emissões do íon európio e o fato de não ser observadas as bandas do íon lantanídeo sem atraso na detecção indicam que a transferência de energia não é efetiva, uma vez que os níveis de energia são próximos, devendo o complexo apresentar alta taxa de retro-transferência.

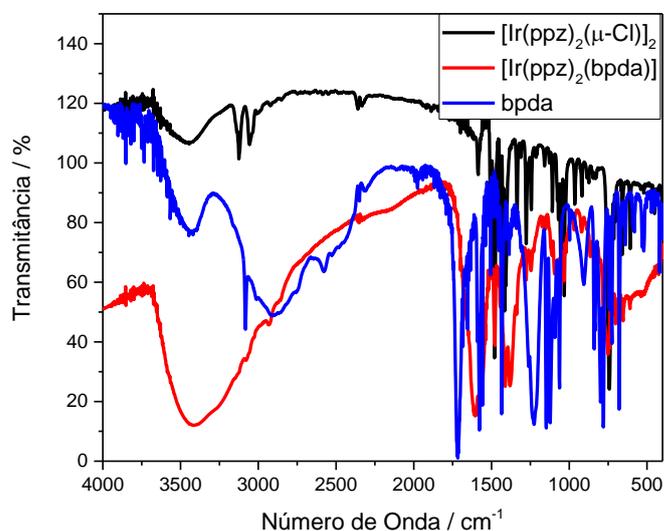
4.4 Complexo [Ir(ppz)₂(bpda)]

A síntese do complexo heteroléptico partindo de um dímero previamente preparado e um ligante diferente dos outros utilizados até então, teve como objetivo avaliar suas propriedades de emissão para posterior síntese de um complexo heterobimetálico com európio.

4.4.1 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho

Na Figura 47 estão os espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho dos complexos $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\mu\text{-Cl})]_2$, $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})]$ e do ligante 2,2'-bipiridino-3,3'-ácido dicarboxílico. As atribuições e as posições das bandas são mostradas na Tabela 11.

Figura 47: Espectros Vibracionais de Absorção na Região do Infravermelho dos complexos $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\mu\text{-Cl})]_2$, $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})]$ e o ligante bpda.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 11: Atribuições dos espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho dos complexos $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\mu\text{-Cl})]_2$, $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})]$ e do ligante 2,2'-bipiridino-3,3'-ácido dicarboxílico.

Atribuição	Número de Onda /cm ⁻¹		
	$[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\mu\text{-Cl})]_2$	$[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})]$	2,2'-bipiridino-3,3'-ácido dicarboxílico
Estiramento O-H	3448	3048	3423
Estiramento C-H	3124	3148	
Estiramento C-H	3057	3080	3084
Estiramento C-H	-	-	3016
Estiramento C-H	-	2927	2901
Estiramento C-H	2853	2853	
Estiramento C=O	-	1657	1716
Estiramento C=N, Estiramento	-	-	1653

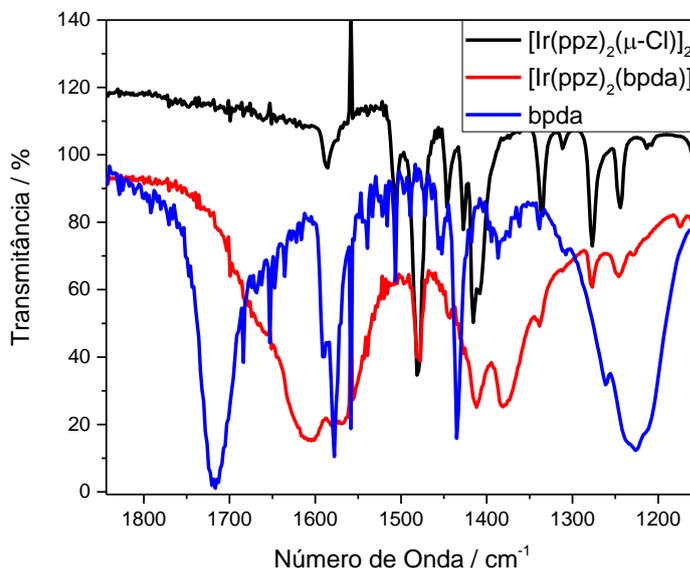
C=O			
Estiramento C=O, Estiramento C=N	-	1604	-
Estiramento C=N, Estiramento C=C, Estiramento assimétrico C=O(carboxilato)	1586	1580	1589
Estiramento C=N, Estiramento C=C	-	1570	1577
Estiramento C=N, Estiramento C=C	-	-	1559
Estiramento C=N, Estiramento C=C, Deformação no plano CH	1505	1505	1507
Estiramento C=C, Estiramento CN, Deformação no plano CH	1479	1479	-
Estiramento C=C, Estiramento CN, Deformação no plano C-H	1446	1442	1452
Estiramento C=C, Estiramento C=N	1426	-	1434
Estiramento C=C, Estiramento N-N, Estiramento CN,	1414	1414	-
Estiramento C-C, Estiramento C-N, Deformação no plano CH	-	1380	1385
Estiramento C-C, Estiramento C-N, Deformação no plano C-H	1334	1339	-
Estiramento C-C, Estiramento C-N, Deformação no plano C-H	1310	1308	1308
Estiramento C-C, Deformação no plano C-H	1273	1273	-
Deformação no plano C-H, Estiramento C-N, Estiramento C-C	1243	1245	-
Deformação no plano C-H, Estiramento C-C, Estiramento C-N	-	1173	-
Deformação no plano C-H, Estiramento C-C	1158	-	-
Deformação no plano C-H, Estiramento N-N, Estiramento C-N, Estiramento C-C	1128	1128	1123
Estiramento N-N		1095	1091
Deformação C-H, Estiramento C-C	1076	1080	
Deformação C-H, Estiramento C-C	1068	1076	1063
Estiramento N-N, Estiramento C-C, Deformação C-H	1054	1057	1063
Deformação no plano C-H	964	967	-
Deformação fora do plano C-H	919	921	-
Deformação fora do plano O-H	-	-	906
Deformação fora do plano C-H	885	-	-
Deformação fora do plano C-H	874	-	-
Deformação fora do plano C-H	-	864	-
Deformação fora do plano C-H	846	-	840
Deformação fora do plano C-H	833	834	833
Deformação fora do plano C-H	-	801	798
Deformação fora do plano C-H	-	780	780
Deformação no plano C-H, Estiramento C-C, Estiramento C-N	742	751	-

Deformação no plano C-H	742	742	743
Deformação no plano C-H	730	730	725
Deformação no plano C-H	714	716	-
Deformação no plano C-H, Deformação fora do plano C-H	702	702	-
Deformação fora do plano C-H	-	-	678
Deformação no plano CCC, Deformação fora do plano C-N	657	654	654
Deformação fora do plano C-H	-	-	639
Deformação no plano C-C	607	609	
Deformação fora do plano C-H	-	-	589
Deformação fora do plano C-H	-	-	581
Deformação fora do plano C-H	-	-	529
Deformação fora do plano C-H	-	-	520
Deformação no plano C-C	450	-	-
Deformação fora do plano C-H	436	-	-
Deformação fora do plano C-H	-	-	417

Fonte: Baseado nas referências [29]–[31], [38]–[40].

O espectro do complexo $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})]$ apresenta uma banda na região acima de 3000 cm^{-1} , com centro em 3330 cm^{-1} , indicando a presença de água, uma vez que o material é higroscópico. Essa banda encobre as bandas referentes aos estiramentos das ligações C-H, que aparecem discretamente. Além disso, o espectro do complexo formado apresenta bandas que estão ausentes no espectro do dímero, uma vez que essas pertencem ao novo ligante, sendo mais facilmente observadas na Figura 48. As bandas em 1657 cm^{-1} (ombro) e 1604 cm^{-1} são atribuídas ao grupo carboxílico do ligante 2,2'-bipiridino-3,3'-ácido dicarboxílico. No espectro do ligante essa banda é detectada em 1712 cm^{-1} , sofrendo uma diminuição para uma região de número de onda menor no espectro do complexo. Esse deslocamento pode ser causada por uma deslocalização da densidade eletrônica, gerada pela retirada do hidrogênio, formando o íon carboxilato, ou à uma coordenação pela carboxila.

Figura 48: Ampliação dos espectros vibracionais de absorção na região do Infravermelho dos complexos $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\mu\text{-Cl})_2]$, $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})]$ e o ligante bpda no intervalo de 1850 e 1150 cm^{-1} .



Fonte: Autoria própria.

A banda na região de 1580 cm^{-1} para o complexo $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})]$ é larga, provavelmente pela sobreposição das bandas referentes aos estiramentos das ligações C=O do carboxilato do ligante bpda, C=N e C=C de ambos os ligantes, em 1586 cm^{-1} no espectro do dímero, 1583 cm^{-1} no ligante bpda.

Há um pequeno deslocamento na banda referente aos estiramentos das ligações C=C e C=N do ligante 2,2'-bipiridino-3,3'-ácido dicarboxílico, de 1577 cm^{-1} no ligante para 1570 cm^{-1} no complexo. Mesmo sendo pequeno, esse deslocamento pode ser um indicativo da coordenação pelos átomos de nitrogênio dos anéis do ligante.

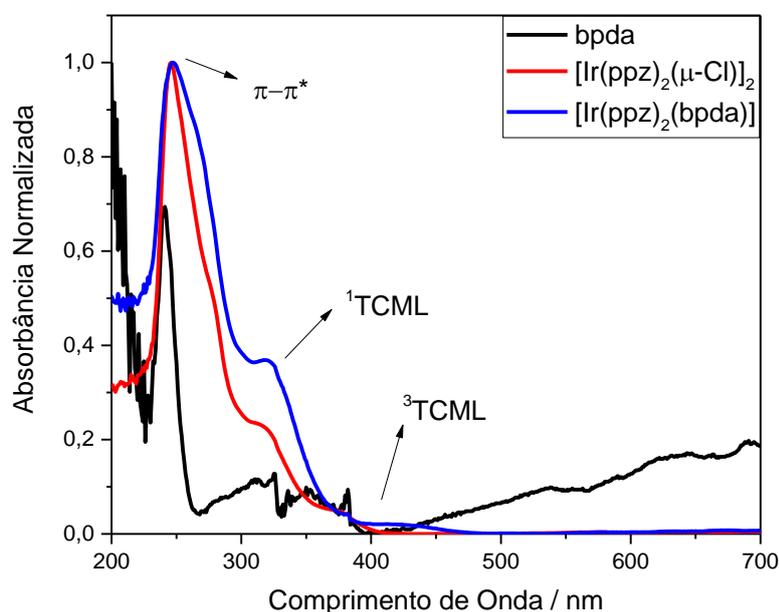
Outra modificação ocorre na banda referente aos estiramentos C-C e C-N de 1385 cm^{-1} no ligante bpda para 1380 cm^{-1} no espectro do complexo, deslocamento este que pode ser resultado da coordenação ao metal, diminuindo as energias das vibrações.

Não é observada a banda referente à deformação fora do plano do grupo O-H, em 905 cm^{-1} , uma vez que a base utilizada no processo de síntese do complexo tenha desprotonado os grupos ácidos, impossibilitando esse estiramento. Outra possibilidade é que a coordenação do ligante ao metal pode ter ocorrido pelos grupos carboxílicos.

4.4.2 Espectroscopia Eletrônica de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível

Na Figura 49 são mostrados os espectros eletrônicos de absorção na região do ultravioleta-visível do complexo $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})]$, do dímero precursor $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\mu\text{-Cl})]_2$ e do ligante utilizado, 2,2'-bipiridino-3,3'-ácido dicarboxílico.

Figura 49: Espectros Eletrônicos de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível das soluções em diclorometano dos complexos $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\mu\text{-Cl})]_2$, $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})]$ e o ligante 2,2'-bipiridino-3,3'-ácido dicarboxílico.



Fonte: Autoria própria.

O complexo $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})]$ apresenta as mesmas bandas que o dímero precursor $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\mu\text{-Cl})]_2$, como por exemplo a banda de maior absorção, com máximo em 246 nm para o complexo $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\mu\text{-Cl})]_2$ e 247 nm para o complexo $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})]$. Essa banda pode ser atribuída à transição $\pi\text{-}\pi^*$. Há um pequeno deslocamento no ombro mais próximo ao máximo de absorção passando de 280 nm no espectro do dímero para 270 nm no espectro do complexo com bpda. Essa banda pode ser atribuída ao estado singlete da transferência de carga metal-ligante ($^1\text{TCML}$). A banda na região acima de 300 nm tem um pequeno deslocamento para menor energia, um deslocamento de 3 nm, estando em 318 nm para o complexo $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})]$. O

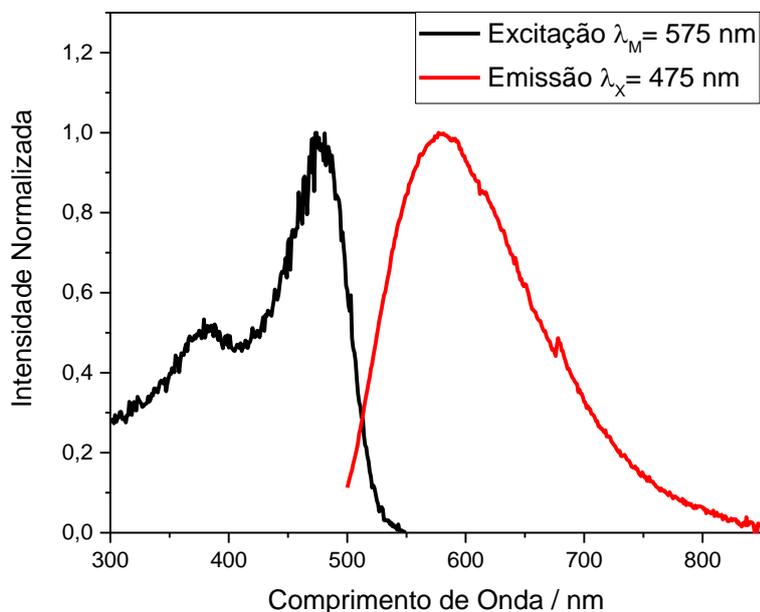
dímero apresenta uma banda na região de 370 nm, que não é tão perceptível para o complexo $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})]$, porém, este apresenta uma banda na região de 430 nm que não é observada no dímero. Estas bandas podem ser atribuídas ao estado tripleto da transferência de carga metal-ligante ($^3\text{TCML}$) e para o complexo $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})]$ essa banda está associada ao ligante bpda.

Não é observada no complexo $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})]$ a banda referente a absorção do ligante 2,2'-bipiridino-3,3'-ácido dicarboxílico, pois esta pode estar encoberta pela banda atribuída ao ligante fenilpirazol.

4.4.3 Espectroscopia de Fotoluminescência

Na Figura 50 são mostrados os espectros de excitação e de emissão do complexo $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})]$.

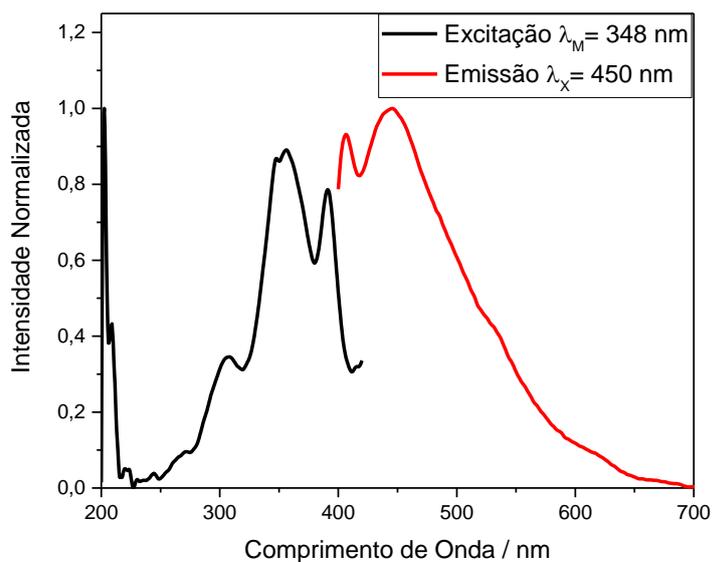
Figura 50: Espectros de excitação e de emissão do pó do complexo $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})]$. Os espectros foram obtidos sem filtro, com desvios de fenda de excitação e emissão fixados em 0,5 nm para o espectro de excitação e 1,0 nm e 1,2 nm para a excitação e emissão, respectivamente para o espectro de emissão.



Fonte: Autoria própria.

A emissão do complexo heteroléptico de irídio, Figura 50, tem máximo em 578 nm, na região do amarelo, sendo esta a cor observada quando a amostra é colocada sob luz ultravioleta. Essa emissão está deslocada para regiões de menor energia quando comparados com a emissão do dímero $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\mu\text{-Cl})]_2$, Figura 51. Isso pode ser atribuído a presença do ligante 2,2'-bipiridina-3,3'-ácido dicarboxílico, indicando que a coordenação deste ligante diminui a energia do nível emissor quando comparado ao dímero precursor. Isso deverá dificultar a transferência de energia ao íon európio uma vez que o nível emissor do complexo de irídio está muito próximo em energia ao nível emissor do európio.

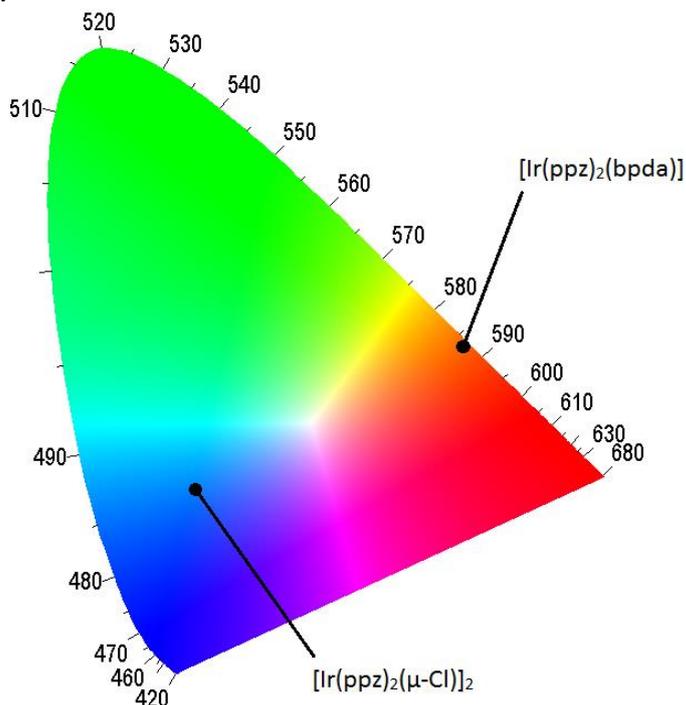
Figura 51: Espectros de excitação e de emissão da solução em diclorometano do complexo $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\mu\text{-Cl})]_2$. Os desvios de fenda de excitação e emissão foram fixados em 10,0 nm em ambos espectros, sendo utilizado um filtro de corte de 290 nm e 390 nm para o espectro de excitação e emissão, respectivamente.



Fonte: Autoria própria.

O dímero apresenta máximo de emissão em 445 nm, na região do azul, como visto na Figura 52. Apresenta também uma banda na região de 406 nm, e um ombro em 530 nm.

Figura 52: Diagrama de cromaticidade dos complexos $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\mu\text{-Cl})]_2$ e $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})]$.

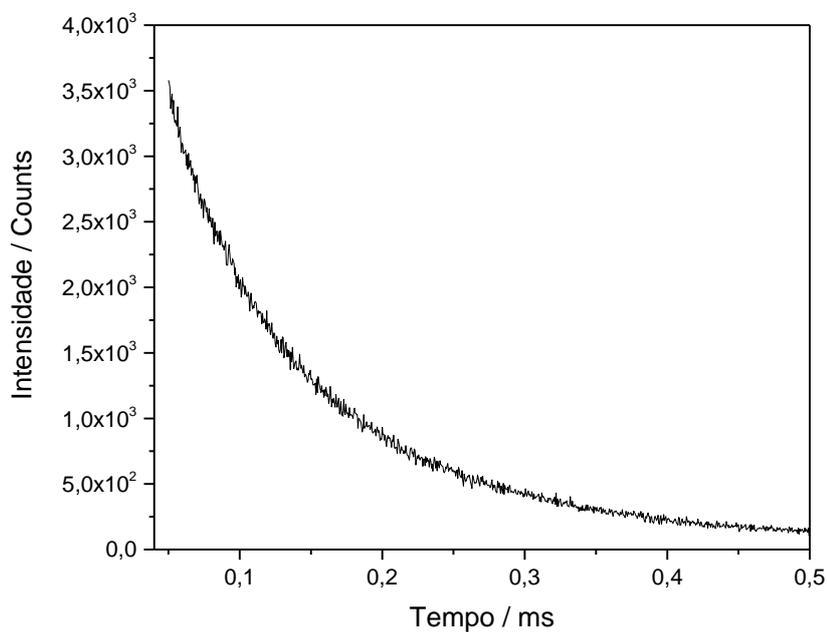


Fonte: Gerado pelo software Spectra Lux[36].

O diagrama de cromaticidade indica a cor predominante das emissões dos complexos de acordo com os espectros obtidos. O dímero apresenta emissão na região do azul com valor de $\lambda_{\text{dom.}}$ de 483 nm, enquanto que o complexo $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})]$ apresenta emissão na região do laranja, com $\lambda_{\text{dom.}}$ de 587 nm, diferentemente do que é observado quando a amostra é colocada sob luz ultravioleta, sendo observada uma coloração amarela.

A medida de tempo de vida de estado excitado complexo $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})]$ foi realizada, mostrada na Figura 53. Pelo ajuste exponencial encontrou-se o valor de 98 μs .

Figura 53: Medida de Tempo de Vida para pó do complexo $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})]$, Excitação em 375 nm e emissão em 580 nm, usando desvio de fenda de 3,0 nm e 4 nm, respectivamente para excitação e emissão.



Fonte: Autoria própria.

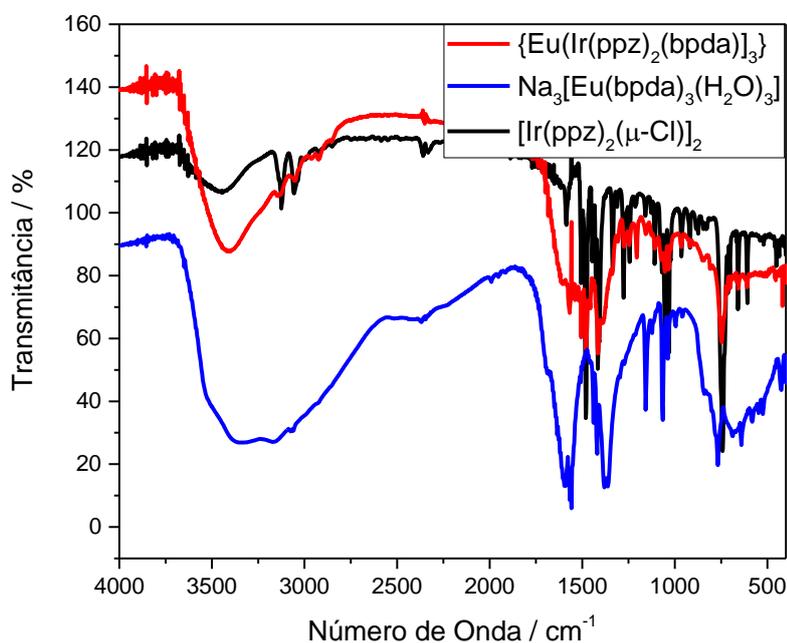
4.5 Complexo $\{\text{Eu}[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})]_3\}$

A síntese deste complexo heterobimetálico é o objetivo principal deste trabalho, neste caso, utilizando como reagentes de partida o dímero de irídio com o ligante 1-fenilpirazol e o complexo de európio com o ligante 2,2'-bipiridina-3,3'-ácido dicarboxílico.

4.5.1 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho

Na Figura 54 são mostrados os espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho dos complexos e a posição das bandas e suas atribuições estão na Tabela 12.

Figura 54: Espectros vibracionais de absorção na região do Infravermelho dos complexos $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\mu\text{-Cl})]_2$, $\{\text{Eu}[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})]_3\}$ e $\text{Na}_3[\text{Eu}(\text{bpda})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 12: Atribuições dos espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho dos complexos $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\mu\text{-Cl})]_2$, $\{\text{Eu}[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})]_3\}$ e $\text{Na}_3[\text{Eu}(\text{bpda})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$.

Atribuição	Número de Onda / cm^{-1}		
	$[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\mu\text{-Cl})]_2$	$\text{Na}_3[\text{Eu}(\text{bpda})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$	$\{\text{Eu}[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})]_3\}$
Estiramento O-H	3448	3334	3048
Estiramento C-H	3124	3167	3148
Estiramento C-H	-	3074	-
Estiramento C-H	3056	3063	3053
Estiramento C-H	-	2927	2927
Estiramento C-H	2853	-	2853
Estiramento C=O	-	1689	-
Estiramento C=O, Estiramento C=N	-	1593	1604
Estiramento C=N, Estiramento CC	1586	-	1570
Estiramento C=N, Estiramento C=C	-	1565	1570
Estiramento C=N, Estiramento C=C	-	1558	1570
Estiramento C=N, Estiramento C=C, Deformação no plano CH	1505	-	-
Estiramento C=C, Estiramento CN, Deformação no plano CH	1479	-	1479
Estiramento C=C, Deformação no plano C-H	-	-	1462

Estiramento C=C, Estiramento CN, Deformação no plano C-H	1446	1438	1442
Estiramento C=C, Estiramento CN	1426	-	-
Estiramento C=C, Estiramento N-N, Estiramento CN,	1414	1419	1414
Estiramento C-C, Estiramento C-N, Deformação no plano CH	-	1380	1387
Estiramento C-C, Estiramento C-N, Deformação no plano C-H	1334	1361	1339
Estiramento C-C, Estiramento C-N, Deformação no plano C-H	1310	1296	-
Estiramento C-C, Deformação no plano C-H	1273	-	1274
Deformação no plano C-H, Estiramento C-N, Estiramento C-C	1243	-	1247
Deformação no plano C-H, Estiramento C-C	1158	1157	1158
Deformação no plano C-H, Estiramento N-N, Estiramento C-N, Estiramento C-C	1128	1122	1128
Deformação C-H, Estiramento C-C	1076	-	1071
Deformação C-H, Estiramento C-C	1068	1065	1071
Estiramento N-N, Estiramento C-C, Deformação C-H	1054		1054
Estiramento C-C	1031	1037	1032
Estiramento C-C	1022	-	1022
Estiramento C-C	-	995	-
Deformação no plano C-H	964	959	964
Deformação fora do plano C-H	919	-	919
Deformação fora do plano C-H	885	-	-
Deformação fora do plano C-H	874	-	-
Deformação fora do plano C-H	846	840	846
Deformação fora do plano C-H	833	-	833
Deformação fora do plano C-H	-	-	809
Deformação no plano C-H, Estiramento CC, Estiramento CN	742	768	746
Deformação no plano C-H	730	-	730
Deformação no plano C-H	714	-	716
Deformação no plano C-H, Deformação fora do plano C-H	702	687	702
Deformação no plano CCC, Deformação fora do plano CN	657	641	657
Deformação no plano C-C	609	581	609
Deformação no plano CC	450	548	455
Deformação fora do plano C-H	436	525	439
Deformação fora do plano C-H	-	426	418

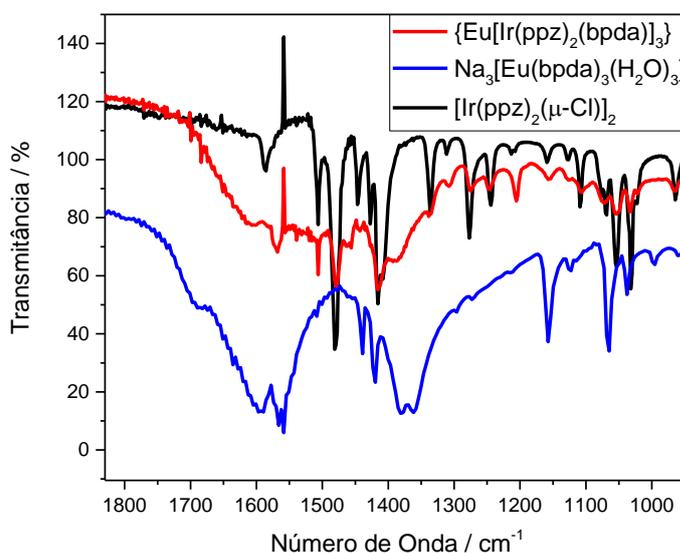
Fonte: Baseado nas referências [29]–[31], [38]–[40]

Os espectros dos complexos $\text{Na}_3[\text{Eu}(\text{bpda})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ e $\{\text{Eu}[\text{Ir}(\text{ppz})_3(\text{bpda})]_3\}$ apresentam uma banda referente ao estiramento O-H, na região entre 3700 cm^{-1} e

2600 cm^{-1} . Essa banda pode ter aparecido devido à presença de água durante a medida ou a presença de água na esfera de coordenação.

A Figura 55 mostra uma ampliação dos espectros, onde é possível observar um ombro em 1689 cm^{-1} que pode ser atribuído ao estiramento assimétrico do grupo carboxilato. Essa banda não é observada para o complexo bimetálico. Para esses dois complexos são observadas uma banda em 1593 cm^{-1} para o primeiro e em 1604 cm^{-1} para o segundo, atribuída aos estiramentos das ligações C=O e C=N. Como essa banda não é observada para o dímero, conclui-se que é referente ao ligante 2,2'-bipiridino-3,3'-ácido dicarboxílico. A banda pode ser atribuída ao estiramento de C=O, uma vez que ocorre a formação do íon carboxilato, coordenado ao európio. A banda pode também ser atribuída ao estiramento C=N, que está coordenado ao irídio, já que é relativamente larga, podendo ser formada pela união das duas bandas.

Figura 55: Ampliação dos espectros vibracionais de absorção na região do Infravermelho dos complexos $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\mu\text{-Cl})]_2$, $\{\text{Eu}[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})]_3\}$ e $\text{Na}_3[\text{Eu}(\text{bpda})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ no intervalo de 1830 a 940 cm^{-1} .



Fonte: Autoria própria.

Não ocorrem grandes mudanças entre os espectros do dímero e do complexo bimetálico, uma vez que as ligações entre os íons irídio e o ligante 1-fenilpirazol permanecem as mesmas. A banda em 1586 cm^{-1} pode ter sofrido um deslocamento para

1566 cm^{-1} ou para maiores frequências e ser encoberta pela banda centralizada em 1604 cm^{-1} .

Observa-se o deslocamento da banda referente aos estiramentos das ligações C=N e C=C, que aparece duplicada em 1565 cm^{-1} e 1558 cm^{-1} , para 1570 cm^{-1} no complexo bimetálico, formando uma banda única. Esse deslocamento pode ser explicado pela coordenação ao irídio pelos átomos de nitrogênio dos anéis.

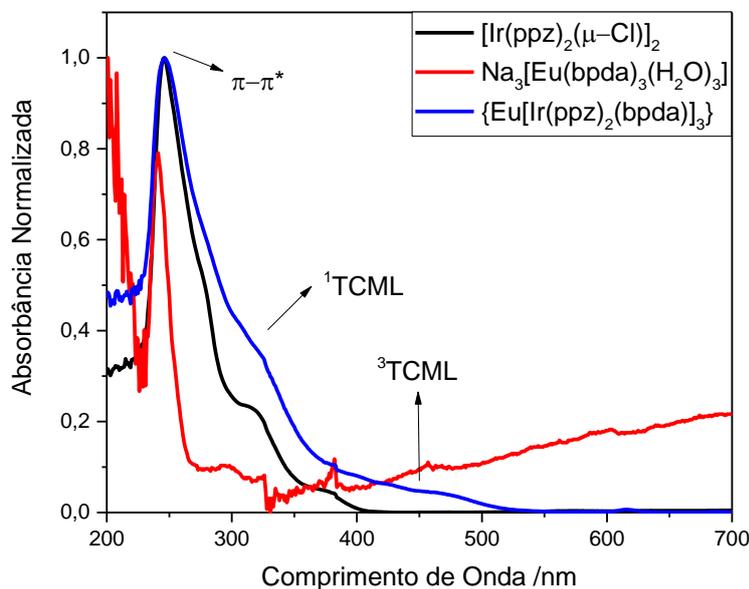
A banda em 1380 cm^{-1} referente aos estiramentos das ligações C-C e C-N do ligante bpda sofre um deslocamento para 1387 cm^{-1} , sendo um indício de que houve a coordenação ao átomo de irídio.

Não é observada a banda referente a deformação O-H do ligante bpda nos espectros dos complexos $\text{Na}_3[\text{Eu}(\text{bpda})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ e $\{\text{Eu}[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})]_3\}$, na região de 900 cm^{-1} , indicando que as carboxilas são utilizadas para a coordenação ao európio, e não houve a dissociação do complexo de európio durante o processo de síntese do complexo bimetálico.

4.5.2 Espectroscopia Eletrônica de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível

Na Figura 56 são mostrados os espectros eletrônicos de absorção na região do ultravioleta-visível do complexo $\{\text{Eu}[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})]_3\}$, e dos complexos precursores, o dímero $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\mu\text{-Cl})]_2$ e o complexo de európio com o ligante utilizado, 2,2'-bipiridino-3,3'-ácido dicarboxílico, $\text{Na}_3[\text{Eu}(\text{bpda})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$.

Figura 56: Espectros eletrônicos de absorção na região do Ultravioleta-Visível dos complexos $\text{Na}_3[\text{Eu}(\text{bpda})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\mu\text{-Cl})]_2$ e $\{\text{Eu}[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})]_3\}$ em solução de diclorometano.



Fonte: Autoria própria.

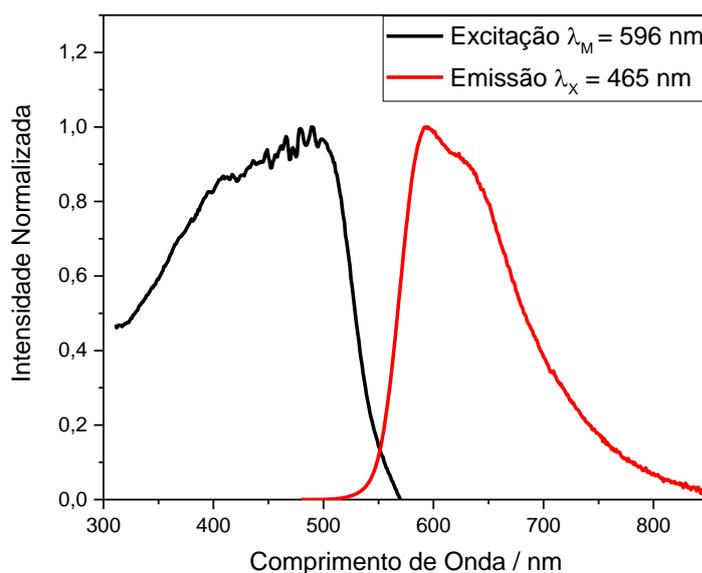
Não são observadas grandes diferenças nas posições das bandas de maior absorção, para ambos complexos o máximo está em 246 nm, referente à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do ligante 1-fenilpirazol. Também não ocorrem mudanças nos ombros atribuídos ao estado singlete da transferência de carga metal-ligante ($^1\text{TCML}$), nas regiões próximas a 280 nm e 315 nm, embora essas bandas estejam melhor definidas no espectro do complexo $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\mu\text{-Cl})]$. Na região próxima a 380 nm há uma banda no espectro do dímero, que não está tão evidente para o complexo $\{\text{Eu}[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})]_3\}$. Porém neste último há uma banda na região de 460 nm. Essas duas bandas podem ser atribuídas ao estado tripleto da transferência de carga metal-ligante ($^3\text{TCML}$), onde para o último complexo esse estado está relacionado a presença do ligante bpda.

A banda de absorção do complexo de európio tem máximo de absorção em 241 nm, que é referente ao ligante 2,2'-bipiridino-3,3'-ácido dicarboxílico. No complexo bimetalico essa banda deve estar encoberta pela banda referente ao ligante fenilpirazol. O espectro do complexo de európio teve as bandas de absorção com baixos valores de absorbância, uma vez que não houve a total solubilização do mesmo, fazendo com que houvessem ruídos e bandas nas regiões de maiores comprimentos de onda.

4.5.3 Espectroscopia de Fotoluminescência

Quando as medidas são realizadas em amostra sólida, o complexo $\{\text{Eu}[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})]_3\}$ apresenta emissão com máximo em 594 nm, além de um ombro na região de 620 nm, como mostrados na Figura 57. Não são observadas as bandas de emissão características do íon európio, uma vez que a banda de emissão obtida é larga e encobre a emissão do lantanídeo. Como a banda de emissão do complexo de irídio, mostrada na Figura 50, possui energia próxima a do nível emissor do íon európio a transferência de energia não é tão eficiente.

Figura 57: Espectros de excitação e de emissão do complexo $\{\text{Eu}[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})]_3\}$ em estado sólido. Os espectros foram obtidos sem filtro de corte, com desvio de fenda de excitação de 4 nm e de emissão de 2 nm para ambos espectros.

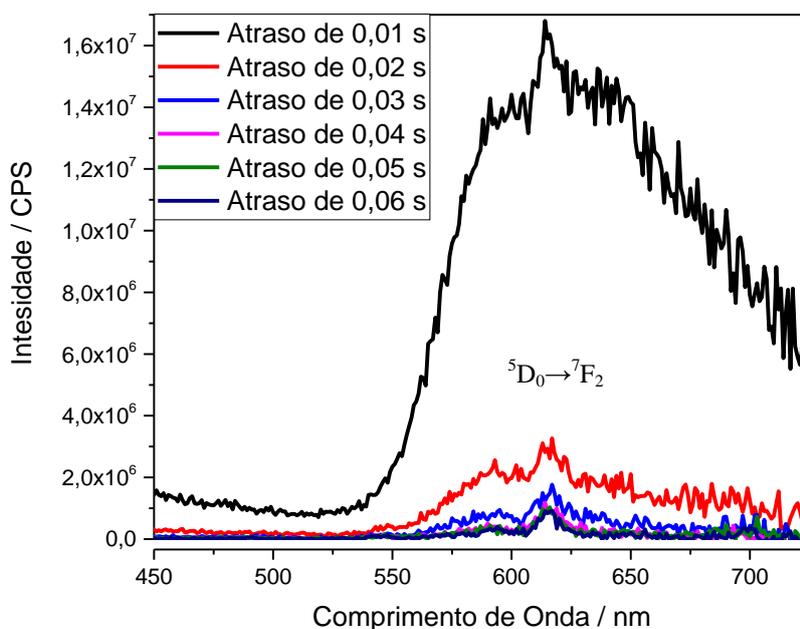


Fonte: Autoria própria.

Medidas realizadas com atraso na detecção, Figura 58, mostram que ocorre uma diminuição da banda de emissão atribuída ao complexo de irídio, possibilitando a observação das bandas das transições do íon európio, principalmente a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, em 616 nm. Com atraso de 0,01 s já é observado que a banda de emissão do íon európio já é mais intensa, o que também é observado para as outras medidas com atraso. Além dessa banda também é observada a banda referente à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ em 593 nm, principalmente com atrasos de 0,02 s e 0,03 s. Com o aumento do tempo de

atraso, as emissões do íon európio se tornam mais evidentes, devido a diminuição da intensidade da banda atribuída à emissão do complexo de irídio.

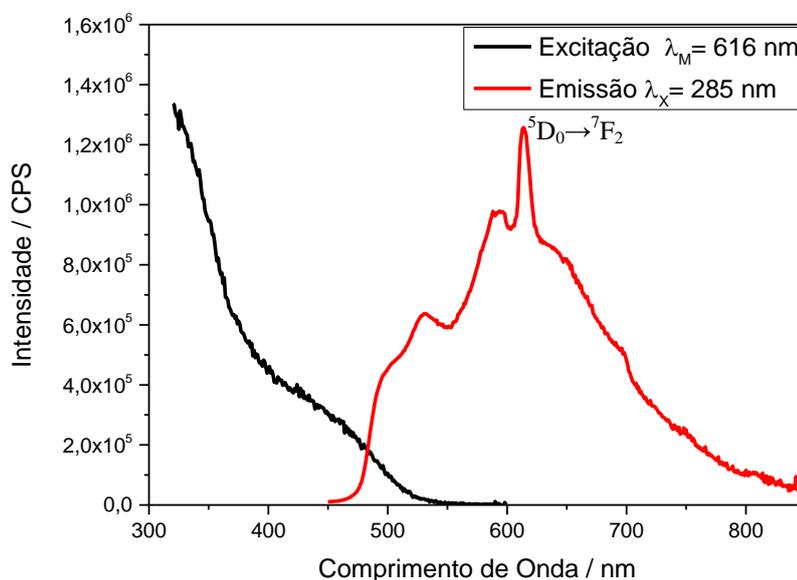
Figura 58: Espectros de emissão do pó do complexo $\{\text{Eu}[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})]_3\}$ com atraso nas detecções. A excitação foi fixada em 260 nm com filtro de corte de 370 nm e desvios de fendas em 5,0 nm.



Fonte: Autoria própria.

Quando a medida é realizada em solução de diclorometano, Figura 59, ocorre uma mudança no perfil das bandas, tanto de excitação quanto a de emissão. No espectro de emissão é observada uma banda larga que apresenta alguns ombros e também é observada a transição característica do íon európio, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, em 614 nm, sendo que esta é a emissão de maior intensidade. Na região de 590 nm há uma banda que é a de segunda maior intensidade. Essa banda pode ter contribuição da banda referente à transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, porém, não é possível afirmar que é a única atribuição dessa banda, uma vez que nessa região há o máximo de emissão do complexo quando a medida é realizada em sólido, cujo responsável por essa emissão é o complexo de irídio.

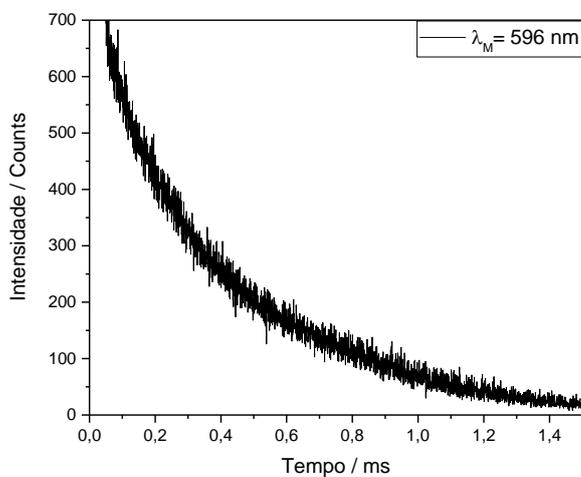
Figura 59: Espectros de excitação e emissão do complexo $\{\text{Eu}[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})]_3\}$ em solução de diclorometano. O espectro de excitação foi coletado com desvios de fenda de 1,0 nm sem filtro de corte. O espectro de emissão foi obtido com desvio de fenda de excitação de 4,0 nm e emissão de 2,0 nm e filtro de corte de 400 nm.



Fonte: Autoria própria.

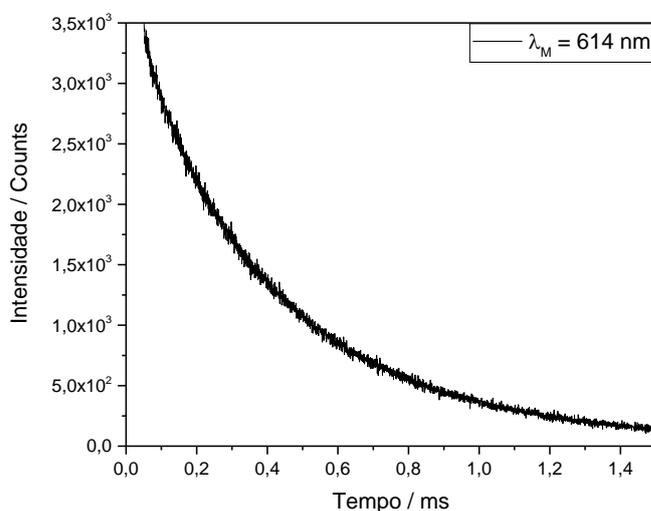
Foram realizadas medidas de tempo de vida para a amostra em solução, fixando a emissão em 596 nm e em 614 nm, Figura 60 e Figura 61, respectivamente. Esses valores foram escolhidos por serem os de maior intensidade, onde o primeiro pode ter influência tanto do complexo de irídio, como do íon európio, uma vez que nessa região é encontrada o máximo de emissão da banda do complexo de irídio na medida realizada com amostra sólida, e é encontrada também a banda referente a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$. A segunda banda é a banda da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ do íon európio.

Figura 60: Medida do tempo de vida do complexo $\{\text{Eu}[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})]_3\}$ em solução de diclorometano com excitação fixada em 285 nm, desvios de fendas em 6,0 nm e filtro de corte de 400 nm.



Fonte: Autoria própria.

Figura 61: Medida do tempo de vida do complexo $\{\text{Eu}[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})]_3\}$ em solução de diclorometano com excitação fixada em 285 nm, Desvios de fenda de 4,0 nm e filtro de 400 nm.



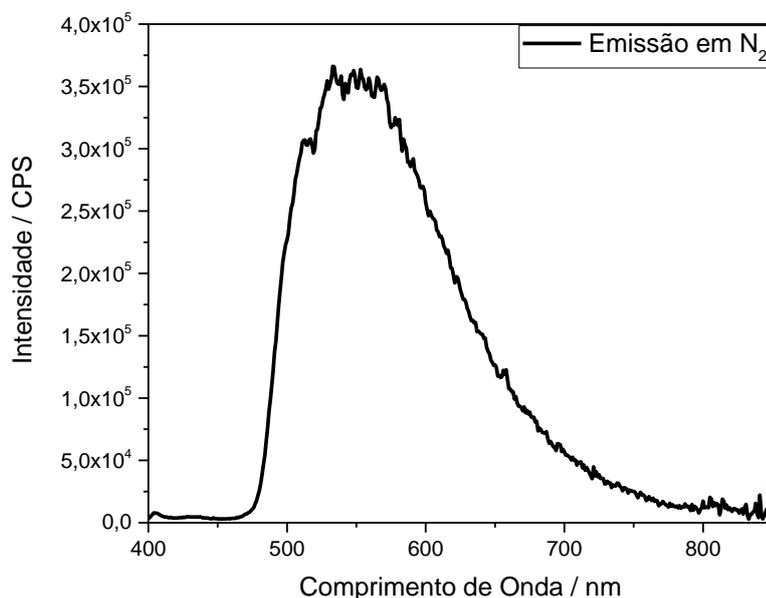
Fonte: Autoria própria.

Para ambas as medidas foram realizados ajustes exponenciais, onde foram encontrados os valores de tempo de vida. Para a banda em 596 nm o valor encontrado foi de 381 μs , já para a banda em 614 nm o valor foi 377 μs . Esses valores são

próximos, o que pode ser um indício que o a banda em 596 nm é mesmo relacionada a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ do íon európio. Os tempos de vida do estado excitado de ambos sistemas é praticamente o mesmo e sofreu um aumento considerável comparados aos sistemas isolados. Isso ocorre provavelmente devido a uma ressonância muito intensa que ocorre de transferência e retrotransferência entre os dois níveis emissores. Isso provoca um retardo no tempo de vida. O fato dos tempos serem praticamente iguais corrobora com essa hipótese[41].

Os espectros de emissão também foram obtidos em atmosferas de nitrogênio e oxigênio. Quando em atmosfera de nitrogênio é observada uma banda larga com máximo na região próxima a 530 nm, Figura 62. O espectro obtido apresenta perfil diferente do encontrado em solução à atmosfera ambiente ou em sólido.

Figura 62: Espectro de Emissão do complexo $\{Eu[Ir(ppz)_2(bpda)]_3\}$ em solução de DMSO sob atmosfera de nitrogênio. O comprimento de onda de excitação foi fixado em 285 nm, desvios de fenda de excitação em 2,0 nm e de emissão em 1,0 nm, com filtro de 400 nm.

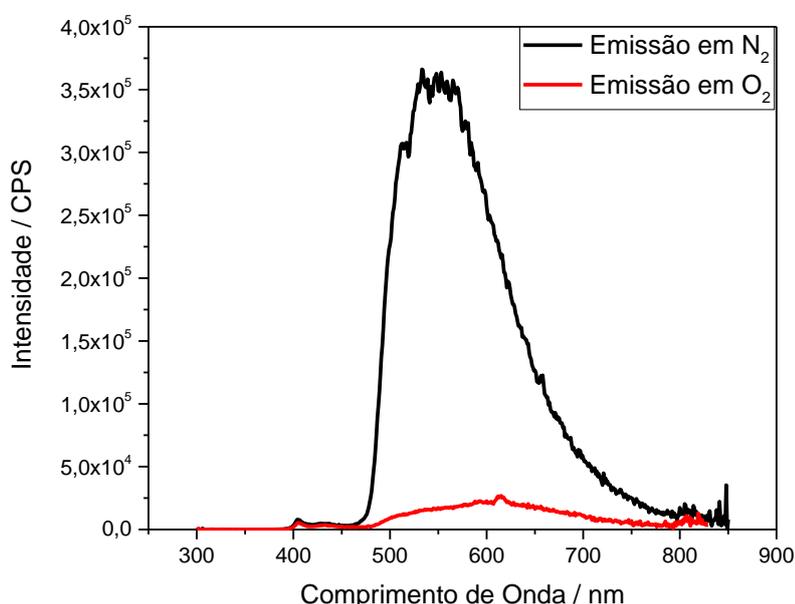


Fonte: Autoria própria.

Quando a atmosfera é mudada para oxigênio, com o gás sendo borbulhado por algum tempo, ocorre uma diminuição de intensidade no máximo de emissão observado na Figura 63. Porém, quando nitrogênio era novamente borbulhado, observa-se o

aumento na intensidade para a mesma ordem de grandeza que o primeiro espectro. Este fenômeno ocorre devido à natureza de tripleto do nível emissor que decai de forma não radiativa ao transferir energia para uma molécula de oxigênio que eventualmente se choca contra o complexo excitado. Como a molécula de oxigênio tem natureza de tripleto em suas ligações, essa transferência é permitida e ocorre com altas taxas de transferência, resultando em um decréscimo do decaimento radiativo.

Figura 63: Comparação dos espectros de emissão do complexo $\{\text{Eu}[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})]_3\}$ em atmosferas de nitrogênio e oxigênio para as soluções em DMSO, com comprimento de onda de excitação em 285 nm e desvios de fenda de excitação de 2,0 nm e emissão de 1,0 nm, com filtro de corte de 400 nm.

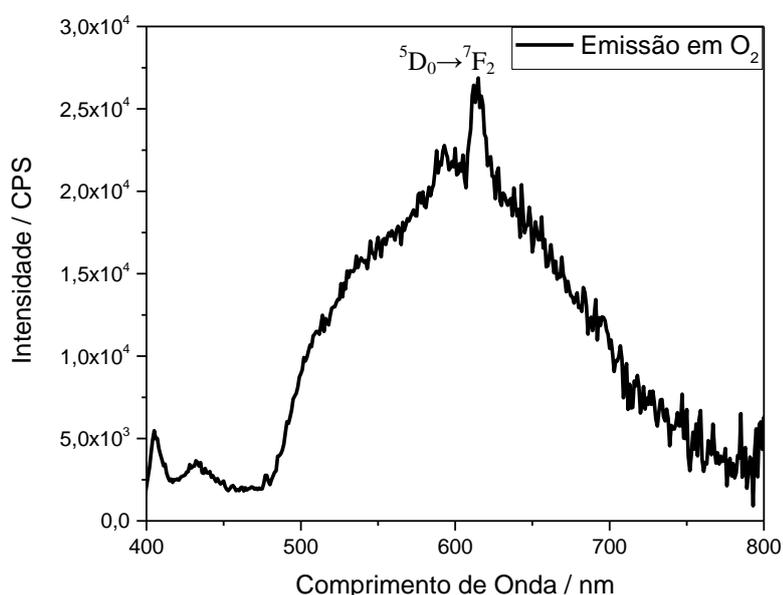


Fonte: Autoria própria.

O espectro em atmosfera de oxigênio é semelhante ao obtido quando a medida é realizada em atmosfera ambiente, isso mostra que em solução a presença de oxigênio tem grande influência sobre a emissão. O espectro obtido em atmosfera de oxigênio apresenta um máximo em 614 nm, com a banda de emissão do íon európio referente à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, como pode ser visto na Figura 64. A banda em 594 nm, segunda banda de maior intensidade, pode ter influência da banda atribuída à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, uma vez que esta aparece nessa região. Quando a atmosfera era novamente alterada para nitrogênio era novamente observada o mesmo perfil anterior.

As medidas sob as diferentes atmosferas foram também realizadas em diclorometano e dimetilsulfóxido, observando-se os mesmos perfis, porém, como o primeiro solvente é volátil, evaporava-se com facilidade durante a realização das medidas, diferentemente do dimetilsulfóxido. Como não houveram grandes alterações no perfil das bandas, pode-se afirmar que a mudança de solvente não tem tanta influência sobre os perfis das bandas.

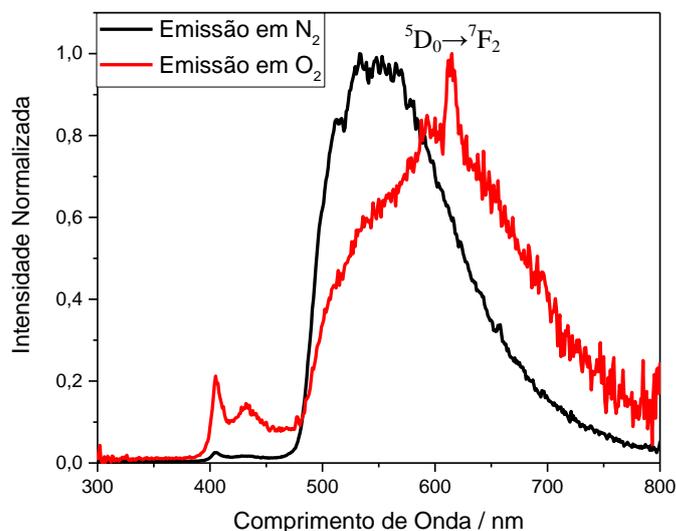
Figura 64: Espectro de Emissão do complexo $\{\text{Eu}[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})]_3\}$ em atmosfera de oxigênio em solução de DMSO, com comprimento de onda de excitação de 285 nm com desvios de fendas de 2,0 nm e filtro de 400 nm.



Fonte: Autoria própria.

A comparação do perfil da emissão nas duas atmosferas pode ser vista na Figura 65. É possível notar o deslocamento no máximo de emissão, deslocado para o vermelho em atmosfera de oxigênio. Em atmosfera de oxigênio ocorre uma diminuição da emissão por parte do complexo de irídio, que pode ser observada como um ombro na região próxima a 540 nm, sendo, portanto, desfavorecida, o que evidencia a emissão por parte do íon európio. Enquanto que a atmosfera de nitrogênio favorece a emissão por parte do complexo de irídio.

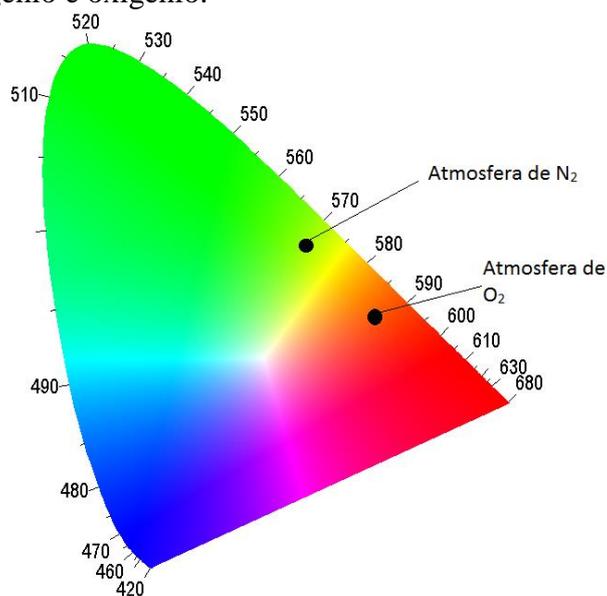
Figura 65: Comparação dos espectros de emissão do complexo $\{\text{Eu}[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})_3\}$ em atmosferas de nitrogênio e oxigênio em solução de DMSO.



Fonte: Autoria própria.

A partir dos espectros de emissão foi gerado o diagrama de cromaticidade utilizando o software Spectra Lux[36], mostrado na Figura 66, onde é mostrado que a emissão em atmosfera de nitrogênio está na região do verde, e em atmosfera de oxigênio está na região do laranja, próxima ao vermelho.

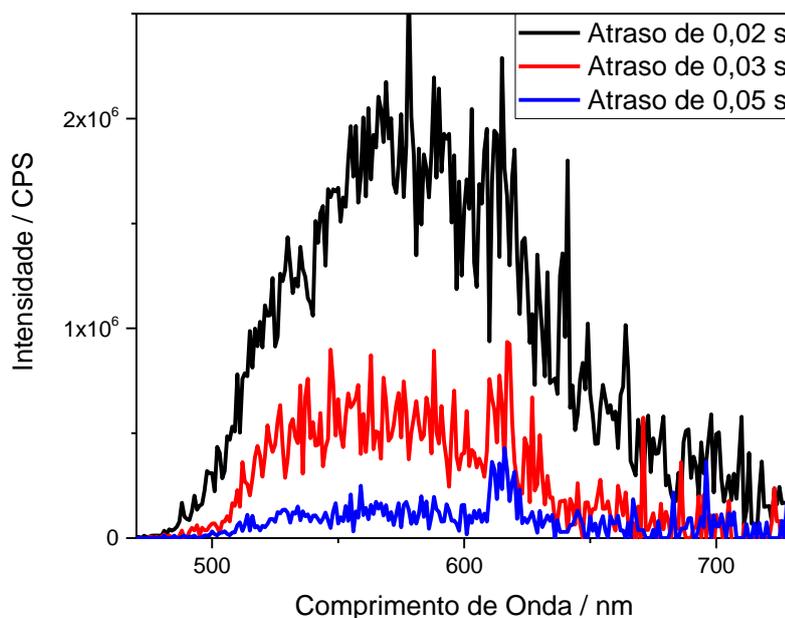
Figura 66: Diagrama de Cromaticidade do complexo $\{\text{Eu}[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})_3\}$ em atmosferas de nitrogênio e oxigênio.



Fonte: Gerado pelo software Spectra Lux[36].

Em atmosfera de nitrogênio, a emissão do íon európio é observada apenas quando há atraso na detecção das medidas, como mostrado na Figura 67.

Figura 67: Espectros de emissão da solução do complexo $\{\text{Eu}[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})]_3\}$ com atraso na detecção de 0,02 s, 0,03 s e 0,05 s em atmosfera de nitrogênio. O comprimento de onda de excitação foi fixado em 285 nm com desvio de fenda de excitação e emissão de 2,0 nm e 1,0 nm, respectivamente, com filtro de corte de 400 nm.

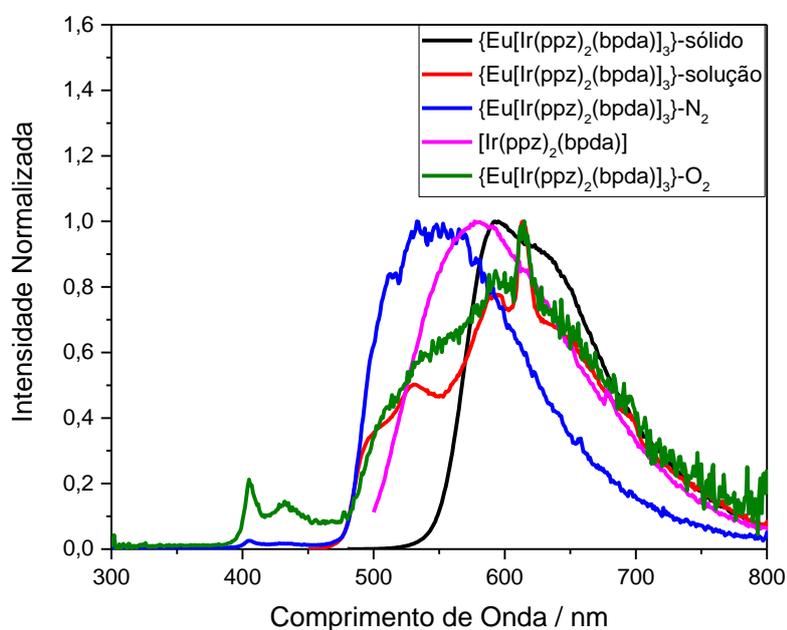


Fonte: Autoria própria.

Com o atraso na detecção de 0,02 s observa-se o aparecimento da banda atribuída à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ em 615 nm, resultado da diminuição da intensidade de emissão da banda com máximo na região de 575 nm. Aumentando o atraso na detecção para 0,03 s, é observada a banda em 615 nm com a mesma intensidade da banda em 575 nm. Isso mostra que esta última banda apresenta um tempo de vida menor que a banda do európio. O que é mostrado com a emissão com atraso de 0,05 s, onde a banda em 615 nm se torna mais intensa. Não foram observadas outras bandas referentes às transições do íon európio, sendo essas encobertas pela banda larga de emissão do complexo de irídio ou estão imperceptíveis devido à baixa intensidade das bandas e também à baixa resolução dos espectros, uma vez que a quantidade de ruído observado é alta e impossibilita a distinção entre as bandas com baixa intensidade e o ruído.

Comparando os espectros de emissão dos complexos na Figura 68 nota-se que com a presença do ligante 2,2'-bipiridino-3,3'-ácido dicarboxílico ocorre uma diminuição da energia de emissão, quando comparada ao dímero, Figura 51, com o máximo de emissão dos complexos que contêm o ligante sendo deslocados em quase cem nanômetros, devido, provavelmente, à diminuição da energia do estado híbrido após a combinação com os níveis do novo ligante. Essa diminuição de energia faz com que não haja uma transferência efetiva para o lantanídeo, já que os níveis de energia são próximos e há a possibilidade de retrotransferência.

Figura 68: Espectros de emissão dos complexos $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})]$ e $\{\text{Eu}[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})]_3\}$.



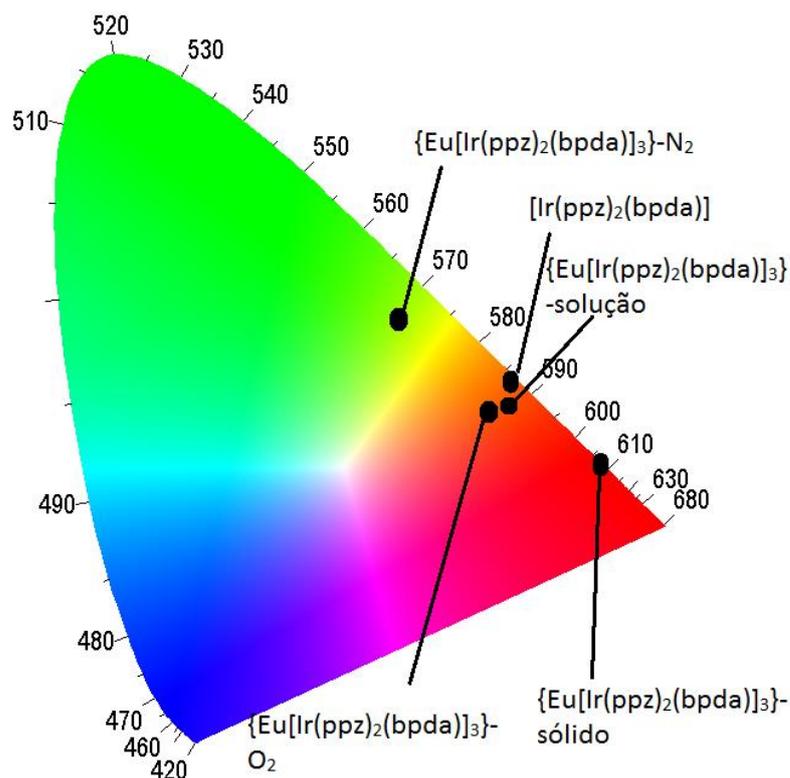
Fonte: A autoria própria.

O máximo de emissão do complexo de irídio $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})]$ está numa região próxima ao máximo dos espectros de emissão do complexo heterobimetálico, sendo que o primeiro apresenta máximo em maior energia que o segundo complexo, com exceção da medida realizada em atmosfera de nitrogênio.

O perfil dos espectros em solução de diclorometano em atmosfera ambiente e do espectro em solução de dimetilsulfóxido realizado em atmosfera de oxigênio é semelhante, isso mostra que em solução a presença de oxigênio tem grande influência sobre a emissão, uma vez que em atmosfera ambiente é observado o mesmo perfil.

Com auxílio do software Spectra Lux[36], foi gerado um Diagrama de Cromaticidade dos espectros de emissão dos complexos, com base nos espectros da Figura 68. O Diagrama é mostrado na Figura 69.

Figura 69: Diagrama de Cromaticidade do complexo $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})]$ e do complexo $\{\text{Eu}[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})]_3\}$ em amostra sólida, solução e em atmosferas de nitrogênio e oxigênio.



Fonte: Gerado pelo software Spectra Lux[36].

As emissões do complexo heterobimetálico estão na região do vermelho ou alaranjado, assim como a emissão do complexo de irídio $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})]$. A única exceção é a emissão em atmosfera de nitrogênio, que está na região do verde, o que já era esperado pela banda de emissão estar deslocada para uma região de maior energia.

Utilizando o software ImageJ foram estimados os valores de comprimento de onda dominante de emissão e pureza de cor para cada ponto do diagrama de cromaticidade. Os dados estimados estão na Tabela 13.

Tabela 13: Comprimento de Onda Dominante, Pureza de Cor das emissões dos complexos $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})]$ e $\{\text{Eu}[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})]_3\}$.

Amostra	Comprimento de Onda Dominante / nm	Pureza de Cor / %	Coordenada X	Coordenada Y
$[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})]$	587	95,75	0,5490	04354
$\{\text{Eu}[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})]_3\}$ - sólido	608	100	0,6558	0,3385
$\{\text{Eu}[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})]_3\}$ - solução	591	86,65	0,5433	0,4064
$\{\text{Eu}[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})]_3\}$ - atmosfera de N_2	568	78,88	0,4157	0,5112
$\{\text{Eu}[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})]_3\}$ - atmosfera de O_2	592	77,66	0,5262	0,3985

Fonte: Autoria própria.

Os valores de pureza são altos, uma vez que os pontos indicados no diagrama estão próximos às extremidades do diagrama. Era esperado que esses valores fossem menores, tendo em vista que os espectros de emissão apresentam bandas largas de emissão, e geralmente esses valores são obtidos para emissões com bandas finas e intensas, sendo quase monocromáticas.

5. CONCLUSÕES

A formação dos complexos $[\text{Ir}(\text{amppz})_2(\mu\text{-Cl})]_2$, $\{\text{Eu}[\text{Ir}(\text{amppz})_2(\text{bpda})]_3\}$, $\text{Na}_3[\text{Eu}(\text{bpda})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})]$ e $\{\text{Eu}[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})]_3\}$ pode ser evidenciada devido aos deslocamentos na frequência das bandas das ligações diretamente influenciadas pela coordenação aos íon metálicos, como por exemplo, as bandas referentes aos estiramentos das ligações C=C, C=N e C=O. Outras evidências são o aparecimento e desaparecimento de bandas, como aparecimento do estiramento do grupo carboxilato e desaparecimento do estiramento da ligação C=O nos complexos com o ligante bpda.

Outro indício de que houve a coordenação é o aparecimento das bandas da transferência de carga metal-ligante nos espectros dos complexos. Para os complexos $\{\text{Eu}[\text{Ir}(\text{amppz})_2(\text{bpda})]_3\}$, $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})]$ e $\{\text{Eu}[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})]_3\}$ são observadas bandas referentes aos estados singlete e tripleto da transferência de carga metal ligante ($^1\text{MLCT}$ e $^3\text{MLCT}$), diferentemente do que era observado nos espectros dos dímeros precursores, que apresentam apenas as bandas atribuídas ao estado singlete, indicando que as bandas do estado tripleto acima de 400 nm estão relacionadas à presença do ligante bpda.

Através dos resultados obtidos na titulação complexométrica, das medidas de condutividade e de análise térmica foi possível propor a estequiometria do complexo de európio com o ligante bpda, resultando na fórmula $\text{Na}_3[\text{Eu}(\text{bpda})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, com proporção de três ligantes para cada íon metálico, formando um complexo com carga 3-, com a necessidade de três íons sódio para balancear a carga e três moléculas de água coordenadas ao íon metálico.

Mesmo com o uso de ligantes do tipo fenilpirazol, neste caso o ligante 1-fenilpirazol e o ligante 5-amino-3-metil-1-fenilpirazol, cujos dímeros de irídio apresentam emissão em região de alta energia, os complexos de irídio com o ligante bpda apresentam nível emissor próximo em energia ao nível emissor do íon európio, o que resulta numa baixa eficiência na transferência de energia, com alta taxa de retrotransferência, sendo, então, observadas bandas largas de emissão do complexo de irídio, sobrepondo as emissões do íon lantanídeo. Nos complexos heterobimetálicos as emissões do íon európio são melhores observadas quando há atrasos na detecção das medidas, indicando que este íon possui tempo de vida superior ao tempo de vida do estado excitado do complexo de irídio.

Alternando a atmosfera do meio entre nitrogênio e oxigênio, ocorrem mudanças na intensidade e no perfil da emissão do complexo $\{\text{Eu}[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})]_3\}$, sendo que em atmosfera de nitrogênio há o favorecimento da emissão por parte do complexo de irídio, com o aumento da intensidade de emissão, enquanto que em atmosfera de oxigênio há uma redução drástica na intensidade da banda de emissão do complexo de irídio, possibilitando a visualização da emissão do íon európio referente a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. Com base nessa diferença de perfis e na intensidade das bandas de emissão há a possibilidade deste complexo ser utilizado como um sensor para oxigênio.

6. PERSPECTIVAS FUTURAS

Este trabalho trouxe importantes contribuições na compreensão do mecanismo de transferência de energia entre os complexos de irídio e de európio, que é uma área que ainda pouco explorada e compreendida. Como elevar a energia dos ligantes ciclometalatos do irídio, mudando o anel nitrogenado de seis membros por um de cinco não resultou em aumento na energia do nível emissor, a perspectiva desse trabalho é a troca do ligante em ponte para aumentar a energia do nível emissor do complexo de irídio e assim observar uma transferência mais eficiente para o íon európio.

7. REFERÊNCIAS

- [1] D'ALÉO, A. et al. Charge transfer excited states sensitization of lanthanide emitting from the visible to the near-infra-red. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 256, n. 15-16, p. 1604–1620, ago. 2012.
- [2] WYBOURNE, B. G. **Spectroscopic Properties of Rare Earths**. New York: Interscience Publishers, 1965.
- [3] TRIFONOV, D. N. **THE RARE-EARTH ELEMENTS**. New York: PERGAMON PRESS, 1963.
- [4] LIU, G. **Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials**. Berlim: Springer, 2005.
- [5] CHEN, F.-F. et al. Sensitized luminescence from lanthanides in d–f bimetallic complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 254, n. 9-10, p. 991–1010, maio 2010.
- [6] WEISSMAN, S. I. Intramolecular Energy Transfer The Fluorescence of Complexes of Europium. **The Journal of Chemical Physics**, v. 10, n. 4, p. 214–217, abr. 1942.
- [7] WHAN, R. E. SPECTROSCOPIC STUDIES OF RARE EARTH CHELATES. v. 743, n. 2, 1961.
- [8] LIAN, P. et al. Synthesis, characteristics and photoluminescent properties of novel Ir-Eu heteronuclear complexes containing 2-carboxyl-pyrimidine as a bridging ligand. **Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)**, v. 40, n. 20, p. 5476–82, 28 maio 2011.
- [9] ELISEEVA, S. V; BÜNZLI, J.-C. G. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences. **Chemical Society reviews**, v. 39, n. 1, p. 189–227, jan. 2010.
- [10] MIESSLER, G. L.; FISCHER, P. J.; TARR, DO. A. **Inorganic Chemistry**. 5. ed. [s.l.] Pearson, 2014.
- [11] BISHOP, D. M. **Group Theory And Chemistry** OxfordClarendon Press, , 1973.
- [12] YERSIN, H. **Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials**. Weinheim: WILEY-VCH, 2008.
- [13] THOMPSON, M. E. et al. Organometallic Complexes for Optoelectronic Applications. In: MINGOS, D. M. P.; CRABTREE, R. H. (Eds.). . **Comprehensive Organometallic Chemistry III**. Oxford: Elsevier Ltd, 2007. p. 102–194.
- [14] VANHELMONT, F. W. M. et al. Synthesis , Crystal Structure , High-Resolution Optical Spectroscopy , and Extended Hu Calculations for [Re (CO) 4 (thpy)] (thpy -) 2- (2-Thienyl) pyridinate). Comparison with Related Cyclometalated Complexes. **Inorg. Chem.**, v. 4, n. 7, p. 5512–5517, 1997.
- [15] ZANONI, K. P. S. et al. Ir(III) complexes designed for light-emitting devices: beyond the luminescence color array. **Dalton Transactions**, v. 44, n. 33, p. 14559–14573, 2015.
- [16] SYKES, D. et al. d→f energy transfer in Ir(III)/Eu(III) dyads: use of a naphthyl spacer as a spatial and energetic “stepping stone”. **Inorganic chemistry**, v. 52, n. 18, p. 10500–11, 16 set. 2013.
- [17] PLA, P. et al. Emission energy of azole-based ionic iridium(III) complexes : a theoretical study †. **Dalton Transactions**, v. 44, p. 8497–8505, 2015.
- [18] DE SÁ, G. F. et al. **Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes**. [s.l: s.n.]. v. 196, 2000.

- [19] FAUSTINO, W. M. et al. Theoretical and Experimental Luminescence Quantum Yields of Coordination Compounds of Trivalent. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 103, p. 572–579, 2005.
- [20] TEIXEIRA, E. S. et al. Chemometric analysis of the luminescence quantum yields in lanthanide ion complexes. **Journal of Luminescence**, v. 170, p. 602–613, 2016.
- [21] COPPO, P. et al. White-light emission from an assembly comprising luminescent iridium and europium complexes. **Angewandte Chemie (International ed. in English)**, v. 44, n. 12, p. 1806–1810, 11 mar. 2005.
- [22] CHEN, F. et al. Highly Efficient Sensitized Red Emission from Europium (III) in Ir - Eu Bimetallic Complexes by 3 MLCT Energy Transfer 2507. **Inorg. Chem.**, v. 47, n. 7, p. 2507–2513, 2008.
- [23] LI, D. et al. Sensitized near-infrared emission of Yb III from an Ir III – Yb III bimetallic complex. **Polyhedron**, v. 28, p. 897–902, 2009.
- [24] SYKES, D. et al. d → f Energy Transfer in a Series of Ir III / Eu III Dyads : Energy-Transfer Mechanisms and White-Light Emission †. **Inorganic Chemistry**, v. 50, p. 11323–11339, 2011.
- [25] CABRAL, F. M.; LIMA, S. A. M. **Complexos intermetálicos de irídio e európio: sensibilização via banda de transferência de carga metal ligante**. [s.l.] Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, 2014.
- [26] NONOYAMA, M. Benzo[h]quinolin-10-yl-N Iridium(III) Complexes. v. 47, n. 3, p. 767–768, 1974.
- [27] LAMANSKY, S. et al. Synthesis and characterization of phosphorescent cyclometalated iridium complexes. **Inorganic chemistry**, v. 40, n. 7, p. 1704–11, 26 mar. 2001.
- [28] NONOYAMA, M. Chelating C-Metallation of N-Phenylpyrazole with Rhodium(III) and Iridium(III). **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 86, p. 263–267, 1975.
- [29] CARTHIGAYAN, K.; XAVIER, S.; PERIANDY, S. HOMO – LUMO , UV , NLO , NMR and vibrational analysis of 3-methyl-1- phenylpyrazole using FT-IR , FT-RAMAN FT-NMR spectra and HF-DFT computational methods. **SPECTROCHIMICA ACTA PART A: MOLECULAR AND BIOMOLECULAR SPECTROSCOPY**, v. 142, p. 350–363, 2015.
- [30] PRASAD, M. V. S. et al. Vibrational and electronic absorption spectral studies of 5-amino-1- (4-bromophenyl) -3-phenyl-1-H-pyrazole. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 99, p. 379–389, 2012.
- [31] BAHGAT, K.; EL-EMARY, T. Infrared , Raman and NMR spectra , conformational stability , normal coordinate analysis and B3LYP calculations of 5-Amino-3-methyl-1-phenyl-1H-pyrazole-4-carbaldehyde. **Journal of Molecular Structure**, v. 1034, p. 325–335, 2013.
- [32] JANG, J.-H. et al. Blue-green phosphorescent imidazole-based iridium(III) complex with a broad full width at half maximum for solution-processed organic light-emitting diodes. **Synthetic Metals**, v. 203, n. 2015, p. 180–186, 2015.
- [33] HUIXIA, X. et al. Synthesis and characterization of blue-to-green electrophosphorescence emitter based on pyrazole iridium complexes. **Dyes and Pigments**, v. 99, n. 1, p. 67–73, 2013.
- [34] PAVLIK, J. W. et al. Phototransposition Chemistry of 1-Phenylpyrazole. Experimental and Computational Studies. **American Chemistry Society**, v. 115, n. 13, p. 7645–7652, 1993.

- [35] HASEGAWA, Y.; WADA, Y.; YANAGIDA, S. Strategies for the design of luminescent lanthanide (III) complexes and their photonic applications. v. 5, p. 183–202, 2004.
- [36] TELES, F. S.; SANTA-CRUZ, P. A. **Spectra Lux Software v.1.0, Ponto Quântico Nanodispositivos / RENAMI**, 2003.
- [37] FREIRE, R.; DUTRA, J. D.; BISPO, T. D. **LUMPAC**. São Cristóvão, 2016.
- [38] ZHANG, L. et al. Synthesis, structures and photoluminescence of a series of 3D lanthanide–organic coordination polymers constructed from versatile 2,2'-bipyridine-3,3'-dicarboxylic acid 1,1'-dioxide and oxalic acid. **CrystEngComm**, v. 17, p. 4150–4160, 2015.
- [39] ZHOU, Y. et al. 3-D Silver(I)–Lanthanide(III) Heterometallic-Organic Frameworks Constructed from 2,2'-Bipyridine-3,3'-dicarboxylic Acid: Synthesis, Structure, Photoluminescence, and Their Remarkable Thermostability. **Inorganic Chemistry**, v. 53, p. 3362–3370, 2014.
- [40] COLTHUP, N. B.; DALY, L. H.; WIBERLEY, S. E. **Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy**. Third Edit ed. [s.l.] Academic Press, 1990.
- [41] FERREIRA, R. A. S. et al. Dependence of the Lifetime upon the Excitation Energy and Intramolecular Energy Transfer Rates : The 5 D 0 Eu III Emission Case. **Chemistry - A European Journal**, v. 18, n. 38, p. 12130–12139, 2012.