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

Filipe Miranda Cabral

# Complexos intermetálicos de irídio e európio: sensibilização via banda de transferência de carga metal-ligante

**São José do Rio Preto / Presidente Prudente**
**2014**

Filipe Miranda Cabral

# Complexos intermetálicos de irídio e európio: sensibilização via banda de transferência de carga metal-ligante

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

Orientador: Prof. Dr. Sergio Antonio Marques de Lima

**São José do Rio Preto / Presidente Prudente**

**2014**

Cabral, Filipe Miranda.
Complexos intermetálicos de irídio e európio : sensibilização via banda de transferência de carga metal-ligante / Filipe Miranda Cabral. -- São José do Rio Preto, 2014
116 f. : il., gráfs., tabs.

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

1. Química. 2. Metais de terras raras. 3. Energia - Transferência. 4. Compostos intermetálicos. 5. Luminescência. I. Lima, Sérgio Antonio Marques de. II. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. III. Título.

CDU – 546.65

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

Filipe Miranda Cabral

# Complexos intermetálicos de irídio e európio: sensibilização via banda de transferência de carga metal-ligante

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

## Comissão Examinadora

Prof. Dr. Sergio Antonio Marques de Lima

UNESP – Presidente Prudente

Orientador

Profa. Dra. Ana Maria Pires

UNESP – Presidente Prudente

Prof. Dr. Alexandre de Oliveira Legendre

UNESP - BAURU

Presidente Prudente / São José do Rio Preto
27 de junho de 2014

## RESUMO

Íons lantanídeos são utilizados como centros emissores em dispositivos emissores de luz, apresentam alta eficiência de emissão, porém baixa absortividade molar. Este problema pode ser contornado com o uso de ligantes orgânicos com alta absortividade e que transfiram energia de forma eficiente para os íons lantanídeos em complexos. A transferência de energia dos estados singlete e triplete do ligante orgânico para o íon emissor recebe o nome de efeito antena. Os complexos de irídio apresentam alta absortividade molar e um estado excitado, que é uma mistura do estado excitado do ligante com uma banda de transferência de carga metal ligante ($^3$L-TCML) e que pode transferir energia de forma eficiente para os íons lantanídeos. Desta forma, os compostos multicentrados heteronucleares de íons lantanídeos ligados a complexos de irídio por um ligante que faça a ponte entre os centros metálicos podem produzir um efeito "super-antena" aumentando a eficiência de emissão nos íons lantanídeos. No trabalho desenvolvido foram realizadas sínteses e caracterizações de complexos mononucleares contendo íons $Ir^{3+}$ e $Eu^{3+}$, e também complexos bimetálicos tetranucleares ligados em ponte. A caracterização dos complexos foi realizada através das espectroscopias de absorção no infravermelho e UV-Vis e espectroscopia de fotoluminescência. Os espectros de fotoluminescência dos compostos mononucleares sintetizados mostram características semelhantes às encontradas na literatura, enquanto nos complexos heterobimetálicos, inéditos até o presente momento, a emissão é característica tanto dos complexos de $Ir^{3+}$ quanto do íon $Eu^{3+}$, indicando que houve a ligação em ponte entre os complexos, no entanto, a transferência de energia não é eficiente entre os estados excitados $^3$L-TCML e o estado emissor do lantanídeo. Isso ocorre devido à aproximação energética entre esses níveis o que favorece um processo de retro doação. Simulações de geometria e espectros de absorção no UV-Vis foram realizadas encontrando grande concordância entre teoria e experimental.



Palavras-chave: Luminescência, lantanídeos, terras-raras, transferência de energia, transferência de carga metal ligante, OLED, complexos de irídio.

## *ABSTRACT*

*Lanthanides ions are widely used as emitting centers in light emitting devices. They hold high efficiency of emission, but low molar absorption. This problem can be overcome by the use of organic ligands that show highest molar absorbance and are able to transfer the energy of their excited state to the emitting states of the lanthanide ions. The energy transfer from the triplet and singlet levels of organic ligand to the lanthanide ion is called "antenna effect". Iridium complexes hold high molar absorption and an excited state that is a mix of ligand triplet-excited state and a charge-transfer metal to ligand band ($^3$L-MLCT); this energy level can transfer energy efficiently to the lanthanide ions. Therefore*, heteronuclear compounds multicentered of lanthanide ions bonded in bridge with iridium complexes by a ligand that connects the two metallic centers can produce a "super-antenna" effect, increasing the emission efficiency in the lanthanide ions. In this study, we synthesized and characterized mononuclear complexes containing $Ir^{3+}$ and $Eu^{3+}$ ions, and bimetallic tetranuclear complexes ($Ir^{3+}$-$Eu^{3+}$). *These complexes were characterized by infrared absorption spectroscopy, UV-Visible absorption spectroscopy and photoluminescence spectroscopy. The photoluminescence spectra of the mononuclear compounds showed similar characteristics to those encountered in the literature, whereas the heterobimetallic complexes exhibit emission characteristic of both, $Ir^{3+}$ complexes and $Eu^{3+}$ complexes. This suggests that the bond in bridge between the metallic centers did happened, and the energy was transferred from the excited state $^3$L-MLCT to the emitting state of the lanthanide, but this was not very efficient. This may occurs probably by an approximation between the energy levels that favors a backdonation process. Geometry and UV-Vis spectra were simulated using quantum software, finding high agreement between the theory and experimental data.*



*Keywords: Luminescence, lanthanide ions, rare earths, energy transfer, charge-transfer metal to ligand, OLED, iridium complexes.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus, por ter me dado forças para chegar até aqui.

Aos meus pais Maurício e Tânia que sempre me apoiaram em minhas decisões e nos momentos difíceis e sem eles não teria chegado até aqui;

Aos meus avós Juaquim (em memória), Malvina (em memória), Aurélio (em memória) e Benedicta (em memória) que se não fosse por eles também não teria chegado onde cheguei;

A todos os meus tios que contribuíram para que chegasse até aqui;

Ao Professor Doutor Sergio, pela orientação amizade e paciência durante o decorrer de todo o trabalho;

A Professora Doutora Ana Maria Pires, pelo auxílio durante todo o trabalho e pela grande contribuição como banca no exame de qualificação;

A Professora Doutora Beatriz E. Goi pela participação e contribuição no exame de qualificação;

Ao Professor Doutor Eduardo René Pérez Gonzáles, por ceder espaço em seu laboratório para uso do nitrogênio e pelas medidas de massas;

A Edilene, pela amizade e todos os momentos que passamos, sempre me ajudando quando eu precisava, e todos seus conselhos nas horas difíceis;

A todos os amigos do laboratório LLuMeS, Edy, Felipe, Ariane, pela grande contribuição com este trabalho, também ao Airton, André, Alessandra, Marlon, Letícia, Sabrina, Glenda, Andreza, João e Alessandro que de alguma forma contribuíram para este trabalho.

A mestranda Josi pelo abrigo em Araraquara e pelas discussões que muito me ajudaram.

A mestranda Camila Rizzardi Peverari, pelas viagens entre a grande Parapuã e Presidente Prudente e nossas discussões sobre a vida o universo e tudo mais.

As mestrandas Grazi e Eliane pela ajuda na obtenção dos espectros de infravermelho;

Ao doutorando José Diogo de Lisboa Dutra, pelo auxílio com o MOPAC;

Ao doutorando Rafael Dias do Espírito Santo pela realização das medidas de espectrometria de massas;

Aos meus amigos Roni, João Paulo, Thiago, Fernando, Ronaldo, Camila, Halyleu, Rogério, Tamires, Ana, Éber, Rebeca, Carina, Malu pelos momentos que passamos juntos ajudando a refrescar a mente para ter forças pra voltar a escrever;

A equipe de trekking Radicais Livres – Marcos Kobori, Sergio, Ana, Rafael e Thiago - que proporcionou momentos magníficos durante as provas e ficando em 3º lugar na 15ª Copa 98 em 2013 e 3º lugar no enduro a pé do SESC em 2014

A todos os professores que tive durante toda a vida escolar, que se não fosse por eles não chegaria até onde cheguei;

Aos técnicos da central de laboratórios: Paulão, Sidney, Murilo e Gabriel;

Ao programa de pós graduação IBILCE/Unesp

A CAPES pela bolsa concedida.

# DADOS CURRICULARES

## Filipe Miranda Cabral

### Dados pessoais

**Nome** Filipe Miranda Cabral
**Nome em citações bibliográficas** CABRAL, F. M.
**Filiação** Maurício Miranda Cabral e Tânia Cristina Linares Cabral
**Nascimento** 31/01/1988 - Parapuã/SP - Brasil

### Formação acadêmica/titulação

**2012** Mestrado em Química.
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil
Título: Estudo do comportamento fosforescente de complexos inter-hetero-metálicos contendo íons lantanídeos e irídio
Orientador: Sergio Antonio Marques de Lima
Bolsista do(a): Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

**2007 - 2011** Graduação em Química.
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil

Ensino Profissional de nível técnico interrompido(a).
Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza, CEETEPS, São Paulo, Brasil
Ano de interrupção: 2007

**2005 - 2006** Ensino Profissional de nível técnico.
Centro de Formação Profissional Microlins, MICROLINS, Brasil

**2004 - 2005** Ensino Profissional de nível técnico.
Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza, CEETEPS, São Paulo, Brasil

**2003 - 2005** Ensino Médio (2o grau).
EE de Parapuã, EE DE PARAPUÃ, Brasil

### Formação complementar

**2010 - 2010** Curso de curta duração em Fotoquímica.
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil

**2010 - 2010** Curso de curta duração em Maturação de queijos.
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil

**2009 - 2009** Curso de curta duração em Peritos Criminais Químicos.
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil

**2008 - 2008** Curso de curta duração em Materiais luminescentes.
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil

**2008 - 2008** Curso de curta duração em Design Inteligente.
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil

**2008 - 2008** Curso de curta duração em Sensores voltamétricos.
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil

**Produção bibliográfica**

**Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo)**

1. **CABRAL, F. M.**, SANTO, R. D. E., GONZALES, E. R. P., LIMA, S. A. M.
Comparação entre dois métodos de preparação do complexo tris-fenilpiridinato de irídio(III) In: 18º Encontro da SBQ - Regional Interior Paulista Waldemar Saffioti, 2011, São José do Rio Preto. **Livro de Resumos**. 2011.

2. **CABRAL, F. M.**, LIMA, S. A. M.
Determinação de parâmetros experimentais na síntese do complexo tris-fenilpiridinato de irídio(III) In: XXIII Congresso de Iniciação Científica da Unesp, 2011, Presidente Prudente. **Livro de Resumos**. 2011.

**Apresentação de trabalho e palestra**

1. CABRAL, F. M., LIMA, S. A. M. **Síntese e luminescência do complexo tetrakis de európio com 2,2' -bipiridina-3,3' -ácido dicarboxilíco como ligante**, 2014. (Congresso, Apresentação de Trabalho)

2. **CABRAL, F. M.**, BOZZA, A. M., SANTANA, E. F., LIMA, S. A. M.
**Caracterização de complexos de irídio (III) com ligantes β-dicetonatos**, 2013. (Congresso, Apresentação de Trabalho)

3. **CABRAL, F. M.**, LIMA, S. A. M.
**Comparação da emissão entre um complexo mono e hetero bicentrado de irídio.** 2013. (Congresso, Apresentação de Trabalho)

4. **CABRAL, F. M.**, LIMA, S. A. M.
**Síntese e caracterização espectroscópica de complexos heterolépticos de irídio com bis-β-dicetonas atuando como ponte**, 2013. (Simpósio, Apresentação de Trabalho)

5. BOZZA, A. M., **CABRAL, F. M.**, LIMA, S. A. M.
**Síntese de complexos heterolépticos de irídio com ligantes piridínicos e β-dicetonatos**, 2012. (Congresso, Apresentação de Trabalho)

6. **CABRAL, F. M.**, LIMA, S. A. M.
**Sintese de um complexo heteroléptico binuclear de irídio com o ligante tae em ponte**, 2012. (Simpósio, Apresentação de Trabalho)

7. **CABRAL, F. M.**, LIMA, S. A. M.
**Comparação entre dois métodos de preparação do complexo tris-fenilpiridinato de irídio(III)**, 2011. (Congresso, Apresentação de Trabalho)

8. **CABRAL, F. M.**, LIMA, S. A. M.
**Determinação de parâmetros experimentais na síntese do complexo tris-fenilpiridinato de irídio(III)**, 2011. (Congresso, Apresentação de Trabalho)

**Eventos**

**Participação em eventos**

1. Apresentação de Pôster / Painel no(a) **37ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2014. (Congresso)
Síntese e luminescência do complexo tetrakis de európio com 2,2' -bipiridina-3,3' -ácido dicarboxilíco como ligante.

2. Apresentação de Pôster / Painel no(a) **36ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2013. (Congresso)
Caracterização de complexos de irídio (III) com ligantes β-dicetonatos.

3. Apresentação de Pôster / Painel no(a) **36ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2013. (Congresso)
Comparação da emissão entre um complexo mono e hetero bicentrado de irídio.

4. **I Simpósio de Pesquisa em Química**, 2013. (Simpósio)
Síntese e caracterização espectroscópica de complexos heterolépticos de irídio com β-dicetonas atuando como ponte.

5. Apresentação de Pôster / Painel no(a) **II Simpósio de Pós-Graduação em Química e I Simpósio Integrado de Graduação e Pós-Graduação: Ética na Pesquisa e Energia Sustentável**, 2012. (Simpósio)
Síntese de um complexo heteroléptico binuclear de irídio com o ligante tae em ponte.

6. Apresentação de Pôster / Painel no(a) **II WORKSHOP em Ciência e Tecnologia de Materiais Orgânicos e Híbridos**, 2012. (Simpósio)
Síntese de um complexo heteroléptico binuclear de irídio com o ligante 1,1,2,2-tetraacetiletano em ponte.

7. **II Escola de Espectroscopia de Luminescência de Lantanídeos**, 2012. (Outra)

8. Apresentação de Pôster / Painel no(a) **18º Encontro da Sociedade Brasileira de Química Regional Interior Paulista "Waldemar Saffioti"**, 2011. (Encontro)
Comparação entre dois métodos de preparação do complexo tris-fenilpiridinato de irídio(III).

9. Apresentação de Pôster / Painel no(a) **XXIII Congresso de Iniciação Científica da Unesp**, 2011. (Congresso)
Determinação de parâmetros experimentais na síntese do complexo tris-fenilpiridinato de irídio(III).

10. **IV Semana da Química de Presidente Prudente e IX Semana da Química do Centro-Oeste Paulista**, 2011. (Simpósio)

11. **III Semana da Química de Presidente Prudente**, 2010. (Simpósio)

12. Apresentação de Pôster / Painel no(a) **VII Evento de Educação em Química**, 2009. (Encontro)
Proposição de modelo de implantação de laboratório didático de química para uso no ensino médio.

13. **II Semana da Química de Presidente Prudente**, 2009. (Simpósio)

14. **VI Semana da Química do Centro-Oeste Paulista e I Semana da Química de Presidente Prudente**, 2008. (Simpósio)

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação da formação de um complexo entre uma β-dicetonato e um íon lantanídeo. ..... 24
Figura 2: Tautomerismo ceto-enólico que ocorre nas β-dicetonas ..... 24
Figura 3: Diagrama de Jablonski simplificado mostrando como ocorre a transferência de energia entre os ligantes e o íon lantanídeo $Ln^{3+}$, onde S, estado singleto, T, estado tripleto. Adaptado de [1,2,8,10,14,15,19–22] ..... 25
Figura 4: Representação da estrutura do primeiro complexo bimetálico contendo os íons $Ir^{3+}$ e $Eu^{3+}$ reportado na literatura ..... 26
Figura 5: Representação das estruturas dos complexos já reportados na literatura ..... 27
Figura 6: Representação da estrutura dos complexos heteronucleares já encontrados na literatura. ..... 28
Figura 7: Representação de um complexo bimetálico contendo os íons $Ir^{3+}$ e $Eu^{3+}$ ligados em ponte. ..... 29
Figura 8: Representação dos ligantes C^N usados como ligantes nos complexos de Ir. ..... 30
Figura 9: Representação dos ligantes β-dicetonatos ..... 30
Figura 10: Ligantes que atuarão como ponte entre os centros metálicos. ..... 31
Figura 11: Sistema de refluxo utilizado nas sínteses dos compostos de $Ir^{3+}$ ..... 35
Figura 12: Representação da reação de formação do dímero intermediário com Hppy. ..... 35
Figura 13: Representação da reação de formação do dímero intermediário com Hbzq. ..... 36
Figura 14: Representação da formação do complexo heteroléptico $[Ir(ppy)_2(acac)]$. ..... 37
Figura 15: Representação da formação do complexo heteroléptico $[Ir(ppy)_2(Hbpda)]$. ..... 38
Figura 16: Representação do complexo heteroléptico $[Ir(bzq)_2(Hbpda)]$. ..... 39
Figura 17: Representação do complexo heterobimetálico $\{Eu[Ir(bzq)_2(\mu\text{-}bpda)]_3\}$. ..... 39
Figura 18: Representação da formação do complexo $Eu(Hbpda)_3$ ..... 40
Figura 19: Representação da formação do complexo $K[Eu(bpda)_4]$. ..... 41
Figura 20: Representação do complexo heterobimetálico $\{Eu[Ir(ppy)_2(\mu\text{-}bpda)]_3\}$. ..... 41
Figura 21: Representação da formação do complexo $[Gd(bpda)_3]$. ..... 42
Figura 22: Representação da formação do complexo $K[Gd(bpda)_4]$. ..... 43
Figura 23: Representação do complexo heterobimetálico $\{Gd[Ir(ppy)_2(\mu\text{-}bpda)]_3\}$. ..... 44
Figura 24: Espectros no IV obtidos para o ligante Hppy e para o complexo intermediário $[Ir(ppy)_2\text{-}\mu\text{-}Cl_2Ir(ppy)_2]$. ..... 48

Figura 25: Ampliação do espectro da Figura 24 da região de 1700 $cm^{-1}$ a 1300 $cm^{-1}$ onde mudanças características foram observadas. ..... 50
Figura 26: Espectro de absorção no UV-Vis obtido para o ligante Hppy e para o complexo $[Ir(ppy)_2(\mu\text{-}Cl)_2Ir(ppy)_2]$ ..... 50
Figura 27: Espectro de $^1$H-RMN para a Hppy. ..... 52
Figura 28: Espectro de $^1$H-RMN para o dímero intermediário $[Ir(ppy)_2(\mu\text{-}Cl)_2Ir(ppy)_2]$ ..... 52
Figura 29: Espectro de massas obtido para o complexo $[Ir(ppy)_2(\mu\text{-}Cl)_2Ir(ppy)_2]$. ..... 54
Figura 30: Representação da geometria do complexo $[Ir(ppy)_2(\mu\text{-}Cl)_2Ir(ppy)_2]$ . ..... 54
Figura 31: Espectros de absorção na região do UV-Vis obtidos teórico e experimentalmente para o dímero intermediário $[Ir(ppy)_2(\mu\text{-}Cl)_2Ir(ppy)_2]$ ..... 55
Figura 32: Espectros no IV obtidos para o ligante Hbzq e para o complexo intermediário $[Ir(bzq)_2(\mu\text{-}Cl)_2\text{-}Ir(bzq)_2]$ ..... 56
Figura 33: ampliação da região de 1600 $cm^{-1}$ a 1350 $cm^{-1}$ onde as principais mudanças são observadas. ..... 57
Figura 34: Representação da geometria do complexo $[Ir(bzq)_2(\mu\text{-}Cl)_2Ir(bzq)_2]$. ..... 58
Figura 35: Espectros de absorção na região do UV-Vis obtidos teórico e experimentalmente para o ligante Hbzq e teórico para o dímero intermediário $[Ir(bzq)_2(\mu\text{-}Cl)_2Ir(bzq)_2]$. ..... 59
Figura 36: Espectro no IV para o ligante Hacac e o complexo $[Ir(ppy)_2(acac)]$. ..... 60
Figura 37: Ampliação dos espectros mostrados na Figura 36 na região de 1300 $cm^{-1}$ a 400 $cm^{-1}$ mostrando o desaparecimento das bandas referentes a formação do anel do equilíbrio ceto-enólico. ..... 61
Figura 38: Ampliação dos espectros mostrados na Figura 36 na região de 1900 $cm^{-1}$ a 1500 $cm^{-1}$ mostrando o desaparecimento das bandas referentes ao equilíbrio ceto-enólico do ligante β-dicetonato. ..... 62
Figura 39: Representação do equilíbrio ceto-enólico no ligante Hacac. ..... 62
Figura 40: Espectro de absorção no UV-Vis obtido para o dímero intermediário $[Ir(ppy)_2(\mu\text{-}Cl)_2Ir(ppy)_2]$ e para o complexo $[Ir(ppy)_2(acac)]$. ..... 63
Figura 41: Espectro de fotoluminescência em solução de diclorometano obtido para o complexo $[Ir(ppy)_2(acac)]$. ..... 64
Figura 42: Espectro de $^1$H-RMN da acetilacetona (acac). ..... 65
Figura 43: Espectro de $^1$H-RMN do complexo $[Ir(ppy)_2(acac)]$. ..... 66
Figura 44: Espectro de massas para o complexo $[Ir(ppy)_2(acac)]$. ..... 67
Figura 45: Geometria obtida para o complexo $[Ir(ppy)_2(acac)]$. ..... 67

Figura 46: Comparação entre os espectros de absorção no UV-Vis para o complexo [Ir(ppy)$_2$(acac)]. ..... 68
Figura 47: Espectro no IV obtido para o ligante H$_2$bpda e para o complexo [Ir(ppy)$_2$(Hbpda)]. ..... 69
Figura 48: Ampliação da região de 1900 cm$^{-1}$ a 400 cm$^{-1}$ do espectro de absorção no infravermelho para o complexo Ir(ppy)$_2$(Hbpda). ..... 70
Figura 49: Espectro de absorção no UV-Vis obtido para o complexo dimérico [Ir(ppy)$_2$(μ-Cl)$_2$-Ir(ppy)$_2$] e para o complexo [Ir(ppy)$_2$(Hbpda)]. ..... 70
Figura 50: Espectro de fotoluminescência obtido para o complexo [Ir(ppy)$_2$(Hbpda)]. ..... 71
Figura 51: Comparação entre os espectros de emissão dos complexos [Ir(ppy)$_2$(Hbpda)] e [Ir(ppy)$_2$(acac)]. ..... 72
Figura 52: Geometria de menor energia obtida para o complexo [Ir(ppy)$_2$(Hbpda)] ..... 73
Figura 53: Comparação entre os espectros teórico e experimental obtido para o complexos [Ir(ppy)$_2$(Hbpda)] ..... 73
Figura 54: Espectro no IV para o ligante H$_2$bpda e para o complexo [Eu(Hbpda)$_3$]. ..... 74
Figura 55: Ampliação da região de 1000 cm$^{-1}$ a 400 cm$^{-1}$ mostrando o desaparecimento da banda referente à deformação do grupo OH**.** ..... 75
Figura 56: Espectro de fotoluminescência obtido para o complexo [Eu(Hbpda)$_3$]. ..... 76
Figura 57: Espectro no IV para o ligante H$_2$bpda e para o complexo K[Eu(Hbpda)$_4$]. ..... 77
Figura 58: Ampliação da região de 1500 cm$^{-1}$ a 700 cm$^{-1}$, mostrando as principais mudanças observadas ..... 79
Figura 59: Possíveis formas de coordenação do ácido carboxílico ao íon metálico ..... 79
Figura 60: Espectro de fotoluminescência obtido para o complexo K[Eu(Hbpda)$_4$]. ..... 80
Figura 61: Comparação entre os espectros de emissão dos complexos Eu(Hbpda)$_3$ e K[Eu(Hbpda)$_4$] ..... 81
Figura 62: Espectro no IV para o ligante H$_2$bpda e para o complexo {Eu[Ir(ppy)$_2$(μ-bpda)]$_3$}. ..... 82
Figura 63: Ampliação da região de 1800 cm$^{-1}$ a 800 cm$^{-1}$ destacando as principais mudanças observadas. ..... 83
Figura 64: Representação da molécula do ligante H$_2$bpda ..... 84
Figura 65: Espectro de absorção no UV-VIS obtido para o complexo bimetálico {Eu[Ir(ppy)$_2$(μ-bpda)]$_3$} e para o dímero intermediário [Ir(ppy)$_2$(μ-Cl)$_2$Ir(ppy)$_2$]. ..... 84
Figura 66: Espectro de fotoluminescência obtido para o complexo{Eu[Ir(ppy)$_2$(μ-bpda)]$_3$}.. 85

Figura 67: Espectro de fotoluminescência resolvido no tempo obtido para o complexo {Eu[Ir(ppy)$_2$(μ-bpda)]$_3$}. ..... 86
Figura 68: Comparação dos espectros de emissão dos três complexos sintetizados, o [Eu(bpda)$_3$], [Ir(ppy)$_2$(Hbdpa)] e o {Eu[Ir(ppy)$_2$(μ-bpda)]$_3$} ..... 87
Figura 69: Representação estrutural do complexo {Eu[Ir(ppy)$_2$(μ-bpda)]$_3$} pelo *software* Gabedit[65] obtida utilizando o software MOPAC2012[38]. ..... 88
Figura 70: Espectro experimental e teórico obtido para o complexo [Eu[Ir(ppy)$_2$(μ-bpda)]$_3$] 88
Figura 71: Espectro no IV para o ligante $H_2$bpda e para o complexo {Eu[Ir(bzq)$_2$(μ-bpda)]$_3$}. ..... 89
Figura 72: Comparação entre os espectros de absorção no UV-Vis obtido experimentalmente para o ligante Hbzq, e para o complexo {Eu[Ir(bzq)$_2$(μ-bpda)]$_3$} com o espectro teórico do dímero [Ir(bzq)$_2$(μ-Cl)$_2$Ir(bzq)$_2$] ..... 91
Figura 73: Espectro de fotoluminescência obtido para o complexo {Eu[Ir(bzq)$_2$(μ-Hbpda)]$_3$}. ..... 92
Figura 74: Representação da estrutura do complexo {Eu[Ir(bzq)$_2$(μ-bpda)]$_3$} obtida utilizando o software MOPAC2012 [38]..... 92
Figura 75: Comparação entre os espectros de absorção experimental e teórico obtidos para o complexo bimetálico {Eu[Ir(bzq)$_2$(μ-bpda)]$_3$}..... 94
Figura 76: Espectro no IV para o ligante $H_2$bpda e para o complexo [Gd(Hbpda)$_3$]. ..... 95
Figura 77: Ampliação da região de 1800 cm$^{-1}$ a 800 cm$^{-1}$ destacando a principais alterações. 96
Figura 78: Espectro de fotoluminescência obtido para o complexo [Gd(Hbpda)$_3$]..... 97
Figura 79: Espectro de absorção no IV obtido para o complexo K[Gd(Hbpda)$_4$] e para o ligante $H_2$bpda. ..... 98
Figura 80: Ampliação da região de 1800 cm$^{-1}$ a 800 cm$^{-1}$ destacando a principais alterações. 99
Figura 81: Espectro de fotoluminescência obtido para o complexo K[Gd(Hbpda)$_4$]..... 100
Figura 82: Deconvolução da curva do espectro de emissão do complexo K[Gd(Hbpda)$_4$]... 101
Figura 83: Diagrama representando os níveis energéticos do $Eu^{3+}$ e do ligante. ..... 101
Figura 84: Comparação entre os espectros de fotoluminescência obtido para os complexos K[Eu(Hbpda)$_4$] e K[Gd(Hbpda)$_4$]. ..... 102
Figura 85: Espectro de absorção no IV obtido para o ligante $H_2$bpda e para o complexo {Gd[Ir(ppy)$_2$(μ-bpda)]$_3$} ..... 103
Figura 86: Espectros de fotoluminescência obtidos para o complexo {Gd[Ir(ppy)$_2$(μ-bpda)]$_3$}. ..... 104

Figura 87: Deconvolução da curva do espectro de emissão do complexo {Gd[Ir(ppy)$_2$(μ-bpda)]$_3$} ..... 105
Figura 88: Diagrama representando os níveis de energia do íon $Eu^{3+}$ e do ligante complexo [66]. ..... 106
Figura 89: Geometria obtida para o complexo {Gd[Ir(ppy)$_2$(μ-bpda)]$_3$} usando o *software* MOPAC2012 [38]..... 106

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Reagentes utilizados. ..... 32
Tabela 2: Compostos sintetizados, item onde é descrito a síntese e página..... 33
Tabela 3: Atribuições dos espectros no IV para o ligante Hppy e o complexo intermediário $[Ir(ppy)_2(\mu\text{-}Cl)_2Ir(ppy)_2]$[40–45]. ..... 49
Tabela 4: Atribuições do espectro no IV para o ligante Hbzq e o complexo intermediário $[Ir(bzq)_2(\mu\text{-}Cl)_2\text{-}Ir(bzq)_2]$[52]. ..... 57
Tabela 5: Números de onda e atribuições para o ligante Hacac e para o complexo $[Ir(ppy)_2(acac)]$ [53]. ..... 61
Tabela 6: Número de onda e atribuições para o ligante $H_2$bpda e para o complexo $[Ir(ppy)_2(Hbpda)]$ [61,62]..... 69
Tabela 7: Números de onda e atribuições para o ligante $H_2$bpda e para o complexo $[Eu(bpda)_3]$[61,62]. ..... 75
Tabela 8: Números de onda e atribuições para o ligante $H_2$bpda e para o complexo $K[Eu(Hbpda)_4]$ [61,62] ..... 78
Tabela 9: Números de onda e atribuições para o ligante $H_2$bpda e para o complexo $\{Eu[Ir(ppy)_2(\mu\text{-}bpda)]_3\}$ [61,62]..... 83
Tabela 10: Números de onda e atribuições para o ligante $H_2$bpda e para o complexo $\{Eu[Ir(bzq)_2(\mu\text{-}bpda)]_3\}$ [61,62] ..... 90
Tabela 11: Números de onda e atribuições para o ligante $H_2$bpda e para o complexo $[Gd(Hbpda)_3]$ [61,62]..... 95
Tabela 12: Números de onda e atribuições para o ligante $H_2$bpda e para o complexo $K[Gd(Hbpda)_4]$ [61,62] ..... 99
Tabela 13: Números de onda e atribuições para o ligante $H_2$bpda e para o complexo $\{Gd[Ir(ppy)_2(\mu\text{-}bpda)]_3\}$ [61,62] ..... 103
Tabela 14: Pureza de cor e comprimento de onda dominante dos complexos sintetizados... 107

# LISTA DE ABREVIAÇÕES

| | |
|---|---|
| $H_2$tae | 1,1,2,2-tetraacetiletano |
| $^1$H-RMN | Espectrometria de ressonância magnética nuclear de prótons |
| C^N | Ligante ciclometalante |
| DCM | Diclorometano |
| FTIR | Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier |
| $H_2$bpda | 2,2' -bipiridina-3,3' - ácido dicarboxilíco |
| Hacac | Acetilacetona |
| Hbzq | Benzo[h]quinolina |
| Hdbm | Dibenzoilmetano |
| Hppy | 2-fenilpiridina |
| IV | Infravermelho |
| MS | Espectroscopia de massas |
| N^N | Ligante do tipo bipiridinico |
| O^O | β-dicetona, di-ácido carboxílico |
| UV-Vis | Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível |

**SUMÁRIO**


1 INTRODUÇÃO ..... 22

1.1 Luminescência ..... 23

1.1.1 Luminescência de lantanídeos ..... 23

1.2 Complexos β-dicetonatos ..... 24

1.3 Transferência de energia e efeito antena ..... 25

1.4 Complexos bimetálicos ..... 26

2 OBJETIVOS ..... 30

2.1 Objetivos gerais ..... 30

2.2 Objetivos específicos ..... 30

3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS ..... 32

3.1 Síntese dos precursores de Ir ..... 34

3.1.1 Síntese do dímero $[Ir(ppy)_2(\mu\text{-}Cl)_2Ir(ppy)_2]$ ..... 34

3.1.2 Síntese do dímero $[Ir(bzq)_2(\mu\text{-}Cl)_2Ir(bzq)_2]$ ..... 35

3.2 Síntese do $[Ir(ppy)_2(acac)]$ ..... 36

3.3 Síntese do $[Ir(ppy)_2(Hbpda)]$ ..... 37

3.4 Síntese do $[Ir(bzq)_2(Hbpda)]$ ..... 38

3.5 Síntese do complexo bimetálico $\{Eu[Ir(bzq)_2(\mu\text{-}bpda)]_3\}$ ..... 39

3.6 Síntese do $[Eu(Hbpda)_3]$ ..... 40

3.7 Síntese do $K[Eu(Hbpda)_4]$ ..... 40

3.8 Síntese do complexo bimetálico $\{Eu[Ir(ppy)_2(\mu\text{-}bpda)]_3\}$ ..... 41

3.9 Síntese do $[Gd(Hbpda)_3]$ ..... 42

3.10 Síntese do $K[Gd(bpda)_4]$ ..... 43

3.11 Síntese do complexo bimetálico $\{Gd[Ir(ppy)_2(\mu\text{-}bpda)]_3\}$ ..... 43

4 CARACTERIZAÇÕES ..... 45

4.1 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho ..... 45

4.2 Espectroscopia de Fotoluminescência ..... 45

4.3 Espectrometria de ressonância magnética nuclear ..... 46
4.4 Espectrometria de massas ..... 46
4.5 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) ..... 46
4.6 Simulações ..... 47
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO ..... 48
5.1 Caracterizações do $[Ir(ppy)_2(\mu\text{-}Cl)_2Ir(ppy)_2]$ ..... 48
5.1.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) ..... 48
5.1.2 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) ..... 50
5.1.3 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de próton ($^1$H-RMN) da fenilpiridina. ..... 52
5.1.4 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de próton ($^1$H-RMN) do dímero intermediário ..... 52
5.1.5 Espectrometria de massas ..... 53
5.1.6 Simulações ..... 54
5.2 Caracterizações do $[Ir(bzq)_2(\mu\text{-}Cl)_2\text{-}Ir(bzq)_2]$ ..... 56
5.2.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho ..... 56
5.2.2 Simulações ..... 58
5.3 Caracterizações do $[Ir(ppy)_2(acac)]$ ..... 60
5.3.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho ..... 60
5.3.2 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) ..... 63
5.3.3 Espectroscopia de fotoluminescência ..... 64
5.3.4 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de próton para o ligante Hacac ($^1$H-RMN) ..... 65
5.3.5 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio para o complexo $[Ir(ppy)_2(acac)]$ ..... 66
5.3.6 Espectrometria de massas ..... 66
5.3.7 Simulações ..... 67

5.4 Caracterizações do [Ir(ppy)$_2$(Hbpda)] ..... 68
5.4.1 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho ..... 68
5.4.2 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) ..... 70
5.4.3 Espectroscopia de fotoluminescência ..... 71
5.4.4 Simulações ..... 73
5.5 Caracterizações do [Eu(Hbpda)$_3$] ..... 74
5.5.1 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho ..... 74
5.5.2 Espectroscopia de fotoluminescência ..... 76
5.6 Caracterizações do K[Eu(Hbpda)$_4$] ..... 77
5.6.1 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho ..... 77
5.6.2 Espectroscopia de fotoluminescência ..... 80
5.7 Caracterizações do {Eu[Ir(ppy)$_2$(μ-bpda)]$_3$} ..... 82
5.7.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho ..... 82
5.7.2 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) ..... 84
5.7.3 Espectroscopia de fotoluminescência ..... 85
5.7.4 Espectroscopia de fotoluminescência resolvida no tempo ..... 86
5.7.5 Simulações ..... 87
5.8 Caracterizações do {Eu[Ir(bzq)$_2$(μ-bpda)]$_3$} ..... 89
5.8.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho ..... 89
5.8.2 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) ..... 90
5.8.3 Espectroscopia de fotoluminescência ..... 91
5.8.4 Simulações ..... 92
5.9 Caracterizações do [Gd(Hbpda)$_3$] ..... 94
5.9.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho ..... 94
5.9.2 Espectroscopia de fotoluminescência ..... 97
5.10 Caracterizações do K[Gd(Hbpda)$_4$] ..... 98
5.10.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho ..... 98

5.10.2 Espectroscopia de fotoluminescência ..... 100
5.11 Caracterizações do {Gd[Ir(ppy)$_2$(μ-bpda)]$_3$} ..... 102
5.11.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho ..... 102
5.11.2 Espectroscopia de fotoluminescência ..... 104
5.12 Pureza de cor dos compostos obtidos ..... 107
6 CONCLUSÕES ..... 108
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS ..... 109

# 1 INTRODUÇÃO

Nos dias atuais é natural que os indivíduos que fazem parte da sociedade moderna levem consigo um dispositivo equipado com uma tela no bolso sendo a tela desses dispositivos é a principal responsável pelo consumo de energia do equipamento. Sendo assim, o desenvolvimento de dispositivos emissores de luz que ofereçam grande eficiência e baixo consumo energético têm sido tema de diversos estudos [1–4]. Dentre os dispositivos utilizados na confecção de telas estão os OLEDs (do inglês, diodo orgânico emissor de luz), por apresentarem baixo consumo energético são de grande interesse da indústria. Nos OLEDs o princípio de emissão de luz é a eletroluminescência [5]. Na camada emissora desses dispositivos, são utilizados compostos orgânicos ou misturas de compostos orgânicos com complexos metálicos [6].

Os compostos orgânicos utilizados na camada emissora e na síntese dos complexos podem assumir em seu estado excitado os estados singleto ou tripleto, sendo 25 % dos estados excitados gerados de característica singleto – transições permitidas - e os 75 % restante possuem características tripleto – transições proibidas [7]. Desta forma em um dispositivo que trabalhe com os estados fluorescentes, apenas 25 % dos estados excitados são aproveitados, já que a emissão é proveniente do estado singleto, entretanto, utilizando em um dispositivo o estado tripleto – fosforescente – é possível aproveitar 100 % dos estados excitados gerados através de um artifício que misture os estados excitados. Essa mistura dos estados singleto TCML (Transferência de Carga Metal Ligante) ($^1$TCML) e tripleto TCML ($^3$TCML) com tripleto do ligante ($^3$L) cria um estado híbrido tripleto, o $^3$L-TCML, que relaxa as regras de seleção por spin para o decaimento radiativo dos estados tripletos, resultando assim em fosforescência de alta eficiência e baixo tempo de vida de estado excitado. Uma forma de se alcançar essa mistura de estados excitados pode ser a coordenação da molécula orgânica a um íon metálico pesado que apresente um grande acoplamento spin-orbital, como o íon irídio(III) [8].

Para serem utilizados na fabricação de telas, a monocromaticidade é um fator determinante, sendo assim tais compostos devem então apresentar linhas finas de emissão. Tal característica pode ser alcançada utilizando como emissor um íon da série dos lantanídeos, os quais apresentam transições internas f-f que levam ao surgimento de linhas finas de emissão, além do que, por serem átomos de elevado número atômico favorecem o acoplamento spin-orbital assim como o Ir.

## 1.1 Luminescência

O fenômeno da luminescência pode ser definido como emissão de luz por materiais que de alguma forma são capazes de absorver energia e reemiti-la na forma de radiação eletromagnética na região do visível e do infravermelho próximo. Essa emissão ocorre em temperaturas inferiores à radiação de corpo negro na qual a temperatura é responsável pela emissão da luz [9,10]. A fonte que fornece a energia para a excitação caracteriza o tipo da luminescência como: fotoluminescência – quando a energia é absorvida de fótons; catodoluminescência – quando a energia é absorvida de um feixe de elétrons (raios catódicos) e eletroluminescência – quando a energia é fornecida por uma diferença de potencial, entre outros tipos que podem ocorrer [11].

Uma série de íons que atrai grande atenção devido às suas propriedades luminescentes são os lantanídeos que, por apresentarem linhas finas de emissão em certos casos como o $Eu^{3+}$, são objeto de vários estudos. [1,12–15]

### 1.1.1 Luminescência de lantanídeos

Na série dos lantanídeos, a configuração eletrônica dos íons trivalente em seu estado fundamental é $[Xe]4f^n$ (n=0-14) do La-Lu, respectivamente [14,16]. Os elétrons do nível 4f são opticamente ativos e por se encontrarem em camadas internas sofrem pouca influência do ambiente químico ao seu redor, resultando assim em linhas características de emissão.

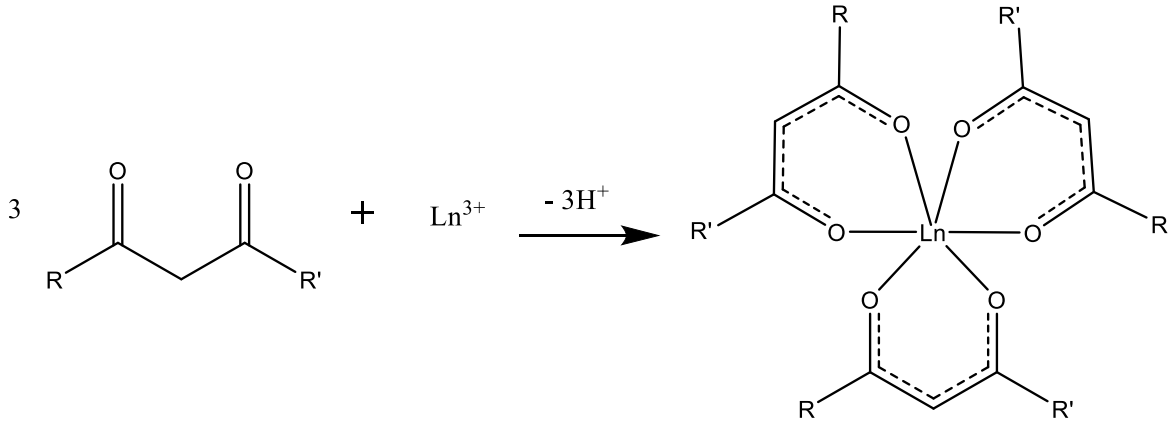
Essas linhas de emissão dos íons lantanídeos são resultado de suas transições internas do tipo f-f. Porém, devido às transições f-f serem proibidas pela regra de Laporte, os íons lantanídeos mesmo apresentando alta eficiência de emissão, apresentam baixa absortividade molar [11]. Para contornar esse problema faz-se o uso de ligantes orgânicos que apresentem alta absortividade molar transfiram energia de forma eficiente para os lantanídeos e possuam a capacidade de formar complexos. Uma classe de ligantes muito utilizada é a das β-dicetonas.

Os íons lantanídeos fazem parte de um grupo maior chamado de terras-raras que, além da série dos lantanídeos, incluem os elementos Sc e Y, por apresentarem características físico-química semelhantes a separação dos elementos do grupo é muito difícil. Para os elementos chamados de lantanídeos, que estão compreendidos entre o La e o Lu, a característica principal é apresentarem elétrons em seus orbitais f internos. Por esses elétrons sofrerem pouca influência do campo externo são amplamente estudados devido suas propriedades óticas [1,12–15].

## 1.2 Complexos β-dicetonatos

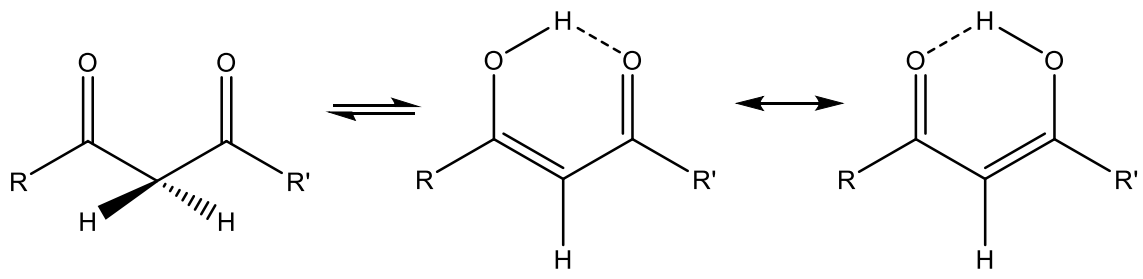
Os íons lantanídeos, pela definição de Person, são classificados como ácidos duros [1]. Por apresentarem essa característica, tendem a ligar-se à bases duras [11] que possuam átomos de O e N disponíveis para a coordenação [17]. As β-dicetonas, por sua vez são classificadas segundo Person como bases quelantes duras contendo átomos de O disponíveis, o que torna um grande atrativo para a coordenação aos íons lantanídeos, dentre eles o $Eu^{3+}$, representado na Figura 1 abaixo.

Figura 1: Representação da formação de um complexo entre uma β-dicetonato e um íon lantanídeo.




Uma característica interessante das β-dicetonas é o tautomerismo ceto-enólico, representado na Figura 2 abaixo, já que na forma enólica um átomo de H está ligado ao átomo de O de uma das carbonilas e apresenta nesse caso características ácidas sendo então facilmente removido resultando no ânion β-dicetonato [18], o que favorece a formação de complexos com átomos metálicos com características de ácidos duros [11].

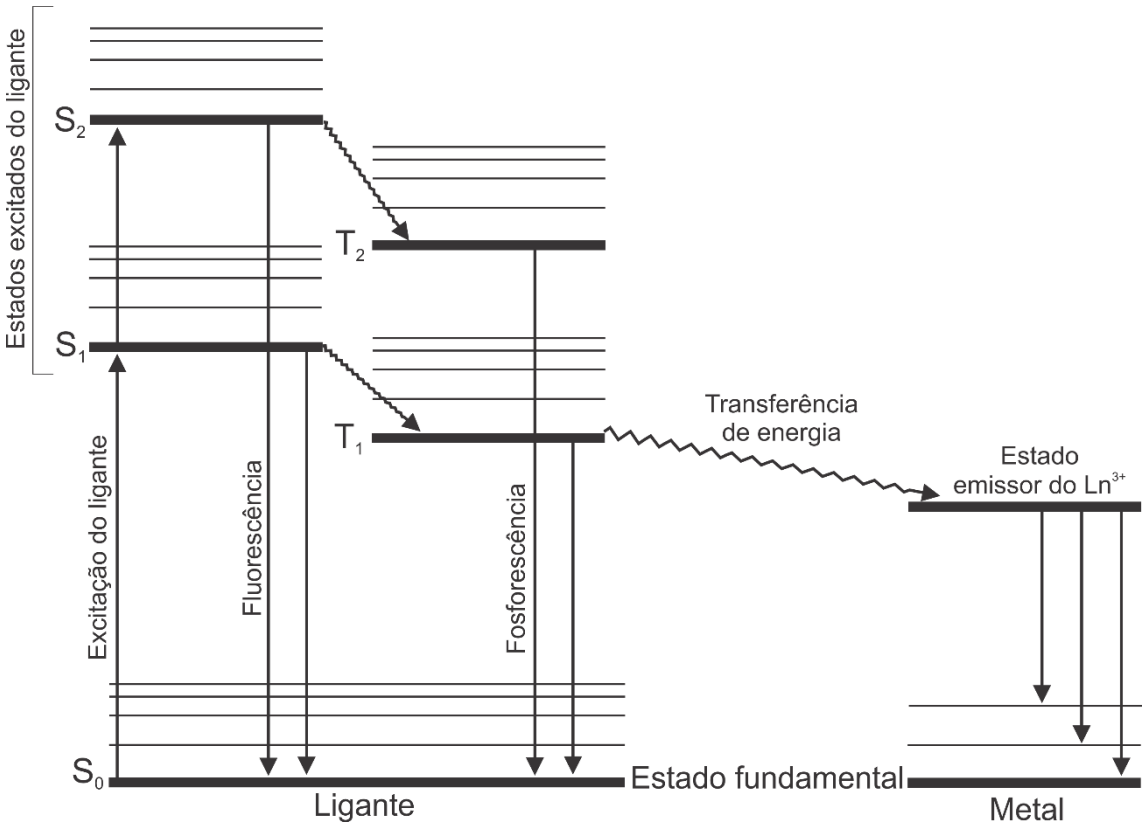
Figura 2: Tautomerismo ceto-enólico que ocorre nas β-dicetonas



## 1.3 Transferência de energia e efeito antena

Como descrito no item 1.1.1, os íons da série dos lantanídeos, apresentam baixa absortividade molar devido às transições eletrônicas serem proibidas pela regra de Laporte [1]. Para contornar esse problema, são usados ligantes orgânicos, como β-dicetonas, que apresentam altos coeficientes de absortividade molar e atuem como uma antena, absorvendo radiação incidente e transferindo para o íon emissor. A essa transferência de energia entre o ligante e o metal central é dado o nome de efeito antena [2,17]. O esquema simplificado desse efeito está representado na Figura 3.

Figura 3: Diagrama de Jablonski simplificado mostrando como ocorre a transferência de energia entre os ligantes e o íon lantanídeo $Ln^{3+}$, onde S, estado singleto, T, estado tripleto. Adaptado de [1,2,8,10,14,15,19–22].



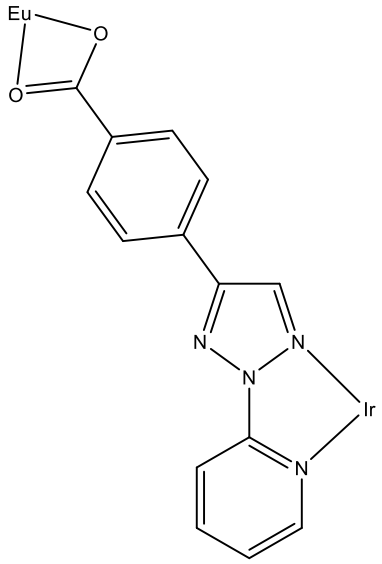

Para que ocorra a população do estado emissor do íon lantanídeo, é preciso que o estado tripleto do ligante orgânico esteja próximo, porém um pouco acima do nível emissor do íon lantanídeo [2,23].

Para a população eficiente do estado emissor dos íons $Eu^{3+}$ - $^5D_0$ - o nível tripleto dos ligantes deve estar em torno de 22.000 $cm^{-1}$, segundo estudo publicado por D'Aléo A. et. al. (2012) [3]

## 1.4 Complexos bimetálicos

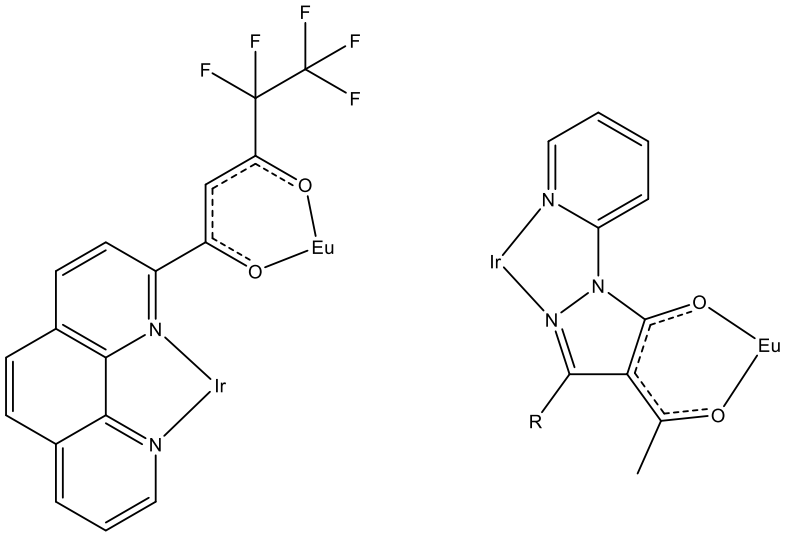
Na literatura são descritos alguns trabalhos sobre complexos bimetálicos contendo os íons $Ir^{3+}$ e $Eu^{3+}$. O primeiro complexo bimetálico com os íons $Ir^{3+}$ e $Eu^{3+}$ [2] foi descrito por De Cola (2005), consistia em um complexo de $Ir^{3+}$ ligado em ponte ao íon $Eu^{3+}$ por um ligante derivado de um ácido carboxílico piridínico, onde os sítios N^N coordenavam-se ao $Ir^{3+}$ e a função ácida era coordenada ao $Eu^{3+}$[24], mostrado na Figura 4.

Figura 4: Representação da estrutura do primeiro complexo bimetálico contendo os íons $Ir^{3+}$ e $Eu^{3+}$ reportado na literatura



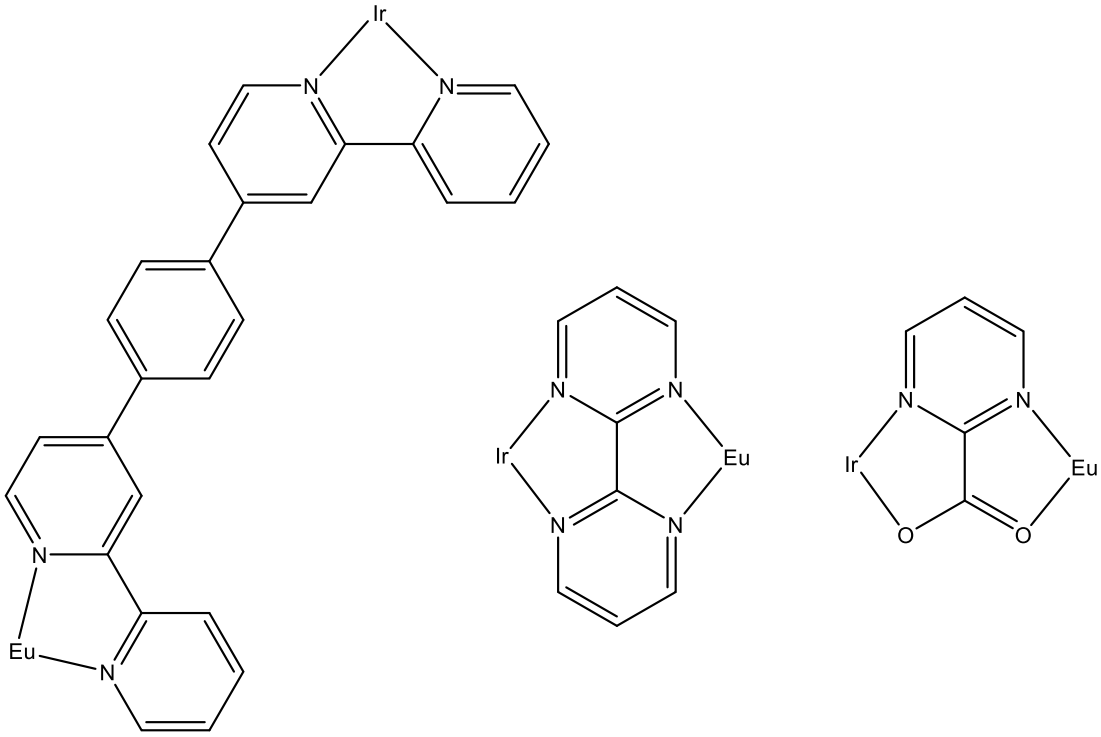

Em 2007, Chen F. et. at, desenvolveram um ligante com 4 sítios de coordenação sendo um deles do tipo N^N e o outro do tipo β-dicetônico (O^O). O sítio N^N coordena-se ao $Ir^{3+}$ e o sítio O^O coordena-se ao $Eu^{3+}$, alcançando alta eficiência na transferência de energia e observando resposta luminescente apenas do íon $Eu^{3+}$ [25]. Assim como o trabalho descrito por Jiang, W. (2011) é usado o mesmo tipo de ligante para atuar como ponte entre os centros metálicos [26]. As estruturas genéricas dos complexos são mostradas na Figura 5.

Figura 5: Representação das estruturas dos complexos já reportados na literatura



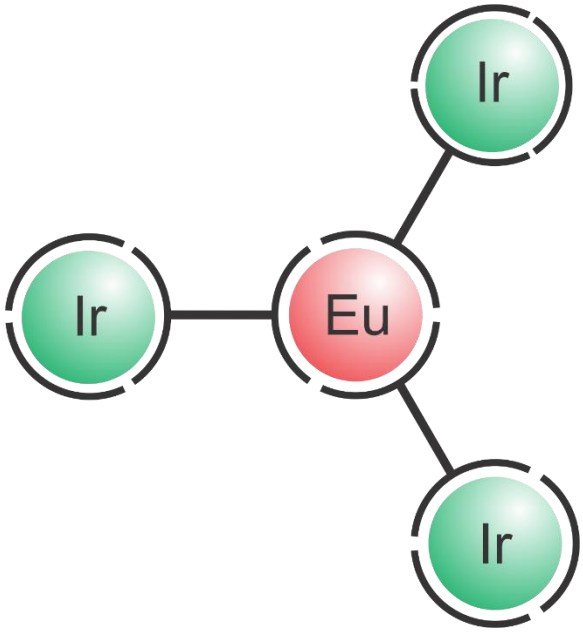

Mais alguns complexos descritos na literatura mostram que é possível a transferência de energia entre complexos de $Ir^{3+}$ e centros emissores de $Eu^{3+}$ usando ligantes em ponte, como o complexo descrito por Chen F. et. at (2009), onde é descrita a transferência de energia eficiente entre complexos de $Ir^{3+}$ para centros emissores de $Eu^{3+}$ através de um ligante em ponte bipirimidinico [27], em que ambos metais coordenam-se a sítios do tipo N^N. Um outro trabalho que descreve o mesmo tipo de ligante entre os centros metálicos é o de Tart, N. (2010) [28], onde usam um ligante com duas funções bipiridinicas. Outro tipo de ligante em ponte também descrito na literatura por Lian, P. et. at. (2011) é o carboxi-pirimidina, no qual os sítios de coordenação são do tipo N^O para ambos metais [29]. Esses complexos estão representados na Figura 6.

Figura 6: Representação da estrutura dos complexos heteronucleares já encontrados na literatura.




Neste trabalho, visando contornar o problema da baixa absortividade molar dos íons lantanídeos e aumentar a absortividade dos compostos, utilizamos complexos de um metal pesado, $Ir^{3+}$. Esse complexo provoca a relaxação das regras de seleção, gerando o acoplamento spin-orbital e facilitando a população do estado tripleto dos ligantes orgânicos, atuando então como uma "super-antena" e, utilizando ligantes que atuem como ponte e transfiram de forma eficiente energia para o íon lantanídeo, obtemos complexos contendo dois centros metálicos, sendo o íon lantanídeo o íon central e emissor com uma eficiência ainda maior. Na Figura 7 está representada a estrutura genérica de um complexo bimetálico contendo os íons $Ir^{3+}$ e $Eu^{3+}$ ligados em ponte, no qual os complexos de $Ir^{3+}$ atuam como uma antena e transferem energia para o íon $Eu^{3+}$.

Figura 7: Representação de um complexo bimetálico contendo os íons $Ir^{3+}$ e $Eu^{3+}$ ligados em ponte.




Baseando-se então nas características dos metais anteriormente descritos e utilizando ligantes orgânicos, descrevemos as sínteses utilizadas no decorrer do trabalho para se obter complexos contendo os íons $Ir^{3+}$ e $Eu^{3+}$, tanto mononuclear, quanto binucleares, homo e heterometálicos.

# 2 OBJETIVOS

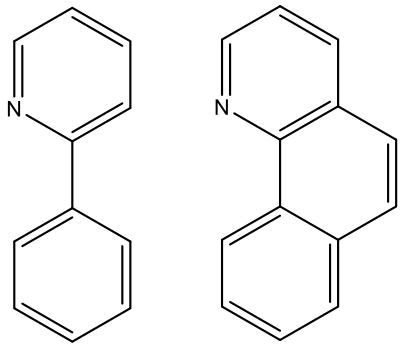
## 2.1 Objetivos gerais

O presente trabalho teve como foco o estudo do comportamento fosforescente e transferência de energia em complexos multicentrados hetero-metálicos contendo os íons európio(III) e irídio(III), para possível aplicação em dispositivos emissores de luz.

## 2.2 Objetivos específicos

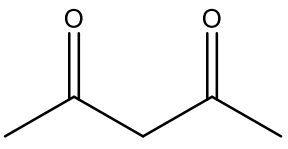
Sintetizar e caracterizar complexos de $Ir^{3+}$ com ligantes orgânicos ciclometalantes do tipo C^N (2-fenilpiridina – Hppy e benzo[h]quinolina – Hbzq) e β-dicetonas (2,4-pentadiona – Hacac) representados nas Figura 8 e Figura 9. Já reportados na literatura, tais complexos foram utilizados como precursores dos complexos heteronucleares.

Figura 8: Representação dos ligantes C^N usados como ligantes nos complexos de Ir.




Hppy Hbzq

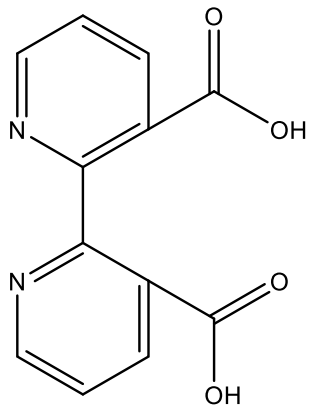
Figura 9: Representação dos ligantes β-dicetonatos




Hacac

Sintetizar e caracterizar complexos de $Eu^{3+}$ e $Gd^{3+}$, com os ligantes 2,2'-bipiridina-3,3'-ácido dicarboxilíco ($H_2$bpda), apresentado na Figura 10, sendo os de $Eu^{3+}$ parâmetro de comparação para a resposta luminescente e o de $Gd^{3+}$ para estudo do nível tripleto, tais complexos ainda são inéditos na literatura.

Figura 10: Ligantes que atuarão como ponte entre os centros metálicos.




$H_2$bpda

E utilizando como ponte entre os centros metálicos o ligante 2,2'-bipiridina-3,3'-ácido dicarboxilíco ($H_2$bpda), representado na Figura 10, sintetizar e caracterizar complexos binucleares de $Eu^{3+}$ e $Ir^{3+}$, sendo o $Eu^{3+}$ o íon central e emissor e complexos contendo $Gd^{3+}$ e $Ir^{3+}$ para estudo dos níveis de energia dos ligantes também sendo esses, compostos ainda inéditos na literatura.

# 3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Na Tabela 1, são listados os reagentes utilizados no desenvolvimento do trabalho e na Tabela 2, são listados os compostos sintetizados, os itens e as páginas onde suas sínteses são descritas.

Tabela 1: Reagentes utilizados.

| Nome | Estado | Abreviação | Fórmula Molecular | Massa Molecular ($g.mol^{-1}$) | Marca |
|---|---|---|---|---|---|
| 2,2' -bipiridina-3,3' - ácido dicarboxilíco 97 % | Sólido | $H_2$bpda | $C_{12}H_8N_2O_4$ | 244,05 | Aldrich |
| 2-etoxietanol 99 % | Líquido | | $C_4H_{10}O_2$ | 90,12 | Aldrich |
| 2-fenilpiridina | Líquido | Hppy | $C_{11}H_9N$ | 155,07 | Aldrich |
| Acetilacetona 99 % | Líquido | Hacac | $C_5H_8O_2$ | 100,05 | Aldrich |
| Ácido clorídrico 37 % (m/v) | Líquido | | HCl | 36,46 | Sigma |
| Benzo[h]quinolina 97 % | Sólido | Hbzq | $C_{13}H_9N$ | 179,07 | Aldrich |
| Brometo de potássio 99,5% | Sólido | | KBr | 119,00 | Aldrich |
| Carbonato de potássio 99 % | Sólido | | $K_2CO_3$ | 138,20 | Cinética |
| Cloreto de irídio hidratado | Sólido | | $IrCl_3 \bullet nH_2O$ | 297,87 | Aldrich |
| Clorofórmio 99,0% | Líquido | | $CHCl_3$ | 119,38 | Vetec |
| Diclorometano 99,8 % | Líquido | DCM | $CH_2Cl_2$ | 83,95 | Aldrich |
| Etanol 99,5% | Líquido | EtOH | $CH_3CH_2OH$ | 46,07 | Synth |
| Hidróxido de sódio 97 % | Sólido | | NaOH | 40,00 | Cinética |
| Metanol 99,8 % | Líquido | MeOH | $CH_3OH$ | 32,03 | Cinética |
| Metóxido de potássio 95 % | Sólido | | $KCH_3O$ | 70,13 | Aldrich |
| Óxido de európio 99,99 % | Sólido | | $Eu_2O_3$ | 351,93 | Aldrich |
| Óxido de gadolínio 99,9 % | Sólido | | $Gd_2O_3$ | 362,50 | Aldrich |

*Não foi possível identificar a marca no frasco

Tabela 2: Compostos sintetizados, item onde é descrito a síntese e página.

| Composto | Descrição da síntese (item) | Página |
|---|---|---|
| $[Ir(ppy)_2(\mu\text{-}Cl)_2Ir(ppy)_2]$ | 3.1.1 | 34 |
| $[Ir(bzq)_2(\mu\text{-}Cl)_2Ir(bzq)_2]$ | 3.1.2 | 35 |
| $[Ir(ppy)_2(acac)]$ | 3.2 | 36 |
| $[Ir(ppy)_2(Hbpda)]$ | 3.3 | 37 |
| $[Ir(bzq)_2(Hbpda)]$ | 3.4 | 38 |
| $\{Eu[Ir(bzq)_2(\mu\text{-}bpda)]_3\}$ | 3.5 | 39 |
| $[Eu(bpda)_3]$ | 3.6 | 40 |
| $K[Eu(bpda)_4]$ | 3.7 | 40 |
| $\{Eu[Ir(ppy)_2(\mu\text{-}bpda)]_3\}$ | 3.8 | 41 |
| $[Gd(Hbpda)_3]$ | 3.9 | 42 |
| $K[Gd(bpda)_4]$ | 3.10 | 43 |
| $\{Gd[Ir(ppy)_2(\mu\text{-}bpda)]_3\}$ | 3.11 | 43 |

## 3.1 Síntese dos precursores de Ir

A síntese de complexos de Ir com ligantes ciclometalantes é feita em duas etapas, como descrito por Nonoyama (1979) et. al. [30]

### 3.1.1 Síntese do dímero $[Ir(ppy)_2(\mu\text{-}Cl)_2Ir(ppy)_2]$

Uma massa de 0,2031 g de $IrCl_3 \cdot nH_2O$ ($6{,}8184 \times 10^{-4}$ mol) foi dissolvida em 2,5 mL de água, junto com 1,3652 g de $K_2CO_3$ ($9{,}8784 \times 10^{-3}$ mol), sendo em seguida adicionado um balão de fundo redondo de 50 mL.

O ligante Hppy – 215 µL ($1{,}5044 \times 10^{-3}$ mol) – foi dissolvido em 7,5 mL de 2-etoxietanol em um béquer separado. Em seguida a solução de Hppy em 2-etoxietanol foi vertida no balão contendo a solução de $IrCl_3 \cdot nH_2O$ e $K_2CO_3$.

O sistema de refluxo foi montado, conforme a Figura 11, e colocado sob agitação e aquecimento por 16 horas a 110 °C em uma atmosfera de fluxo de $N_2$ - é utilizada atmosfera de $N_2$, pois o $Ir^{3+}$ pode reagir com o $O_2$ presente no ar. Após 16 horas o aquecimento foi desligado, esperou-se o sistema atingir a temperatura ambiente, sendo então desmontado, o sólido amarelo formado foi filtrado a vácuo, lavado com água e etanol gelado e seco em dessecador [30,31]. O rendimento da síntese foi de aproximadamente 80%.

O produto obtido foi analisado por espectroscopia de absorção na região do infravermelho, espectroscopia de ressonância magnética nuclear, espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível e espectrometria de massas.

A estrutura do dímero intermediário está representada na Figura 12 abaixo.

Figura 11: Sistema de refluxo adaptado para ser utilizado nas sínteses dos compostos de $Ir^{3+}$.

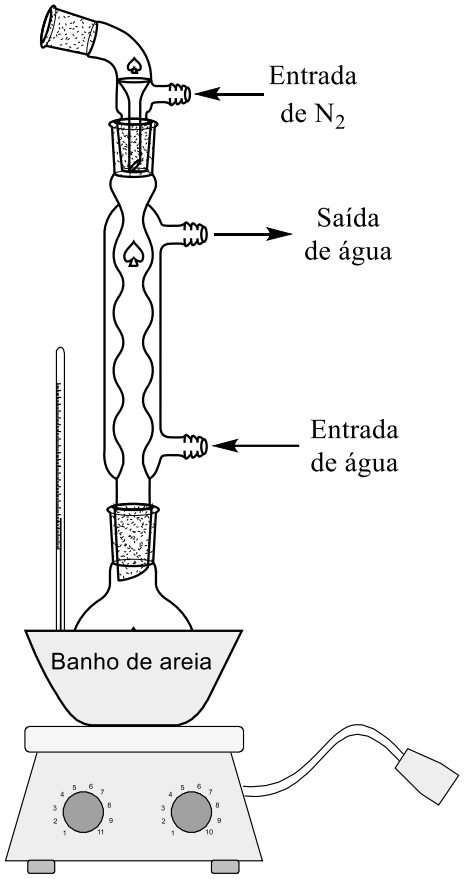
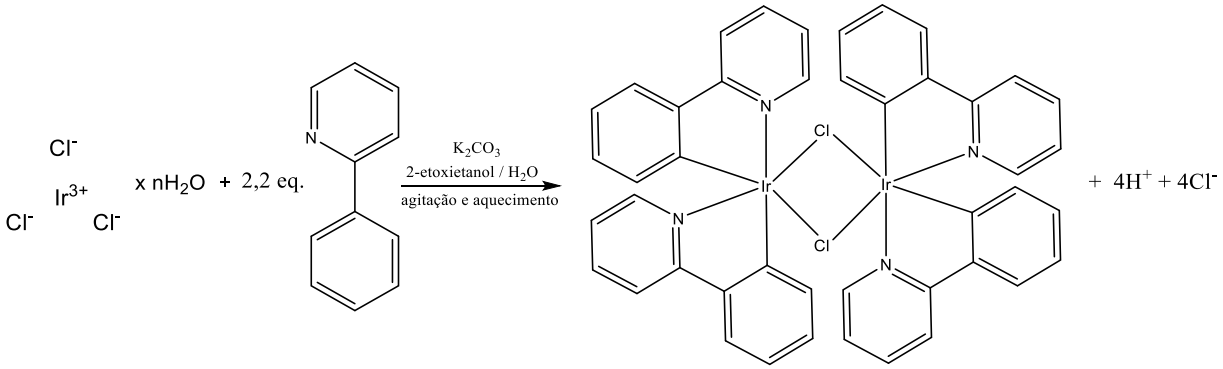



Figura 12: Representação da reação de formação do dímero intermediário com Hppy.




### 3.1.2 Síntese do dímero $[Ir(bzq)_2(\mu\text{-}Cl)_2Ir(bzq)_2]$

Em um béquer, 0,1990 g de $IrCl_3 \cdot nH_2O$ ($6,6808 \times 10^{-4}$ mol) foram dissolvidas em 2,5 mL de água junto com 1,2534 g de $K_2CO_3$ ($9,0694 \times 10^{-3}$ mol) e após a total dissolução dos sólidos, a solução foi transferida para um balão de fundo redondo.

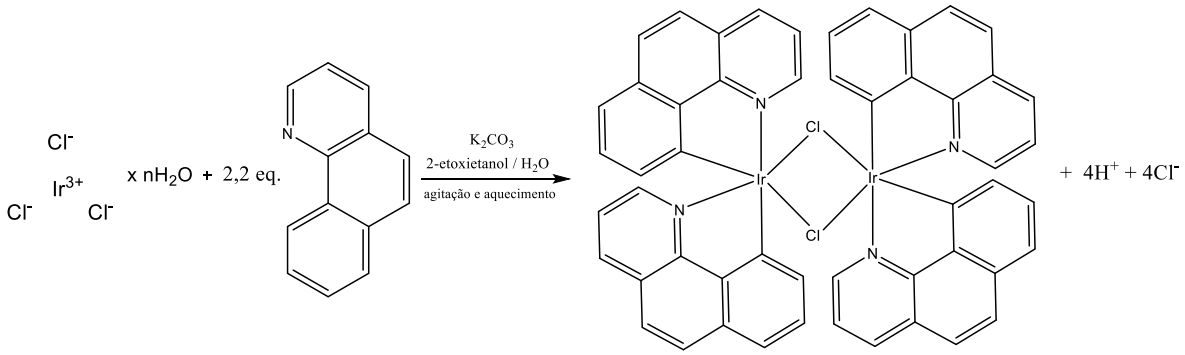
Preparou-se em um béquer, a parte, uma solução de 0,2325 g de Hbzq (1,2983 x $10^{-3}$ mol) em 7,5 mL de 2-etoxietanol. Essa solução foi então vertida no balão contendo a solução de $IrCl_3 \cdot nH_2O$ e $K_2CO_3$.

O sistema de refluxo - Figura 11 - foi montado sob atmosfera em fluxo de $N_2$ e mantido sob agitação e aquecimento a 110 ºC por 16 horas. Após as 16 horas, o aquecimento foi desligado e o sistema foi deixado em repouso até atingir temperatura ambiente. O sólido formado foi filtrado a vácuo, lavado com etanol gelado e seco em dessecador [30,31].

O produto obtido foi analisado por espectroscopia de absorção na região do infravermelho.

A estrutura do dímero obtido nessa síntese está representada na Figura 13.

Figura 13: Representação da reação de formação do dímero intermediário com Hbzq.




## 3.2 Síntese do $[Ir(ppy)_2(acac)]$

Uma massa de 0,0525 g (4,8968 x $10^{-5}$ mol) do dímero precursor $[Ir(ppy)_2(\mu\text{-}Cl)_2Ir(ppy)_2]$, foi adicionada a um balão de fundo redondo de 100 mL seguido pela adição de 15 mL de 2-etoxietanol, 0,1045 g de $K_2CO_3$ (7,5615 x $10^{-4}$ mol), e finalmente de Hacac, 12 µL (1,17 x $10^{-4}$ mol).

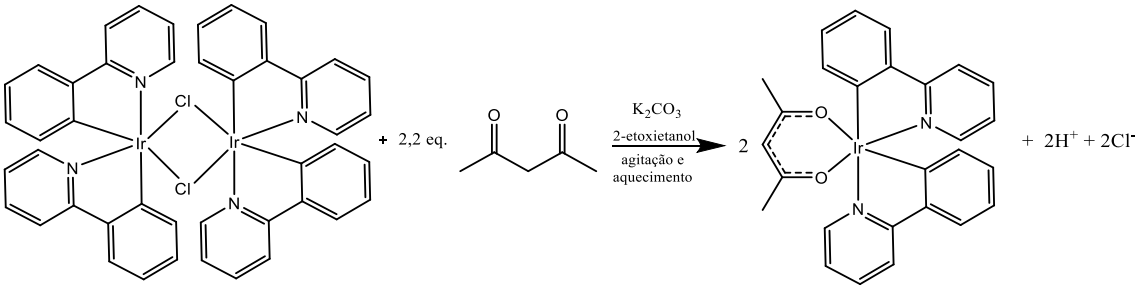
O sistema de refluxo, Figura 11, foi montado e atmosfera em fluxo de $N_2$ foi usada durante toda a síntese. A temperatura foi mantida constante em 65 °C durante uma hora. Após esse tempo, o aquecimento foi desligado e o sistema foi deixado em repouso até atingir temperatura ambiente. Ao atingir a temperatura ambiente, o sistema foi desmontado e 20 mL de água foram adicionados ao balão contendo a mistura reacional que foi então mantida em repouso por mais 2 horas e depois colocado em um banho de gelo por 30 minutos. O sólido

formado foi filtrado a vácuo e seco em dessecador [33]. O rendimento dessa síntese ficou em torno de 70%.

O produto obtido foi analisado por espectroscopia de absorção na região do infravermelho, espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível e espectroscopia de fotoluminescência.

A estrutura do complexo está representada na Figura 14.

Figura 14: Representação da formação do complexo heteroléptico $[Ir(ppy)_2(acac)]$.




## 3.3 Síntese do $[Ir(ppy)_2(Hbpda)]$

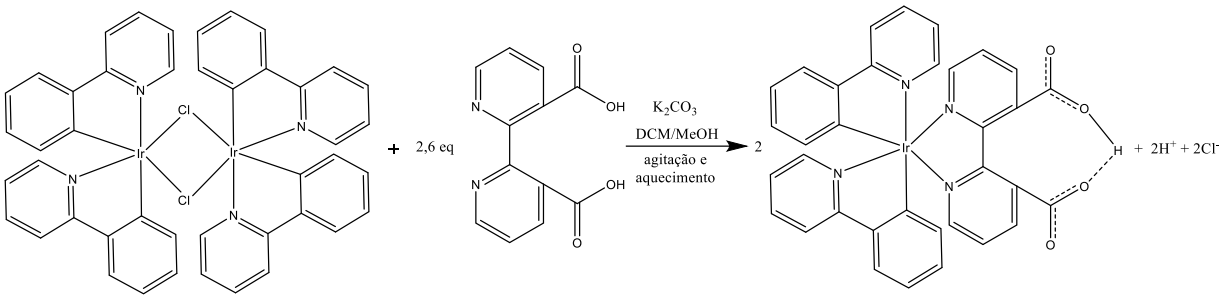
Em um béquer, 0,0504 g ($4{,}7009 \times 10^{-5}$ mol) de $[Ir(ppy)_2(\mu\text{-}Cl)_2Ir(ppy)_2]$ foram dissolvidos em 15 mL de diclorometano, em um segundo béquer foram dissolvidos 2,6 equivalentes do ligante $H_2bpda$ (0,0250 g) e 7 equivalentes de $K_2CO_3$ (0,0926 g) em 15 mL de metanol. Após a total dissolução de ambos os sólidos, a solução do $[Ir(ppy)_2(\mu\text{-}Cl)_2Ir(ppy)_2]$ em diclorometano foi adicionada a um balão de fundo redondo de 100 mL, seguido pela adição da solução metanólica do $H_2bpda$. O sistema de refluxo, Figura 11, foi montado e o sistema foi mantido em agitação e aquecimento a 75 ºC por 24 horas, em atmosfera de fluxo de nitrogênio. Após este período o sistema foi deixado resfriar até temperatura ambiente.

O solvente foi evaporado, utilizando para isso um banho de água, onde o balão foi colocado em um béquer com água e aquecido em capela até evaporação total da mistura de solventes. Depois adicionou-se água ao sólido, que se dissolveu completamente, em seguida o pH da solução foi medido, encontrando-se o valor de 12. Uma solução de HCl (0,5 $mol.L^{-1}$) foi utilizada para reduzir o pH até ~5. Com o ajuste do pH ocorreu a precipitação do sólido que foi então filtrado a vácuo e seco em dessecador [35]. O rendimento dessa síntese foi de 95 %.

O produto obtido foi caracterizado por espectroscopia de absorção na região do infravermelho, espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível e espectroscopia de fotoluminescência.

Na Figura 15, está representada a estrutura do complexo.

Figura 15: Representação da formação do complexo heteroléptico $[Ir(ppy)_2(Hbpda)]$.




## 3.4 Síntese do $[Ir(bzq)_2(Hbpda)]$

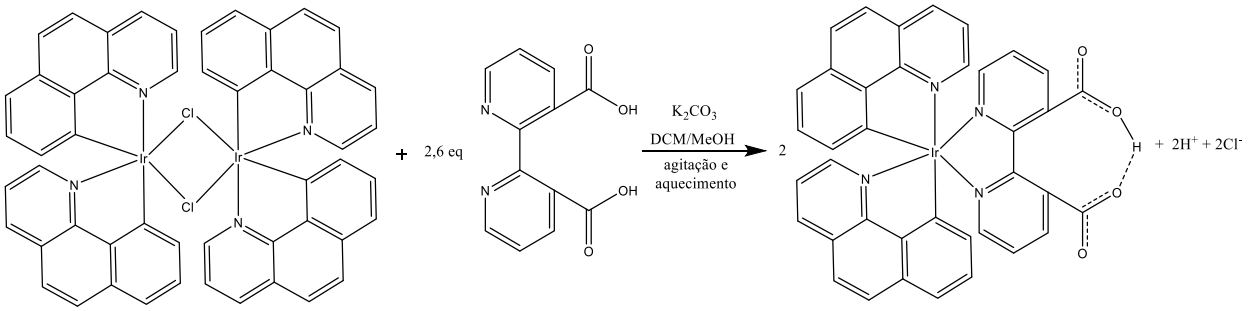
Em um béquer 0,0765 g ($6,5489 \times 10^{-5}$ mol) de $[Ir(bzq)_2\text{-}(\mu\text{-}Cl)_2\text{-}Ir(bzq)_2]$ foi dissolvido em 15 mL de diclorometano, em um segundo béquer foram dissolvidos 2,6 equivalentes do ligante $H_2bpda$ (0,0436 g) e o $K_2CO_3$ (0,1627 g, 6,6 equivalentes) em 15 mL de metanol. Após a total dissolução dos sólidos, a solução do $[Ir(bzq)_2\text{-}(\mu\text{-}Cl)_2\text{-}Ir(bzq)_2]$ em diclorometano foi adicionada a um balão de fundo redondo de 100 mL, seguido pela adição da solução metanólica do $H_2bpda$ e $K_2CO_3$.

O sistema de refluxo foi montado, Figura 11, e mantido em agitação e aquecimento a 75 ºC por 24 horas, sob atmosfera em fluxo de nitrogênio. Após 24 horas o aquecimento foi desligado e o sistema foi deixado em repouso até atingir temperatura ambiente[35].

Nessa etapa não há precipitação do produto, apresentado na Figura 16, sem a correção do pH para ~5.

A solução obtida nessa etapa foi utilizada totalmente na etapa seguinte, a síntese do complexo bimetálico descrita no item 3.5.

Figura 16: Representação do complexo heteroléptico $[Ir(bzq)_2(Hbpda)]$.



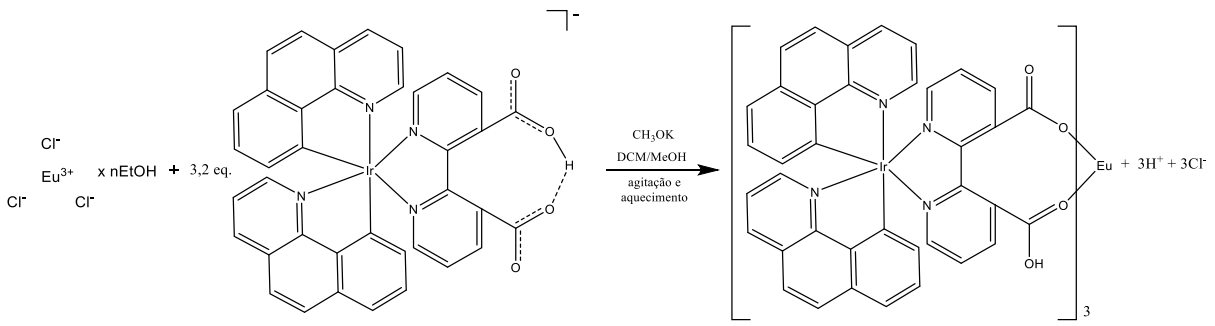

## 3.5 Síntese do complexo bimetálico $\{Eu[Ir(bzq)_2(\mu\text{-}bpda)]_3\}$

Terminada a síntese do item 3.4, sobre toda a solução do complexo $[Ir(bzq)_2(Hbpda)]$ foi gotejada lentamente uma solução etanólica de $EuCl_3$ 0,0565 $mol.L^{-1}$. Após cada pequena adição, o pH era verificado. O pH foi reduzido de aproximadamente 12 com pequenas adições de solução de cloreto de európio até em torno de 5, provocando a precipitação de um sólido que foi filtrado, seco em dessecador.

O produto obtido nesse síntese, Figura 17, foi então caracterizado por espectroscopia de absorção na região do infravermelho, espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível e espectroscopia de luminescência.

Nessa síntese foi utilizado a solução de $EuCl_3$ em substituição ao HCl, eliminando-se assim uma etapa da síntese que consistia na precipitação do $[Ir(bzq)_2(Hbpda)]$.

Figura 17: Representação do complexo heterobimetálico $\{Eu[Ir(bzq)_2(\mu\text{-}bpda)]_3\}$.



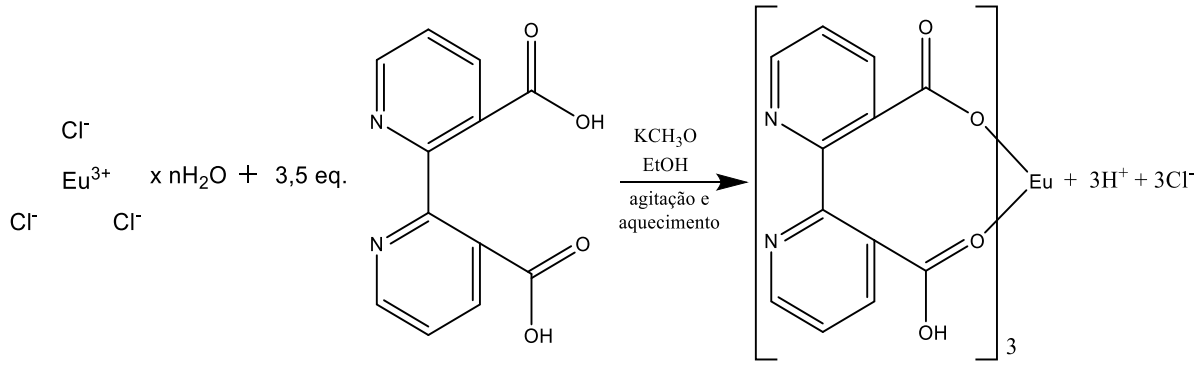
## 3.6 Síntese do [Eu(Hbpda)$_3$]

Uma massa de 0,1053 g (4,3147 x $10^{-4}$ mol) de $H_2$bpda foi dissolvida em 20 mL de etanol, a dissolução ocorreu lentamente, em seguida foi adicionado uma solução 0,098 mol.$L^{-1}$ de $KCH_3O$ para correção do pH que foi ajustado para ~7. Em seguida 2,1 mL da solução etanólica de $EuCl_3$ 0,0565 mol.$L^{-1}$ (1,1865 x $10^{-4}$ mol) foram adicionados com o auxílio de uma micropipeta. O sistema foi mantido em agitação e aquecimento até redução do volume a metade do volume inicial. O sólido formado foi filtrado a vácuo e seco em dessecador. O rendimento foi de aproximadamente 72 %.

O produto obtido foi caracterizado por espectroscopia de absorção na região do infravermelho, espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível e espectroscopia de fotoluminescência.

Na Figura 18, abaixo, está representada a estrutura do complexo.

Figura 18: Representação da formação do complexo Eu(Hbpda)$_3$.

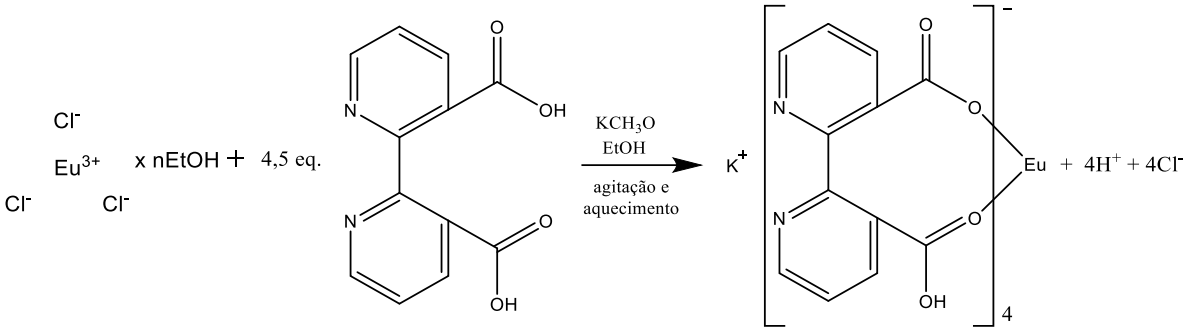



## 3.7 Síntese do K[Eu(Hbpda)$_4$]

Uma massa de 0,097 g (3,9746 x $10^{-4}$ mol) de $H_2$bpda foi dissolvida em etanol, seguido pela adição da uma solução da base $KCH_3O$, 0,098 mol.$L^{-1}$, para correção do pH para ~7. Após a total dissolução do $H_2$bpda 1,7 mL da solução etanólica de $EuCl_3$ 0,0565 mol.$L^{-1}$ (9,605 x $10^{-5}$ mol) foram adicionados ao sistema. O sistema foi deixado em agitação e aquecimento até redução do volume a metade do volume inicial. O sólido formado, representado na Figura 19, foi filtrado a vácuo, lavado com etanol e seco em dessecador. O rendimento foi de 83 %.

O produto obtido foi caracterizado por espectroscopia de absorção na região do infravermelho, espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível e espectroscopia de fotoluminescência.

Figura 19: Representação da formação do complexo K[Eu(bpda)$_4$].




## 3.8 Síntese do complexo bimetálico {Eu[Ir(ppy)$_2$(μ-bpda)]$_3$}

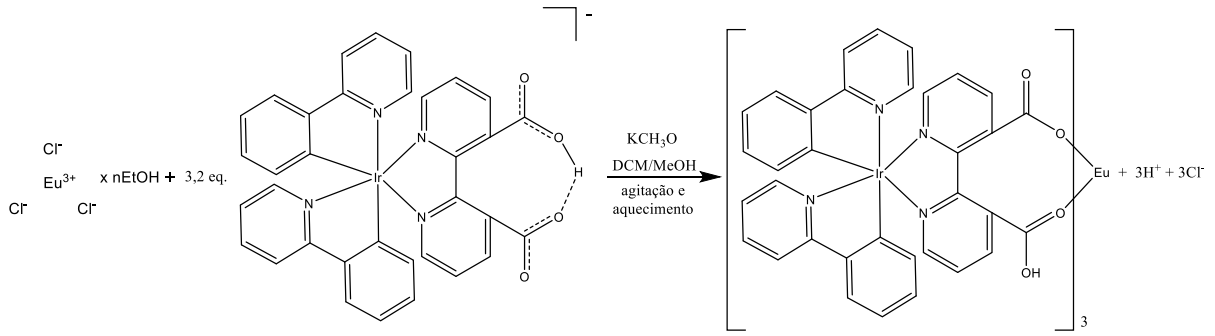
Em um béquer, 0,05 g de (6,7114 x $10^{-5}$ mol) [Ir(ppy)$_2$(Hbpda)] foram dissolvidos em 20 mL de uma mistura 1 diclorometano:1 metanol; uma solução 0,0982 mol.l$^{-1}$ de $KCH_3O$ foi utilizada para ajustar o pH para 8. Após a total dissolução do sólido, 384 μL da solução etanólica de $EuCl_3$ 0,0565 mol.L$^{-1}$ (2,1696 x $10^{-5}$ mol) foram adicionados ao béquer com o auxílio de uma micropipeta. A solução resultante foi deixada em aquecimento e agitação até redução do volume a metade do inicial. A solução, então foi resfriada a temperatura ambiente e colocada em um banho de gelo por 30 minutos. O sólido formado foi filtrado a vácuo e seco em dessecador. O rendimento nessa síntese foi de aproximadamente 69 %.

O produto obtido foi caracterizado por espectroscopia de absorção na região do infravermelho, espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível e espectroscopia de fotoluminescência.

Uma segunda rota sintética utilizada para a produção do mesmo complexo foi a seguinte:

Terminada a síntese do complexo [Ir(ppy)$_2$(Hbpda)], descrita no item 3.3, a solução foi dividida entre dois béqueres. Em um deles foi adicionada uma quantidade aproximada de uma solução 0,0565 mol.L$^{-1}$ de $EuCl_3$ para garantir estequiometria 3 Ir:1 Eu, esperando-se que houvesse a formação do complexo {Eu[Ir(ppy)$_2$(μ-bpda)]$_3$} representado na Figura 20.

Figura 20: Representação do complexo heterobimetálico {Eu[Ir(ppy)$_2$(μ-bpda)]$_3$}.



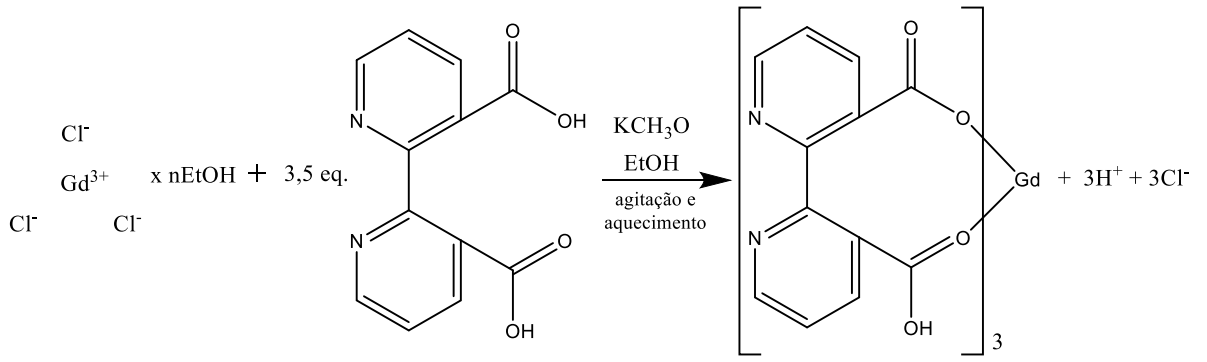

No segundo béquer procedeu-se a adição de uma solução diluída de HCl, para precipitação do complexo [Ir(ppy)$_2$(Hbpda)] como descrita anteriormente no item 3.8.

## 3.9 Síntese do [Gd(Hbpda)$_3$]

Uma massa de 0,1408 g (5,7693 x $10^{-4}$ mol) de $H_2$bpda foi dissolvida em 20 mL de etanol. A dissolução ocorreu lentamente. Foi então adicionado uma solução 0,095 mol.L$^{-1}$ de $KCH_3O$ para correção do pH que foi ajustado para ~7. Em seguida 3,55 mL da solução etanólica de $GdCl_3$ 0,0477 mol.L$^{-1}$ (1,6934 x $10^{-4}$ mol) foram adicionados com o auxílio de uma micropipeta. O sistema foi mantido em agitação e aquecimento até redução do volume a metade do volume inicial. O sólido formado foi filtrado a vácuo e seco em dessecador, e caracterizado por espectroscopia de absorção na região do infravermelho e espectroscopia de fotoluminescência. O rendimento foi de aproximadamente 60 %.

Na Figura 21, abaixo está representada a possível estrutura do complexo obtido.

Figura 21: Representação da formação do complexo [Gd(bpda)$_3$].

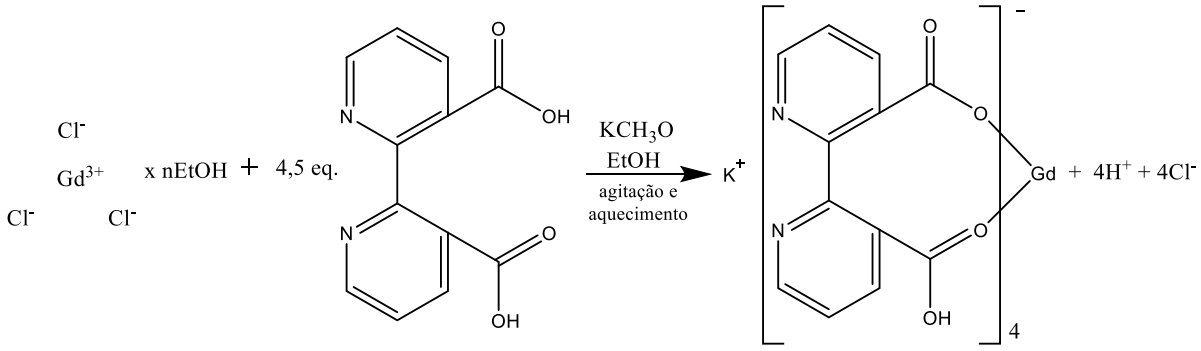


### 3.10 Síntese do K[Gd(bpda)$_4$]

Uma massa de 0,1377 g de (5,6423 x $10^{-4}$ mol) $H_2$bpda foi dissolvida em etanol, seguido da adição da base $KCH_3O$ para correção do pH para ~7. Após a total dissolução do $H_2$bpda 2,7 mL da solução etanólica de $GdCl_3$ 0,0477 mol.$L^{-1}$ (1,2879 x $10^{-4}$ mol) foram adicionados ao béquer. A mistura foi deixada em agitação e aquecimento até redução do volume a metade do volume inicial. O sólido formado foi filtrado a vácuo, lavado com etanol e seco em dessecador, recristalizado e então caracterizado por espectroscopia de absorção na região do infravermelho e espectroscopia de fotoluminescência. O rendimento foi de 91 %.

Na Figura 22, abaixo, está representada a possível estrutura do sólido obtido.

Figura 22: Representação da formação do complexo K[Gd(bpda)$_4$].



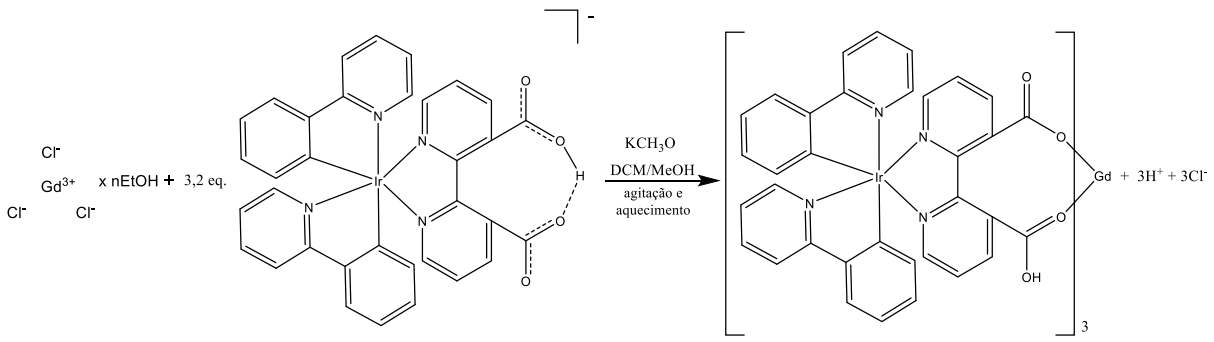

### 3.11 Síntese do complexo bimetálico {Gd[Ir(ppy)$_2$(μ-bpda)]$_3$}

Em um béquer 0,0301 g (4,0403 x $10^{-5}$ mol) de [Ir(ppy)$_2$(Hbpda)] foram dissolvidos em 20 mL de uma mistura 1 diclorometano:1 metanol, uma solução 0,0105 mol.$l^{-1}$ de $KCH_3O$ foi utilizada para ajustar o pH para 8. Após a total dissolução do sólido, 264 μL da solução etanólica de $GdCl_3$ 0,0477 mol.$L^{-1}$ (1,2593 x $10^{-5}$ mol) foram adicionados ao béquer com o auxílio de uma micropipeta. A solução resultante foi deixada em aquecimento e agitação até redução do volume a metade do inicial. A solução, então foi resfriada a temperatura ambiente e colocada em um banho de gelo por 30 minutos. O sólido formado foi filtrado a vácuo e seco em dessecador. O rendimento nessa síntese foi de aproximadamente 64 %.

O produto obtido foi caracterizado por espectroscopia de absorção na região do infravermelho, e espectroscopia de fotoluminescência.

A possível estrutura do complexo {Gd[Ir(ppy)$_2$(μ-bpda)]$_3$} está representada na Figura 23 abaixo.

Figura 23: Representação do complexo heterobimetálico {Gd[Ir(ppy)$_2$(μ-bpda)]$_3$}.



# 4 CARACTERIZAÇÕES

## 4.1 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 Física Química e Biologia da FCT – UNESP – Presidente Prudente.

## 4.2 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, o qual é 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 sincronicidade de varredura com comprimento de onda constante ou da diferença de frequência incluída. 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 à 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 Física, Química e Biologia da FCT-Unesp, sob responsabilidade da Profa. Dra. Ana Maria Pires e do Prof. Dr. Sergio Antonio Marques de Lima.

Algumas medidas foram realizadas no espectrofluorímetro no Instituto de Química de Araraquara. As medidas foram realizadas utilizando o suporte para sólidos em um Espectrofluorímetro Fluorolog Horiba Jobin Yvon, modelo FL3-222, o qual é equipado com lâmpada de xenônio contínua para análise de Fluorescência e de Fosforescência com excitação

no intervalo de 200 a 1000 nm e uma fotomultiplicadora R928 Hamamatsu para detecção do sinal. Este equipamento encontra-se no Departamento de Química Geral e Inorgânica do Instituto de Química (IQ) da Unesp, sob responsabilidade do Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro.

### 4.3 Espectrometria de ressonância magnética nuclear

As medidas de ressonância magnética nuclear (RMN) foram realizadas em um espectrômetro de 300 MHz Fourier com Dual probe $^{13}C/^{1}H$ - Bruker. Para amostras no estado líquido operando a 7.0 Tesla com unidade de temperatura variável das amostras. Sonda: Fourier 300NMR Probe: *probe* RMN de alta resolução de $^{13}C/^{1}H$ para tubos de 5 mm sem a necessidade de *tuning* e *matching* entre as amostras. Possibilidade da obtenção de espectros 1D e 2D homo e heteronucleares com e sem desacoplamento. Este equipamento encontra-se no Laboratório Multiusuário do Instituto de Química (IQ) da Unesp – Araraquara.

### 4.4 Espectrometria de massas

As medidas de espectrometria de massas (EM) foram realizadas em um espectrômetro Shimadzu GCMS QP2010 Plus, com injeção direta da amostra, passando por ionização por impacto de elétrons e analisador de massas do tipo quadrupolo. Este equipamento encontra-se no Laboratório de Química Orgânica Fina no Departamento de Química Fisica e Biologia da FCT – Unesp sob responsabilidade do Prof. Dr. Eduardo René Pérez Gonzáles.

### 4.5 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)

As medidas de espectroscopia de absorção no UV-Vis para os ligantes e complexos foram realizadas no espectrofotômetro da marca PerkinElmer modelo Lambda 25, feixe duplo. Para 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 amostra na cubeta de referência. Este equipamento encontra-se no Laboratório Didático do Departamento de Física Química e Biologia da FCT – UNESP – Presidente Prudente.

## 4.6 Simulações

Para todos os complexos apresentados, foram calculadas as estruturas de equilíbrio de menor energia utilizando o *software* MOPAC2012[38], para os complexos contendo o íon $Ir^{3+}$ foram utilizadas seguintes palavras chave: PM7; XYZ; GNORM=0.25; CHARGE=n, n sendo a carga do complexo estudado; Singlet; BONDS; AUX. Para os complexos contendo o íons lantanídeos $Eu^{3+}$ e $Gd^{3+}$, além das palavras chave acima citadas também foi utilizada a palavra-chave SPARKLE, tornando possível assim o cálculo para complexos contendo tais íons.

Os espectros de absorção na região do UV-Vis foram calculados utilizando o *software* ORCA[39], sendo o íon metálico substituído por uma carga pontual de valor igual a valência do íon. No caso dos metais estudados foram usadas carga de valor igual a 3+.

# 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

## 5.1 Caracterizações do $[Ir(ppy)_2(\mu\text{-}Cl)_2Ir(ppy)_2]$

### 5.1.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

O produto obtido nessa síntese, o complexo intermediário $[Ir(ppy)_2(\mu\text{-}Cl)_2Ir(ppy)_2]$, foi caracterizado por espectroscopia de absorção na região do infravermelho onde na Figura 24 é apresentando o seu espectro e na Tabela 3, são mostradas as principais vibrações e atribuições.

Figura 24: Espectros no IV obtidos para o ligante Hppy e para o complexo intermediário $[Ir(ppy)_2\text{-}\mu\text{-}Cl_2Ir(ppy)_2]$.

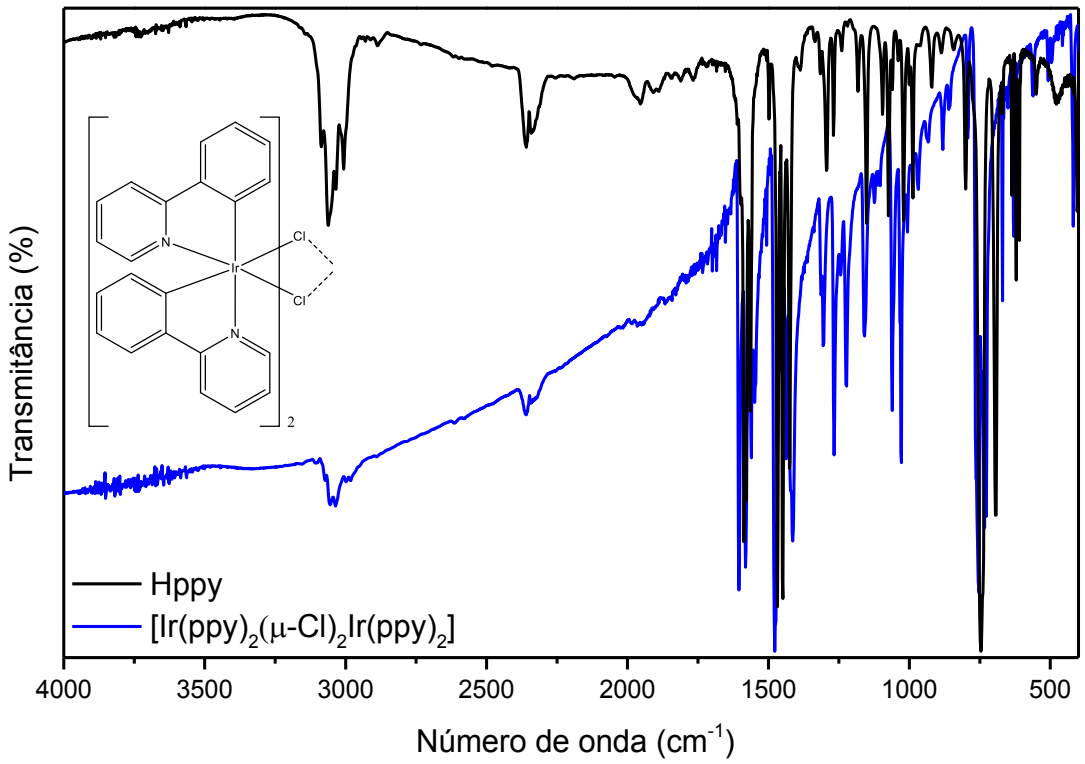
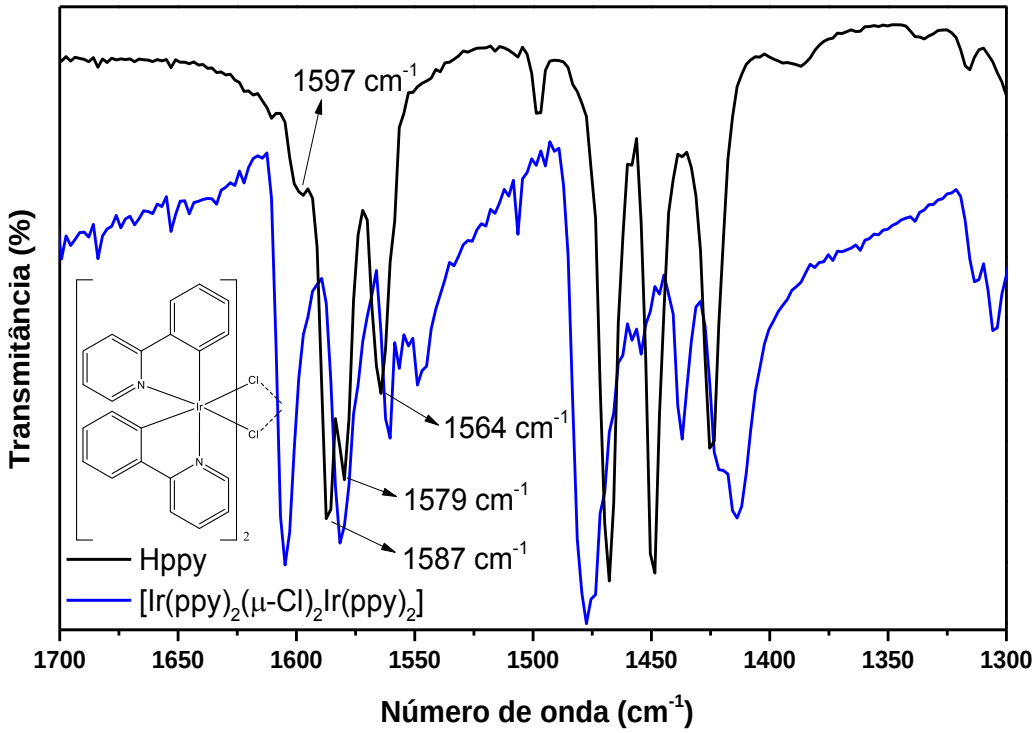


Tabela 3: Atribuições dos espectros no IV para o ligante Hppy e o complexo intermediário $[Ir(ppy)_2(\mu\text{-}Cl)_2Ir(ppy)_2]$[40–45].

| **Número de onda** | | **Atribuições** |
|---|---|---|
| **Hppy** | $[Ir(ppy)_2(\mu\text{-}Cl)_2Ir(ppy)_2]$ | |
| 3086 | 3073 | νC-H $sp^2$ |
| 3062 | 3058 | νC-H $sp^2$ |
| 3064 | 3036 | νC-H $sp^2$ |
| 3007 | 2998 | νC-H $sp^2$ |
| 1597 | 1604 | νCC no anel aromático |
| 1587 | 1581 | νCC no anel aromático |
| 1579 | 1581 | νCN no anel aromático |
| 1564 | 1560 | νCN no anel aromático |

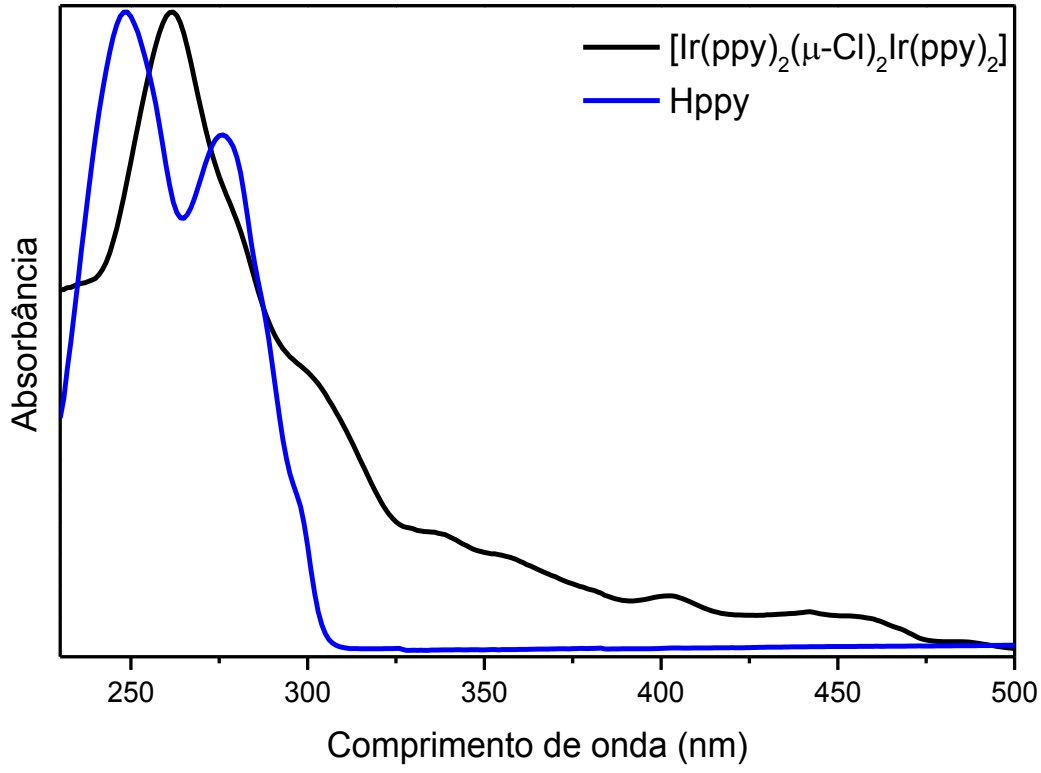
Na Figura 25, têm-se a ampliação da região de 1700 $cm^{-1}$ a 1300 $cm^{-1}$ onde é possível observar o deslocamento das bandas em 1597 $cm^{-1}$, 1587 $cm^{-1}$, 1579 $cm^{-1}$ e 1564 $cm^{-1}$ referentes às vibrações CC e CN do anel aromático no espectro do ligante Hppy livre, mostrado na Tabela 3, para 1604 $cm^{-1}$, 1581 $cm^{-1}$ e 1560 $cm^{-1}$, no espectro do complexo, como a coordenação ao átomo de Ir ocorre pelos átomos de C e N do ligante, variações nas energias das vibrações das ligações entre esses átomos são indícios de que ocorreu a coordenação.

Figura 25: Ampliação do espectro da Figura 24 da região de 1700 $cm^{-1}$ a 1300 $cm^{-1}$ onde mudanças características foram observadas.




## 5.1.2 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)

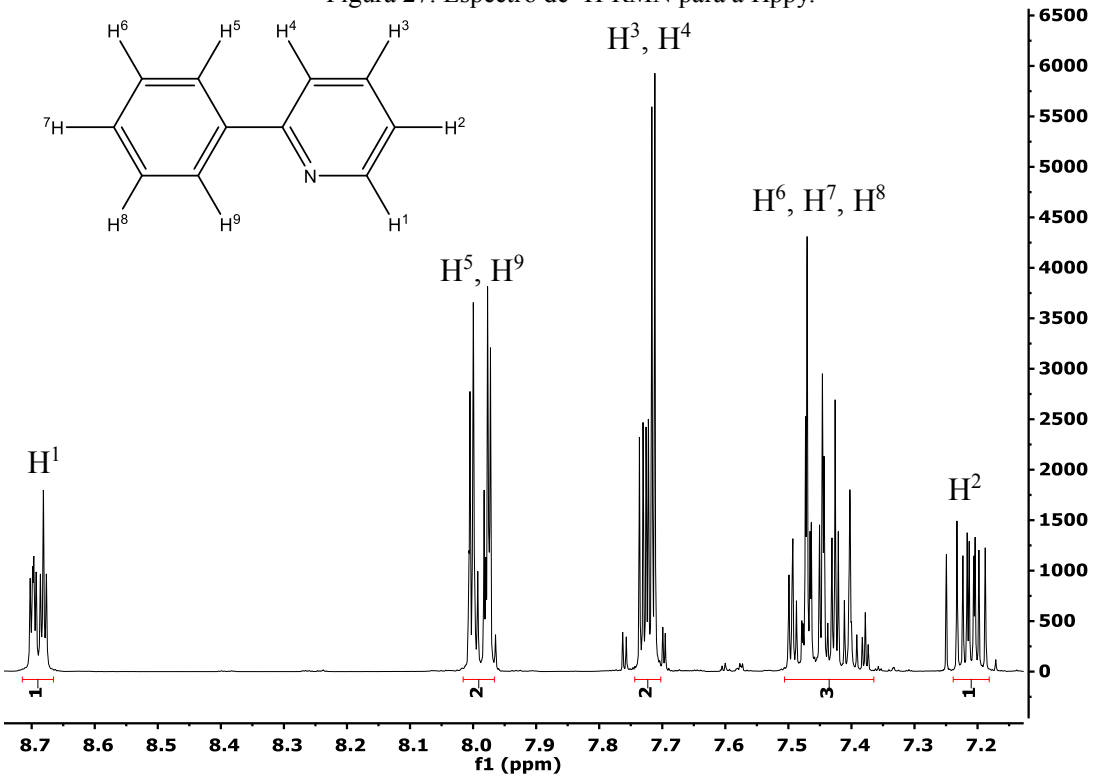
Figura 26: Espectro de absorção no UV-Vis obtido para o ligante Hppy e para o complexo $[Ir(ppy)_2(\mu\text{-}Cl)_2Ir(ppy)_2]$



Como pode ser observado na Figura 26, ocorreram mudanças significativas no espectro obtido para o complexo quando comparado ao ligante livre. Enquanto no espectro do ligante livre é possível identificar duas transições do tipo π-π* referentes aos dois anéis aromáticos do ligante Hppy [46] sendo seus máximos em 249 nm e 276 nm, já no espectro do complexo é possível observar um máximo em 262 nm referente a transição π-π* do complexo e outro máximo com intensidade bem menor em 404 nm referente a transferência de carga ligante metal [47–49], indicando a formação do produto desejado.

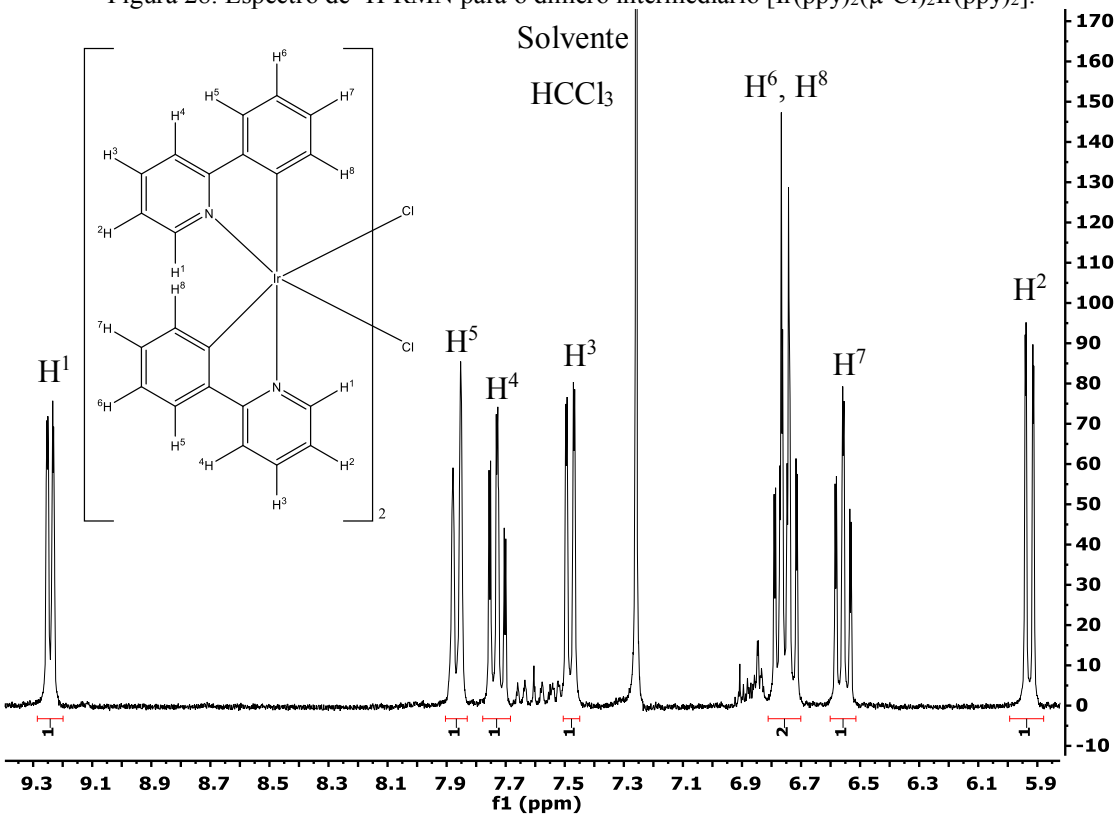
### 5.1.3 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de próton ($^1$H-RMN) da fenilpiridina.

Figura 27: Espectro de $^1$H-RMN para a Hppy.




### 5.1.4 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de próton ($^1$H-RMN) do dímero intermediário

Figura 28: Espectro de $^1$H-RMN para o dímero intermediário $[Ir(ppy)_2(\mu\text{-}Cl)_2Ir(ppy)_2]$.



No espectro de $^{1}$H-RMN obtido para o ligante Hppy, Figura 27, foi possível identificar todos os 9 átomos de hidrogênio presentes na molécula de Hppy.

O $H^1$ apresenta o maior deslocamento químico por estar em um ambiente químico muito desprotegido eletronicamente devido à presença do átomo de N que por ser mais eletronegativo que o C desloca a nuvem eletrônica para si, deixando assim o $H^1$ com uma baixa densidade eletrônica [50,51].

No espectro obtido para o complexo intermediário $[Ir(ppy)_2(\mu\text{-}Cl)_2Ir(ppy)_2]$, Figura 28, o sinal em 7,87 ppm é referente aos hidrogênios H5 ou H9 [50] no ligante Hppy livre. Quando integrado no espectro obtido para o complexo esse sinal corresponde a apenas 1 H, mostrando que houve a perda de um próton durante a reação, forte indício da formação da ligação organometálica C-Ir. Também devido à coordenação ocorre a quebra de equivalência entre os prótons e os sinais que antes apareciam juntos agora se separaram.

### 5.1.5 Espectrometria de massas

Devido às limitações do aparelho utilizado e à forma de ionização (impacto eletrônico) não é possível a identificação do pico referente ao íon molecular, que deveria estar em 1072 m/z, mas ainda assim, pelos fragmentos observados no espectro é possível inferir que houve a formação do produto desejado.

Os picos que indicam a formação do complexo desejado estão apresentados na Figura 29.

O pico em 155 m/z representa o ligante Hppy, que pode ser de origem do rompimento da ligação coordenada dos átomos de C e N ao átomo de Ir, ou do ligante Hppy livre, devido ao pequeno excesso utilizado durante a síntese do complexo.

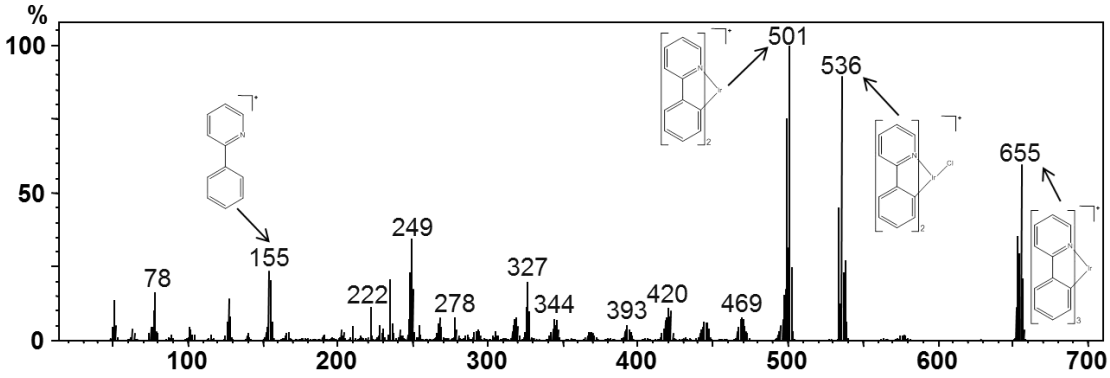
O pico em 501 m/z representa duas moléculas do ligante Hppy coordenadas ao íon de Ir.

Em 536 m/z há outro indicativo de que o produto desejado foi formado, pois a razão m/z representa duas moléculas de Hppy coordenadas ao Ir mais um átomo de Cl. Indicando uma quebra homolítica da molécula.

E finalmente o pico em 655 m/z representa o complexo homoléptico trisfenilpiridinato de irídio(III) – $[Ir(ppy)_3]$ – que pode ter sido formado nessa etapa da síntese devido ao excesso do ligante Hppy e que é um subproduto normalmente observado

neste tipo de síntese. Vale ressaltar que a intensidade dos picos não está relacionado com a quantidade de cada espécie e também não houve separação em coluna antes da injeção da amostra no espectrômetro de massas.

Figura 29: Espectro de massas obtido para o complexo $[Ir(ppy)_2(\mu\text{-}Cl)_2Ir(ppy)_2]$.

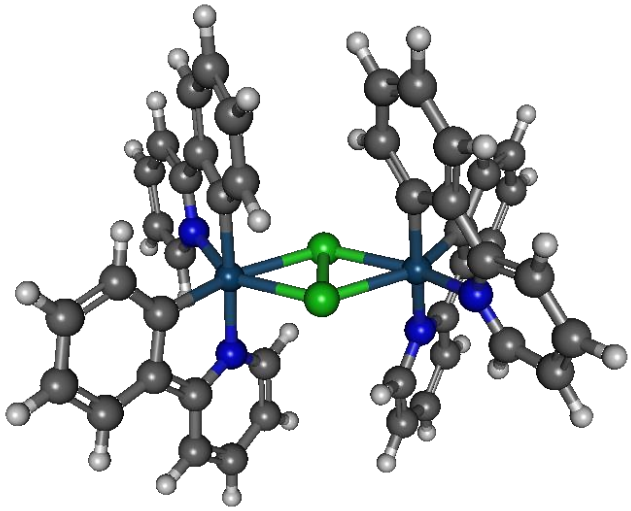



Baseado nas caracterizações utilizando FTIR, $^1$H-RMN, UV-Vis e EM é possível afirmar que a síntese do dímero precursor $[Ir(ppy)_2(\mu\text{-}Cl)_2Ir(ppy)_2]$ foi bem sucedida.

### 5.1.6 Simulações

A geometria de menor energia calculada para o dímero intermediário $[Ir(ppy)_2(\mu\text{-}Cl)_2\text{-}Ir(ppy)_2]$ utilizando o *software* MOPAC2012[38] está representada na Figura 30, abaixo. Para todos os complexos foi calculada a geometria de menor energia a fim de serem o arquivo de entrada para as simulações dos espectros de absorção na região do UV-Vis, para posterior comparação com seus espectros experimentais.

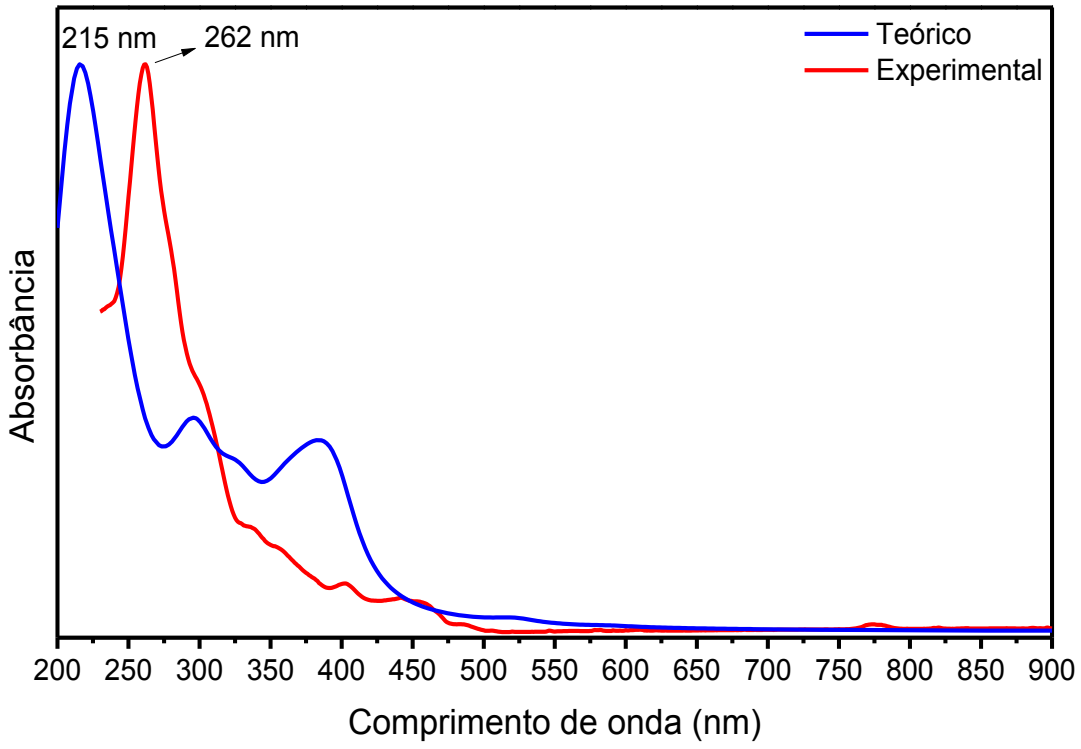
Figura 30: Representação da geometria do complexo $[Ir(ppy)_2(\mu\text{-}Cl)_2Ir(ppy)_2]$ .



Na Figura 30, acima, é mostrada uma ligação entre os átomos de Cl, essa ligação é mostrada pelo fato do *software* considerar que há uma ligação entre tais átomos devido à proximidade entre eles.

Com a geometria otimizada, foi então efetuada a simulação do espectro de absorção na região do UV-Vis para o dímero intermediário $[Ir(ppy)_2(\mu\text{-}Cl)_2Ir(ppy)_2]$, utilizando o *software* ORCA [39]. Na Figura 31 são apresentados juntos os espectros experimental e calculado para comparação. Apesar da diferença entre os máximos de absorção é possível observar grande semelhança entre os perfis das bandas, mostrando a grande eficiência dos *softwares* de simulação. As diferenças podem ocorrer principalmente pelo fato de nos cálculos a molécula ser considerada no vácuo e isolada enquanto na medida experimental há interação entre as moléculas e das moléculas com o solvente. Essa semelhança de perfil espectral indica que a estrutura otimizada e apresentada na Figura 30 é uma boa aproximação. Os compostos de $Ir^{3+}$ e $Eu^{3+}$, por serem conhecidos na literatura e amplamente estudados serviram de referência para as simulações envolvendo os complexos bimetálicos, que serão mostrados adiante.

Figura 31: Espectros de absorção na região do UV-Vis obtidos teórico e experimentalmente para o dímero intermediário $[Ir(ppy)_2(\mu\text{-}Cl)_2Ir(ppy)_2]$.



## 5.2 Caracterizações do $[Ir(bzq)_2(\mu\text{-}Cl)_2\text{-}Ir(bzq)_2]$

### 5.2.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Na Figura 32, são apresentados os espectros de absorção na região do infravermelho para o complexo intermediário $[Ir(bzq)_2(\mu\text{-}Cl)_2\text{-}Ir(bzq)_2]$ e do ligante Hbzq e na Tabela 4, são mostradas as principais vibrações e suas atribuições.

Figura 32: Espectros no IV obtidos para o ligante Hbzq e para o complexo intermediário $[Ir(bzq)_2(\mu\text{-}Cl)_2\text{-}Ir(bzq)_2]$

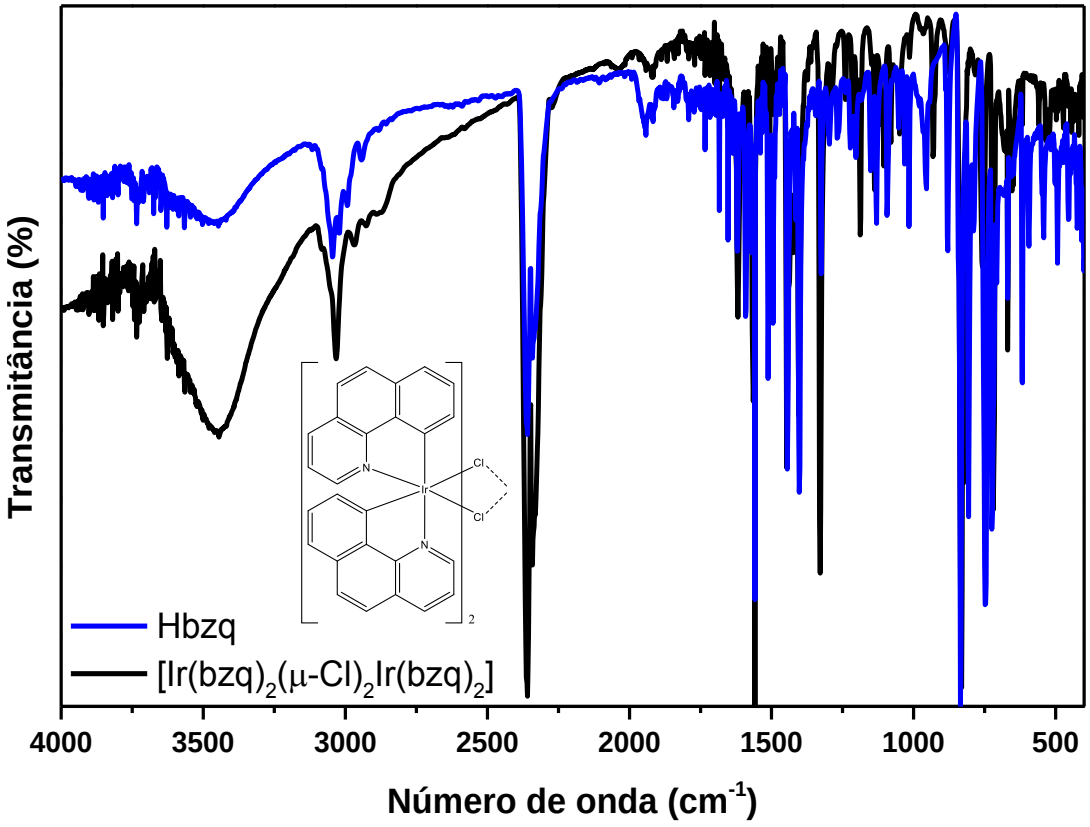
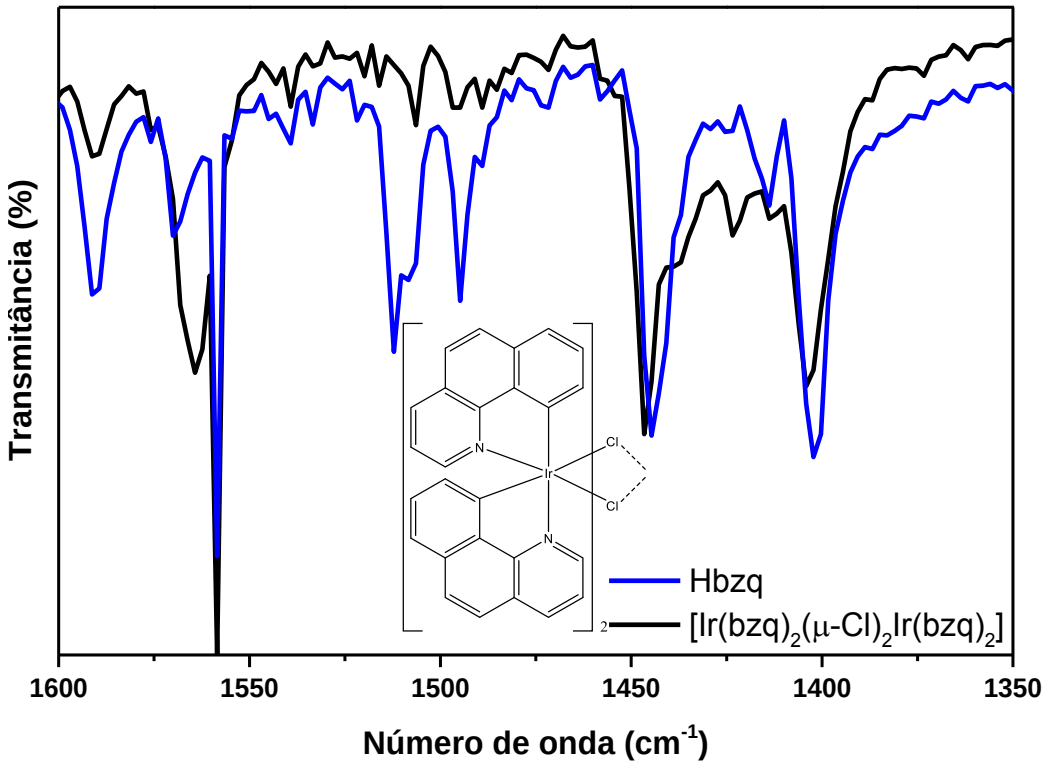


Tabela 4: Atribuições do espectro no IV para o ligante Hbzq e o complexo intermediário $[Ir(bzq)_2(\mu\text{-}Cl)_2\text{-}Ir(bzq)_2]$[52].

| **Número de onda ($cm^{-1}$)** | | **Atribuições** |
|---|---|---|
| **Hbzq** | $[Ir(bzq)_2(\mu\text{-}Cl)_2Ir(bzq)_2]$ | |
| 1591 | 1591 | ν CC no anel aromático |
| 1570 | 1563 | ν CC no anel aromático |
| 1512 | - | ν CN no anel aromático |
| 1494 | - | ν CN no anel aromático |
| 1444 | 1446 | ν CN no anel aromático |
| 1402 | 1402 | ν CN no anel aromático |

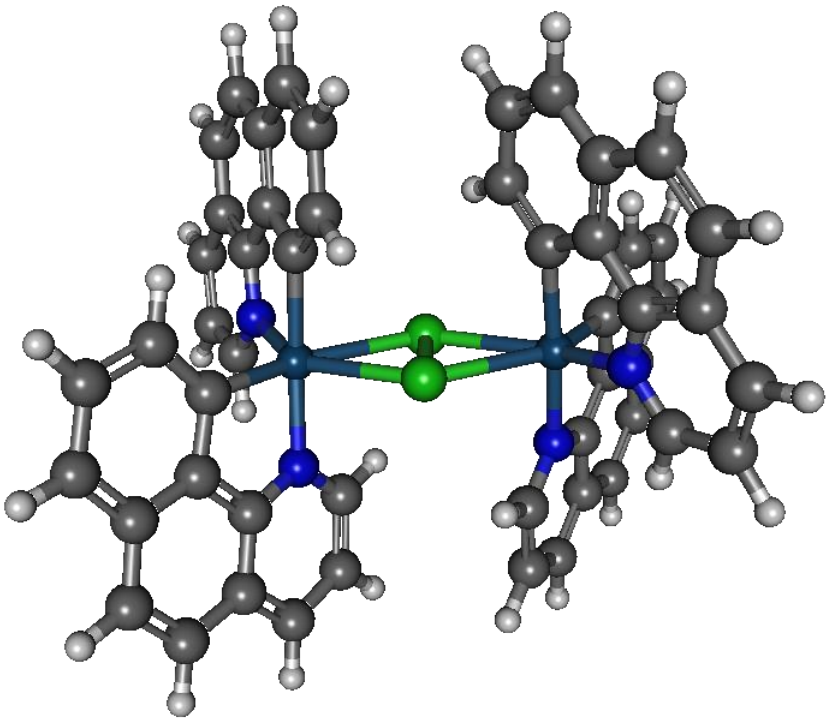
Figura 33: ampliação da região de 1600 $cm^{-1}$ a 1350 $cm^{-1}$ onde as principais mudanças são observadas.




Como pode ser observado na Figura 33 as mudanças nas energias de vibração das ligações CC e CN observadas no espectro do complexo quando comparado ao ligante Hbzq livre indicam ter ocorrido a coordenação ao íon Ir no complexo sintetizado.

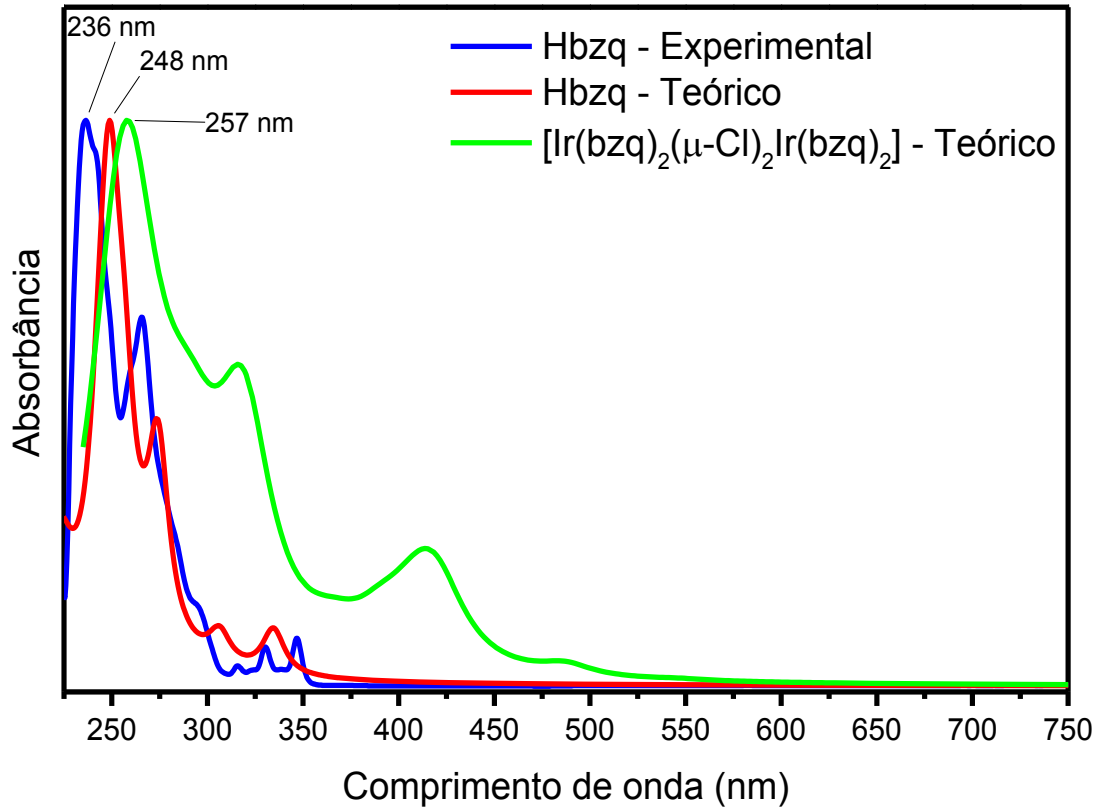
### 5.2.2 Simulações

Figura 34: Representação da geometria do complexo $[Ir(bzq)_2(\mu\text{-}Cl)_2Ir(bzq)_2]$.



Na geometria mostrada na Figura 34, é mostrada uma ligação entre os átomos de Cl assim como no complexo anteriormente descrito, tal ligação é mostrada pelo fato do *software* utilizado considerar que pela proximidade dos átomos há uma ligação entre eles.

Figura 35: Espectros de absorção na região do UV-Vis obtidos teórico e experimentalmente para o ligante Hbzq e teórico para o dímero intermediário $[Ir(bzq)_2(\mu\text{-}Cl)_2Ir(bzq)_2]$.




Usando a geometria de menor energia encontrada para o dímero intermediário $[Ir(bzq)_2(\mu\text{-}Cl)_2Ir(bzq)_2]$, Figura 34, foi calculado os seu espectro da absorção na região do UV-Vis mostrado na Figura 35. Não está incluído o espectro experimental do dímero pois não havia material para se realizar a medida, devido a esse motivo e à grande concordância encontrada nos demais compostos estudados o espectro teórico será usado como referência para comparações com o complexo bimetálico que envolve o ligante Hbzq.

## 5.3 Caracterizações do $[Ir(ppy)_2(acac)]$

### 5.3.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Na Figura 36, são apresentados os espectros de absorção na região do infravermelho para o complexo dimérico intermediário, o ligante Hacac e o complexo $[Ir(ppy)_2(acac)]$ e na Tabela 5, são mostradas as principais vibrações e suas atribuições.

Figura 36: Espectro no IV para o ligante Hacac e o complexo $[Ir(ppy)_2(acac)]$.

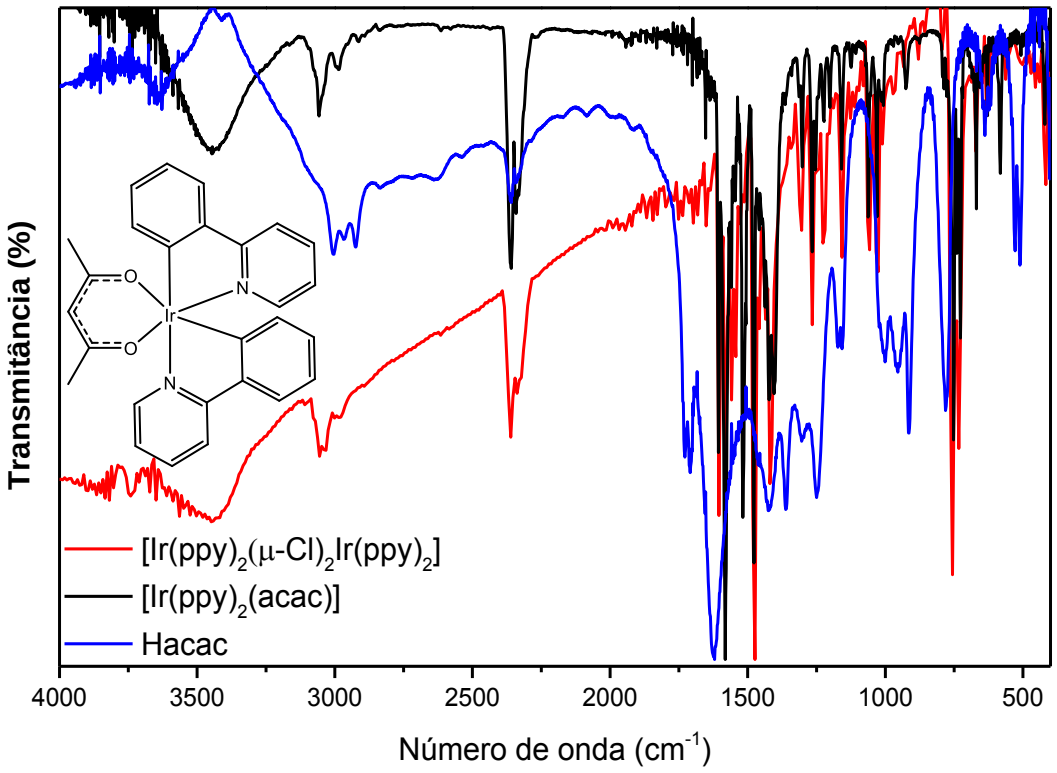
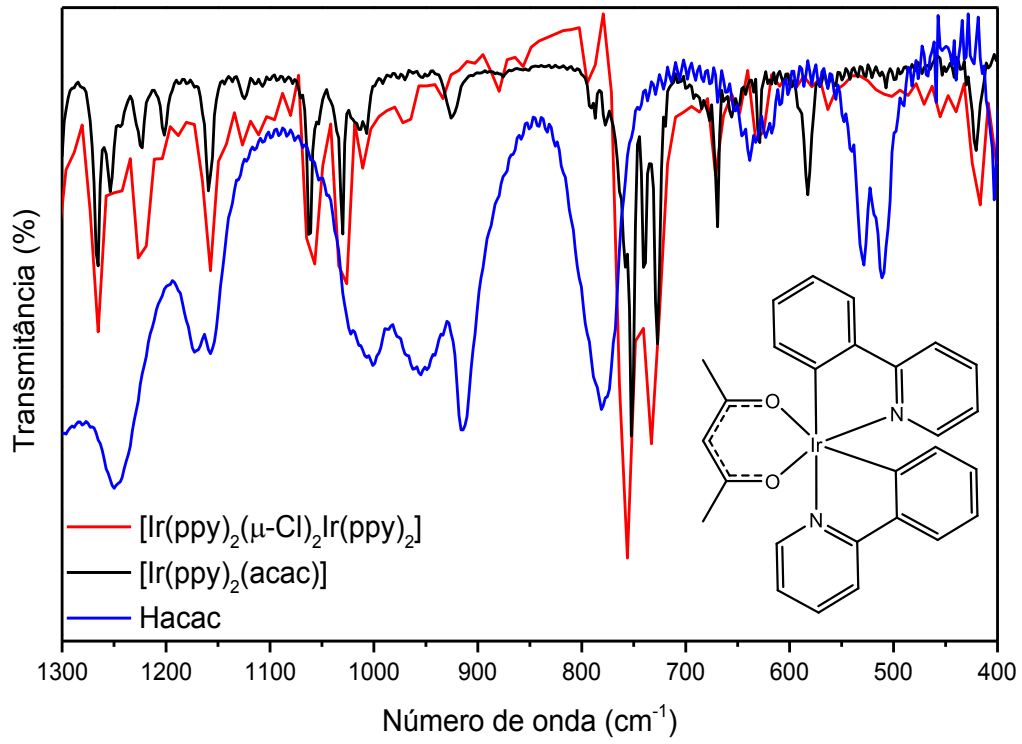


Tabela 5: Números de onda e atribuições para o ligante Hacac e para o complexo [Ir(ppy)$_2$(acac)] [53].

| **Número de onda (cm$^{-1}$)** | | **Atribuições** |
|---|---|---|
| **Hacac** | **[Ir(ppy)$_2$(acac)]** | |
| 2923 | 2912 | $\nu_s$ $CH_3$ |
| 1727 | - | Equilíbrio ceto-enólico |
| 1709 | - | Equilíbrio ceto-enólico |
| 1421 | 1419 | $\delta_a CH_3$ |
| 1362 | 1368 | $\nu_s CH_3$ |
| 1249 | - | δOH |
| 1012 | 1012 | $\delta CH_3$ |
| 913 | 924 | $\nu C\text{-}CH_3$ + ν C-O |
| 528 | - | Deformação do anel do equilíbrio ceto-enólico |
| 511 | - | Deformação do anel do equilíbrio ceto-enólico |

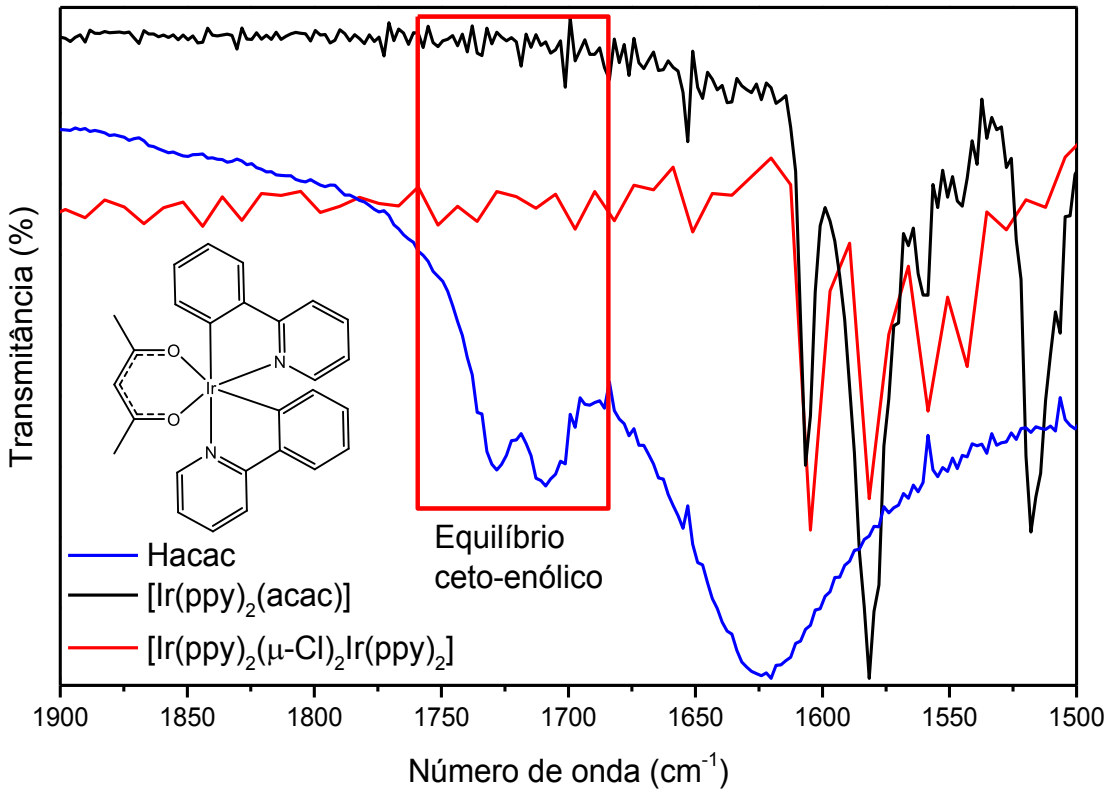
Figura 37: Ampliação dos espectros mostrados na Figura 36 na região de 1300 cm$^{-1}$ a 400 cm$^{-1}$ mostrando o desaparecimento das bandas referentes a formação do anel do equilíbrio ceto-enólico.




Pela análise dos espectros no IV, é possível evidenciar a formação do complexo [Ir(ppy)$_2$(acac)], devido ao desaparecimento das bandas em 528 cm$^{-1}$ e 511 cm$^{-1}$,

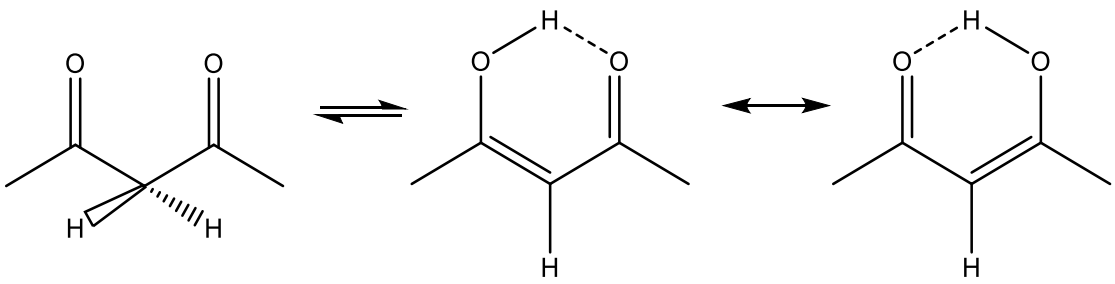
referentes ao anel formado no equilíbrio ceto-enólico e das bandas em 1727 $cm^{-1}$ e 1709 $cm^{-1}$, mostrado na Figura 38, também referentes ao equilíbrio ceto-enólico representado na Figura 39.

Figura 38: Ampliação dos espectros mostrados na 36 na região de 1900 $cm^{-1}$ a 1500 $cm^{-1}$ mostrando o desaparecimento das bandas referentes ao equilíbrio ceto-enólico do ligante β-dicetonato.




Outra banda que identifica a formação do complexo é a banda em 1249 $cm^{-1}$ referente à deformação do grupo OH, que não aparece no espectro do complexo, indicando que a coordenação ocorreu pelos átomos de O da β-dicetona.

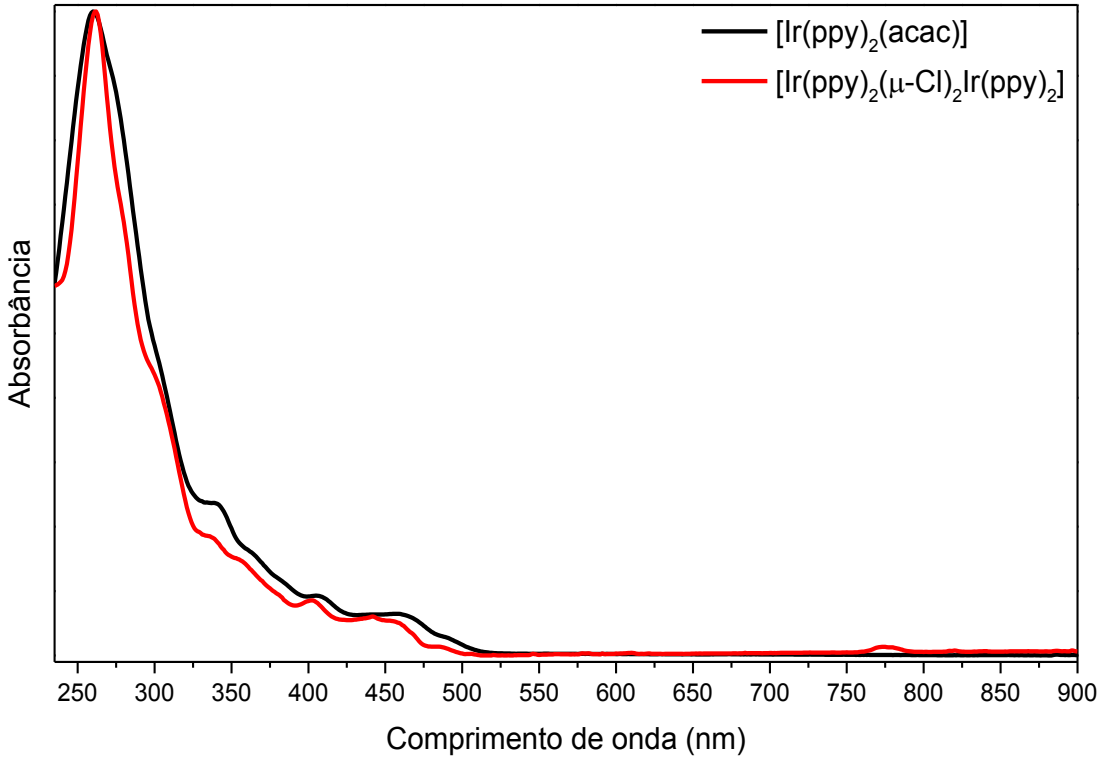
Figura 39: Representação do equilíbrio ceto-enólico no ligante Hacac.



### 5.3.2 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)

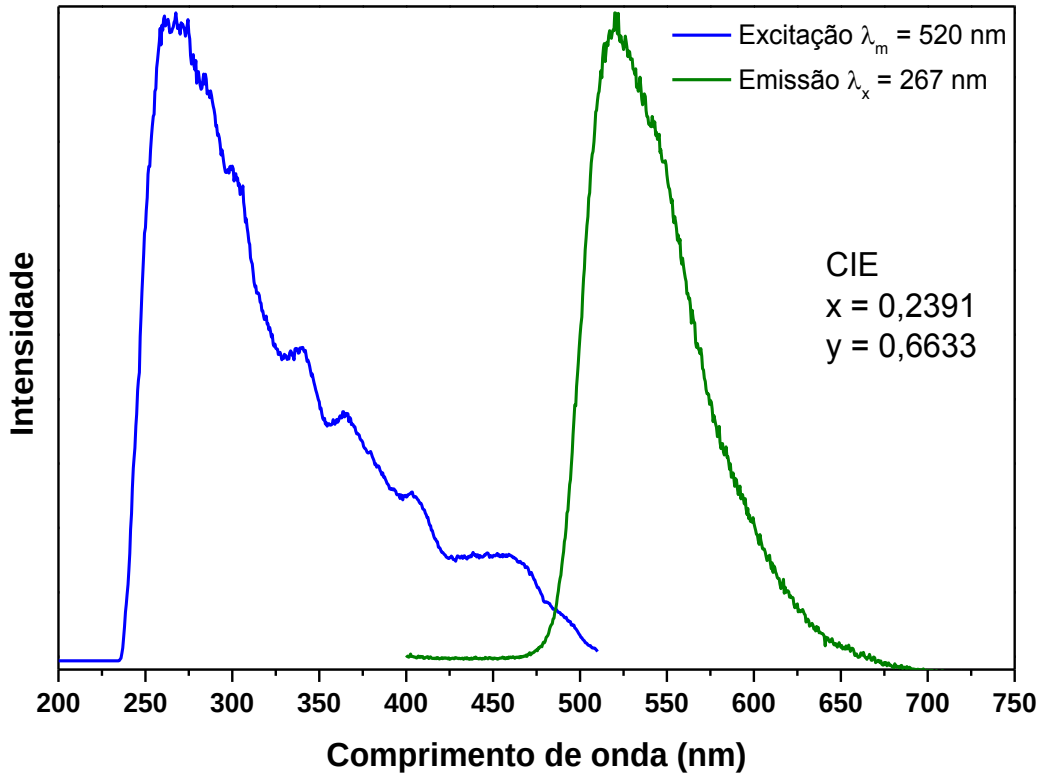
Como mostrado na Figura 40, a substituição da ponte μ-Cl do dímero pelo β-dicetonato pouco influenciou no espectro de absorção do complexo, mostrando que a absorção é característica do ligante Hppy. A banda característica de absorção (π- π*), do ligante Hppy não sofre alteração quando a β-dicetona está presente no complexo confirmando que a absorção é majoritária do ligante Hppy. [54,55]

Figura 40: Espectro de absorção no UV-Vis obtido para o dímero intermediário $[Ir(ppy)_2(\mu\text{-}Cl)_2Ir(ppy)_2]$ e para o complexo $[Ir(ppy)_2(acac)]$.



### 5.3.3 Espectroscopia de fotoluminescência

Figura 41: Espectro de fotoluminescência em solução de diclorometano obtido para o complexo $[Ir(ppy)_2(acac)]$.




No espectro de fotoluminescência obtido para o complexo $[Ir(ppy)_2(acac)]$ mostrado na Figura 41, é possível observar uma banda larga e intensa de excitação, variando de 235 nm a 500 nm, com máximos em 270 nm, o mais intenso, 301 nm, 339 nm, 364 nm, 404 nm e 459 nm, e uma banda larga e intensa de emissão variando de 470 nm a 670 nm com máximo em 520 nm na região do verde.

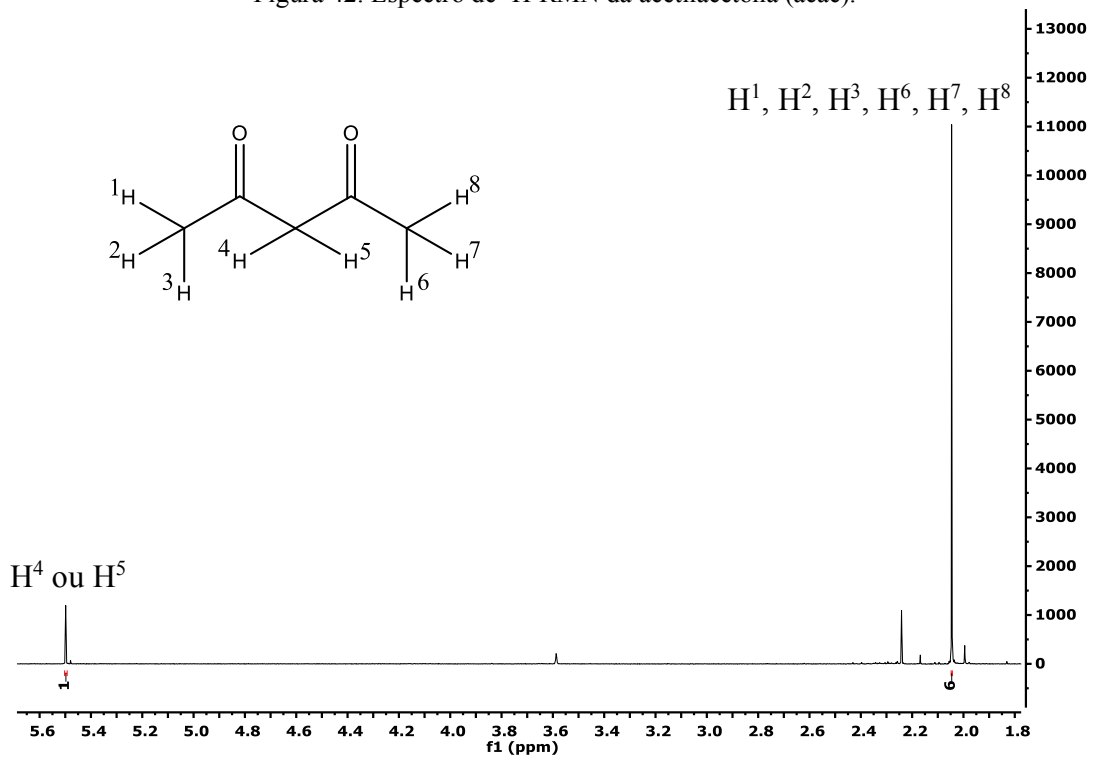
A banda de emissão pode ser atribuída à transição de transferência de carga metal ligante associada a mistura dos estados tripleto dos ligantes Hppy e Hacac, $^3$L-TCML [33,55,56].

Utilizando o *software* Spectra Lux v.1.0 foram calculadas as coordenadas de cor no diagrama CIE 1931 encontrando os valores de x = 0,2391 e y = 0,6633. A partir do diagrama obtido calculou-se então a pureza da cor e seu comprimento de onda dominante encontrando os valores de 75 % e 536 nm, na região do verde.

### 5.3.4 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de próton para o ligante Hacac ($^1$H-RMN)

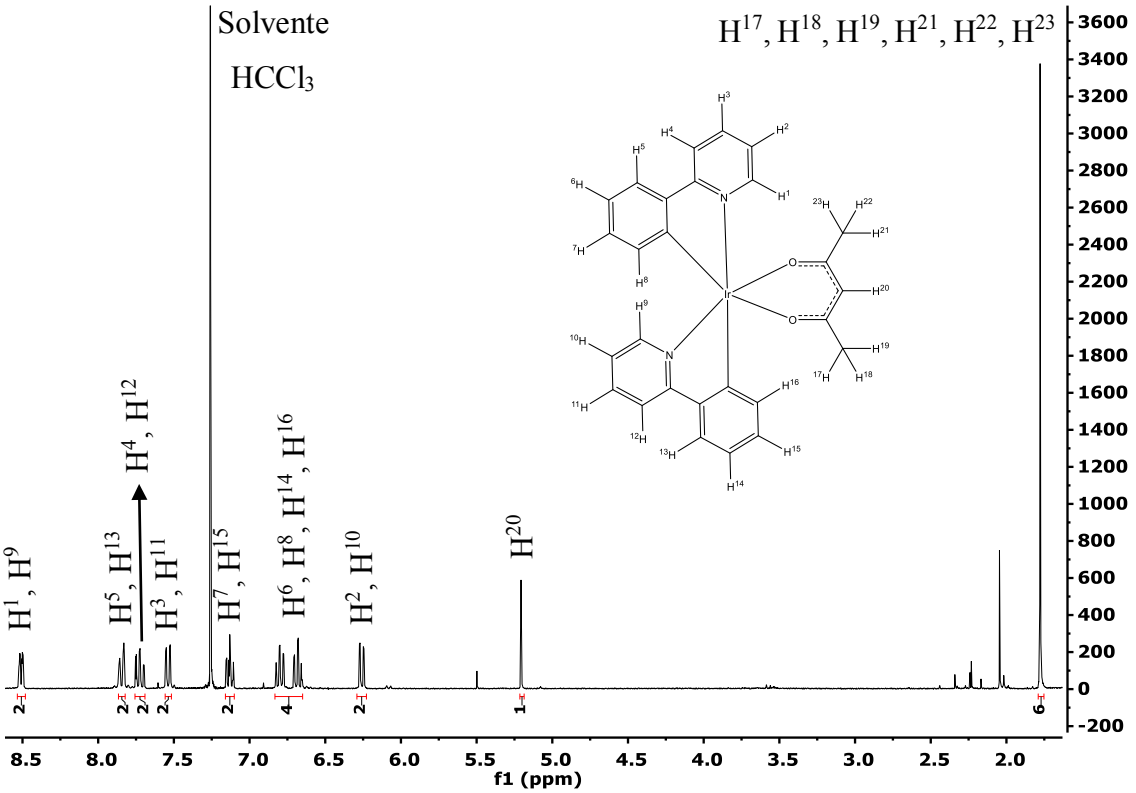
Na Figura 42, abaixo é mostrado o espectro de $^1$H-RMN para o ligante Hacac com seus prótons identificados; os picos não integrados e não atribuídos são impurezas presentes na amostra analisada e água.

Figura 42: Espectro de $^1$H-RMN da acetilacetona (acac).



### 5.3.5 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio para o complexo $[Ir(ppy)_2(acac)]$

Figura 43: Espectro de $^1$H-RMN do complexo $[Ir(ppy)_2(acac)]$.




Analisando o espectro de RMN do complexo $[Ir(ppy)_2(acac)]$, apresentado na Figura 43, é possível identificar todos os H presentes na molécula, indicando que o complexo formado segue a estrutura proposta [50].

Os picos que aparecem com deslocamentos químicos entre 2-2,5, são provavelmente impurezas ainda presentes no complexo analisado.

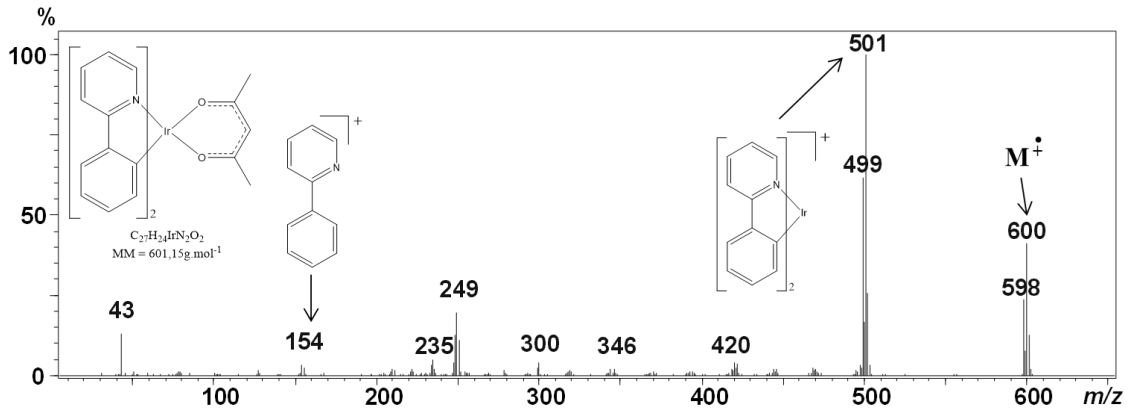
### 5.3.6 Espectrometria de massas

Os picos que indicam a formação do complexo desejado estão apresentados na Figura 44.

O pico em 154 m/z representa o ligante ppy, devido ao rompimento da ligação coordenada dos átomos de C e N ao átomo de Ir. O pico em 501 m/z representa duas moléculas do ligante ppy coordenadas ao átomo de Ir.

E finalmente o pico em 600 m/z representa o íon molecular do complexo acetilacetonatodifenilpiridinato de irídio(III) – $[Ir(ppy)_2(acac)]$, mostrando o sucesso da síntese na obtenção do produto desejado.

Figura 44: Espectro de massas para o complexo $[Ir(ppy)_2(acac)]$.




## 5.3.7 Simulações

Figura 45: Geometria obtida para o complexo $[Ir(ppy)_2(acac)]$.

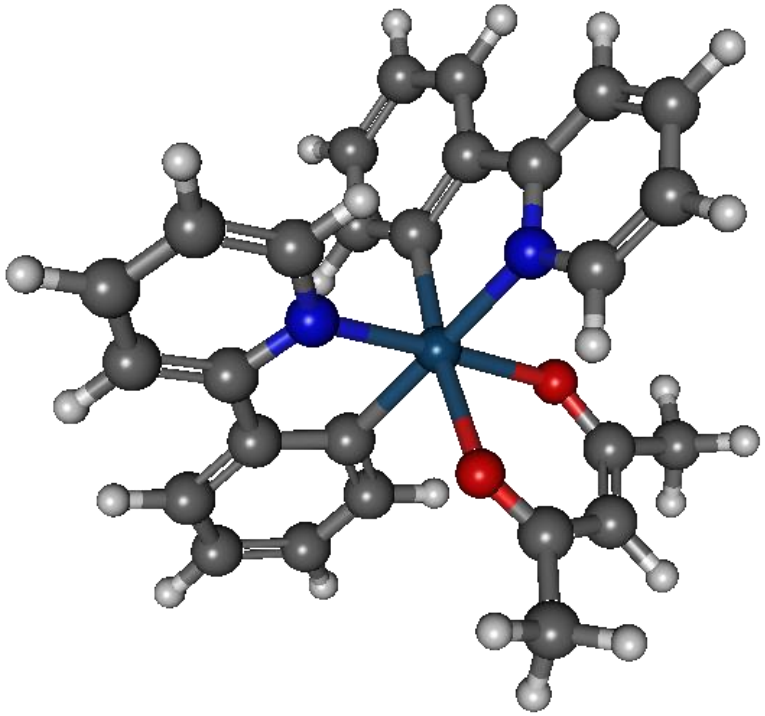
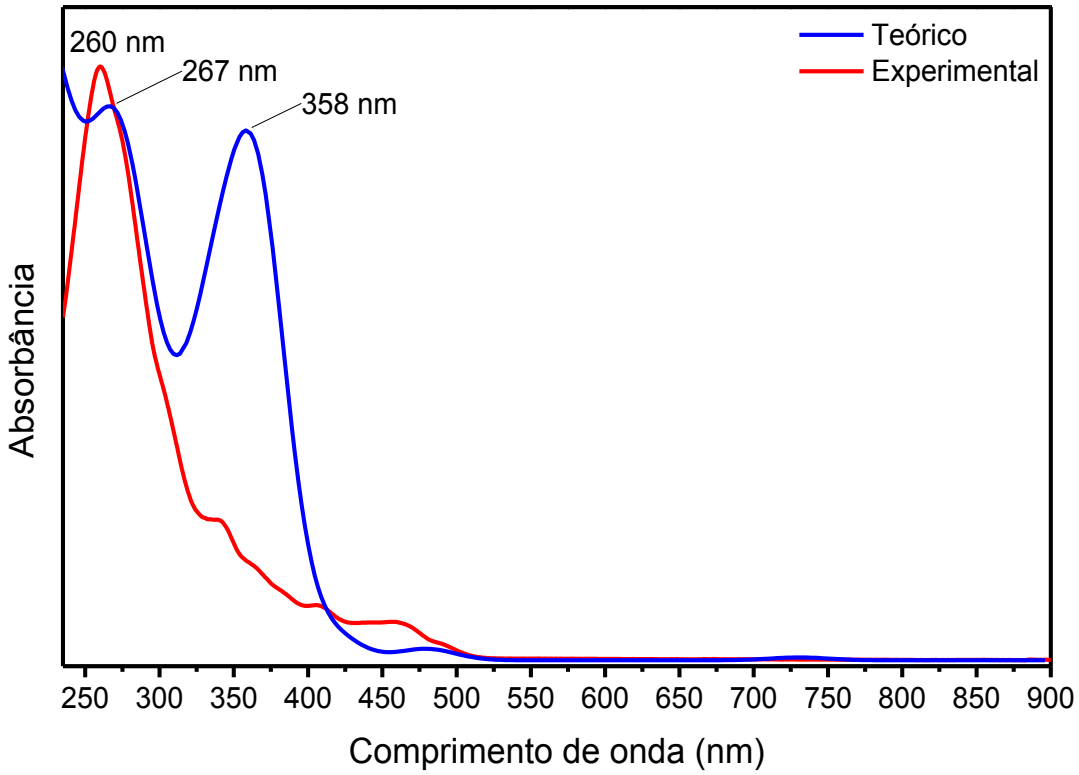


Figura 46: Comparação entre os espectros de absorção no UV-Vis para o complexo [Ir(ppy)$_2$(acac)].




Partindo da geometria obtida para o complexo [Ir(ppy)$_2$(acac)], mostrada na Figura 45, foi então gerado o arquivo de entrada do ORCA [39], onde o íon $Ir^{3+}$ foi substituído por uma carga pontual de valor +3. O espectro obtido, Figura 46, apresenta-se deslocado para energias menores quando comparado ao espectro experimental, mas o perfil obtido aproxima-se muito do experimental. Vale ressaltar que as intensidades do espectro calculado dependem de fatores que não são sempre comparáveis com os espectros experimentais. A grande concordância entre os espectros garante uma ótima otimização da geometria.

## 5.4 Caracterizações do [Ir(ppy)$_2$(Hbpda)]

### 5.4.1 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho

Na Figura 47 são mostrados os espectros de absorção na região do infravermelho para o complexo [Ir(ppy)$_2$(Hbpda)] e para o ligante $H_2$bpda e na Tabela 6 são mostradas as principais vibrações e atribuições.

Figura 47: Espectro no IV obtido para o ligante $H_2$bpda e para o complexo [Ir(ppy)$_2$(Hbpda)].

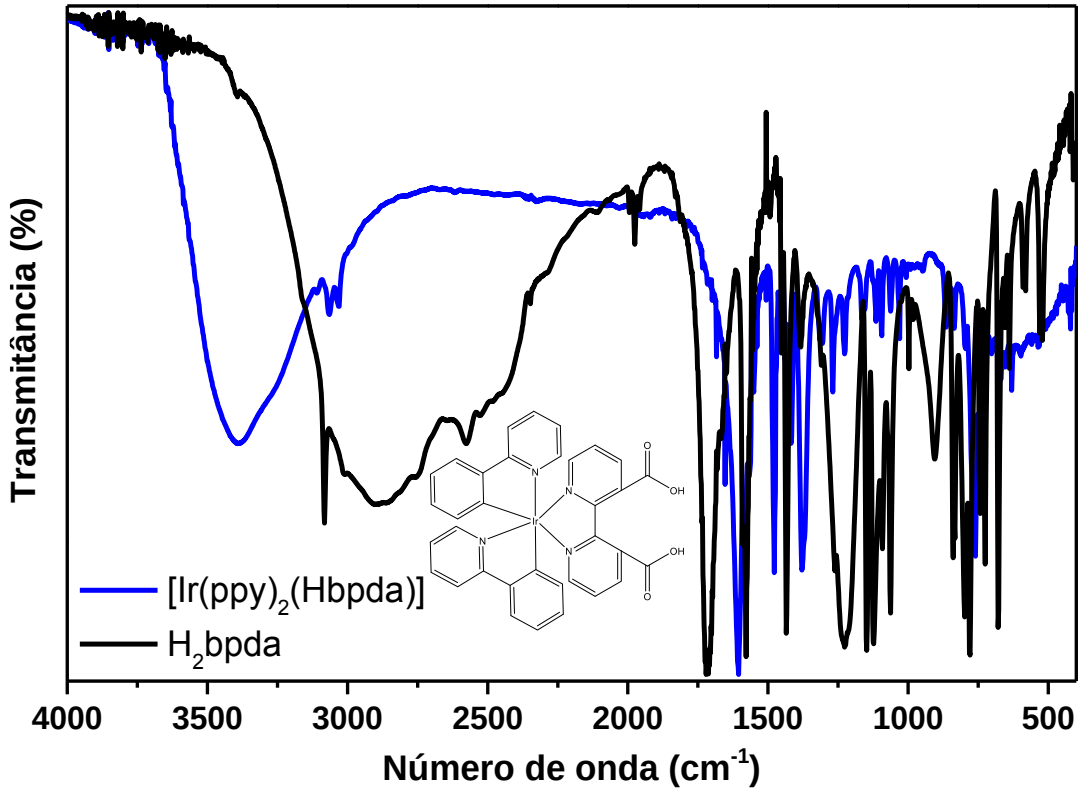
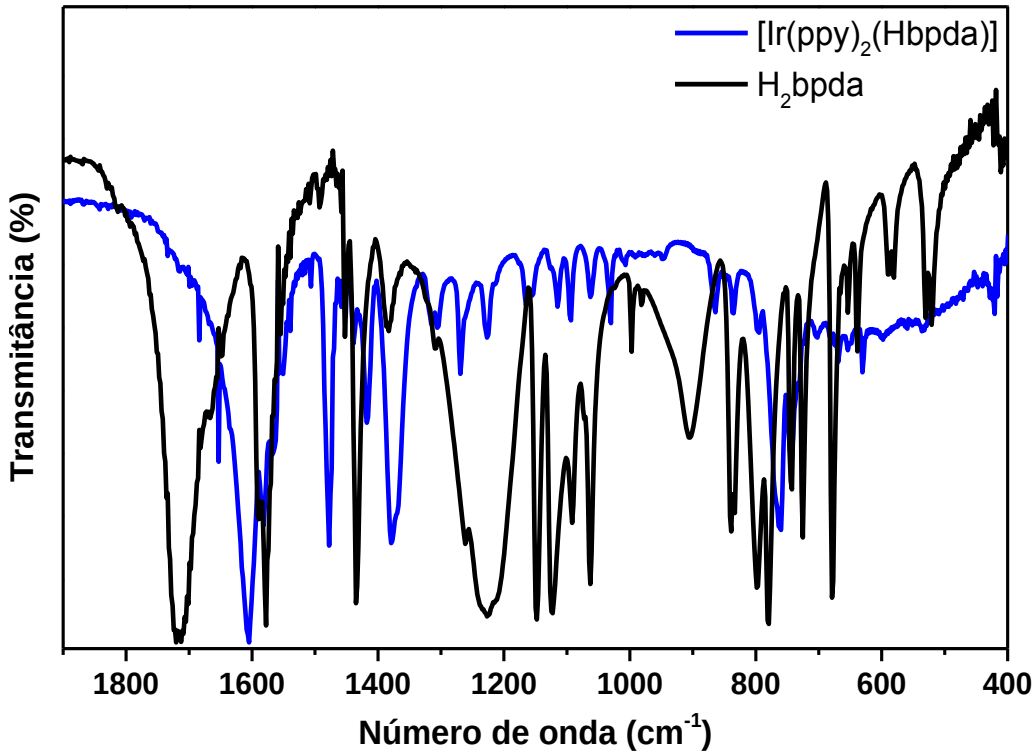



Tabela 6: Número de onda e atribuições para o ligante $H_2$bpda e para o complexo [Ir(ppy)$_2$(Hbpda)] [61,62].

| **Número de onda (cm$^{-1}$)** | | **Atribuições** |
|---|---|---|
| **$H_2$bpda** | **[Ir(ppy)$_2$(Hbpda)]** | |
| 1716 | 1604 | νC=O da carbonila |
| 1578 | 1566 | νCC e νCN |
| 1434 | 1418 | νCC e νCN + δC-O |
| 904 | - | δOH |

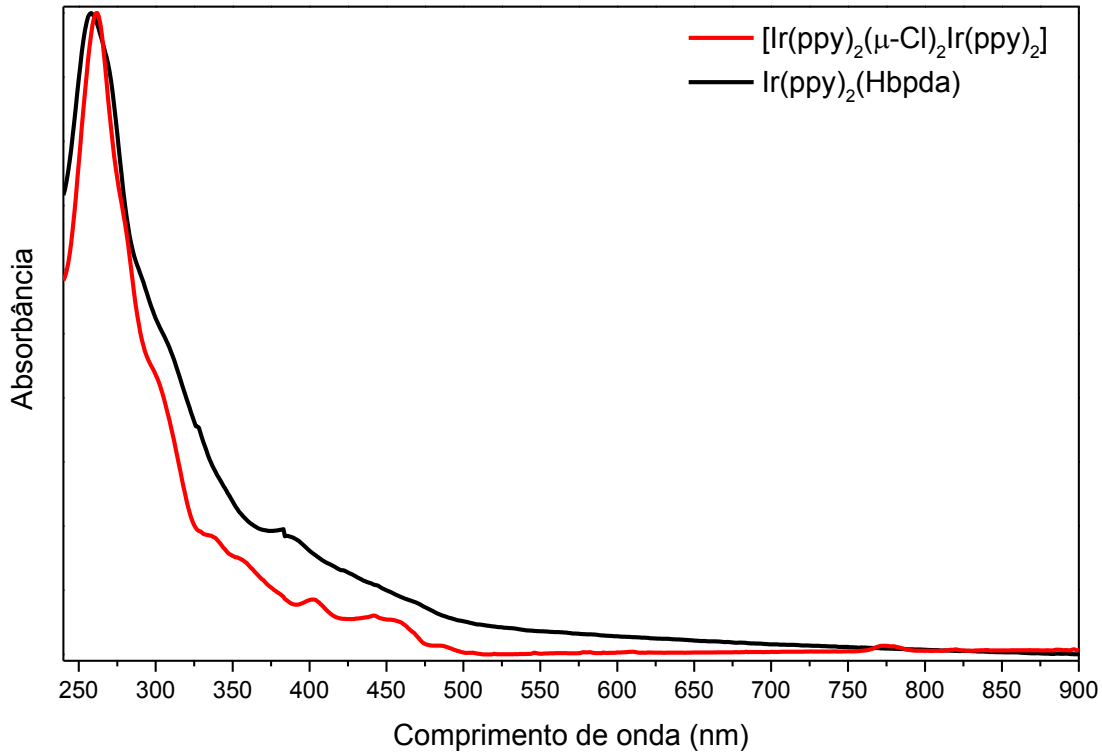
A mudança nas bandas referentes à vibração CN e CC sugerem que houve a coordenação do ligante $H_2$bpda ao íon metálico Ir. O desparecimento da banda referente à deformação do grupo OH, pode indicar também que a coordenação ao íon metálico possa ter ocorrido pelo átomo de O ou apenas a desprotonação do ligante $H_2$bpda, que ficaria com uma carga negativa, garantido a neutralidade do complexo. Tais mudanças podem ser observadas na ampliação mostrada na Figura 48.

Figura 48: Ampliação da região de 1900 $cm^{-1}$ a 400 $cm^{-1}$ do espectro de absorção no infravermelho para o complexo $Ir(ppy)_2(Hbpda)$.




## 5.4.2 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)

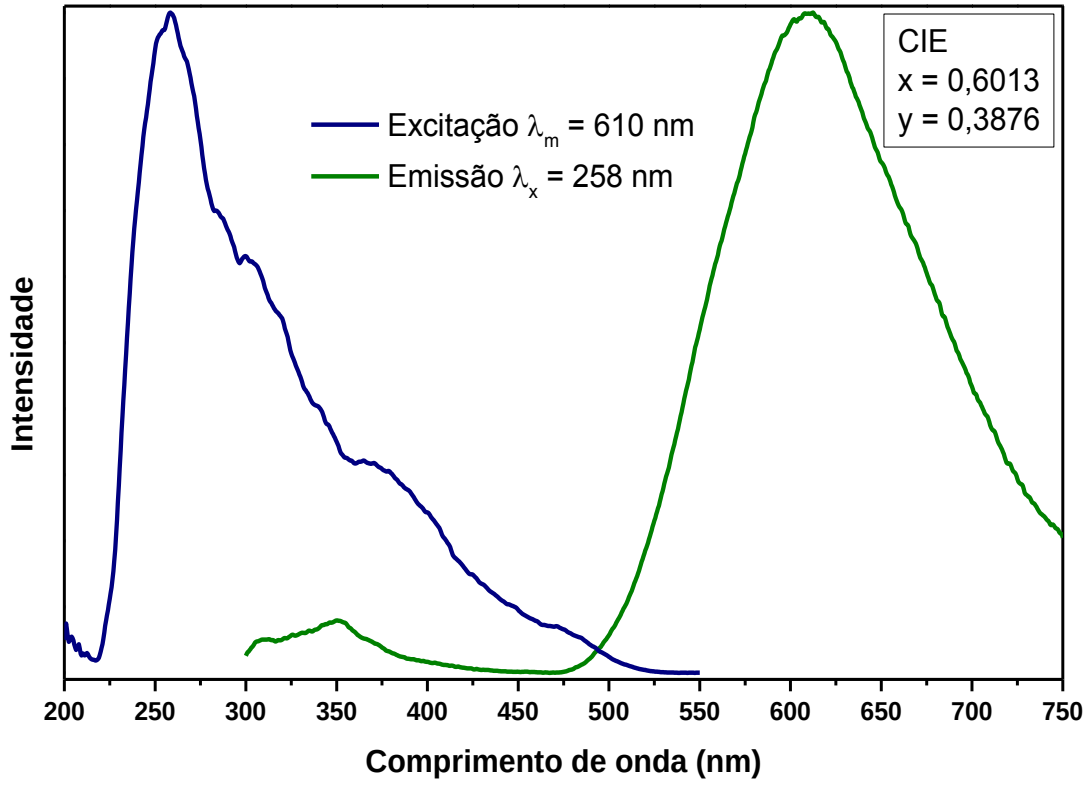
Figura 49: Espectro de absorção no UV-Vis obtido para o complexo dimérico $[Ir(ppy)_2(\mu\text{-}Cl)_2\text{- }Ir(ppy)_2]$ e para o complexo $[Ir(ppy)_2(Hbpda)]$.



Assim como nos demais complexos de $Ir^{3+}$, a absorção no UV-Vis, Figura 49, é característica do ligante Hppy [54,55], mostrando que o terceiro ligante apresenta pouca influência na absorção do complexo.

### 5.4.3 Espectroscopia de fotoluminescência

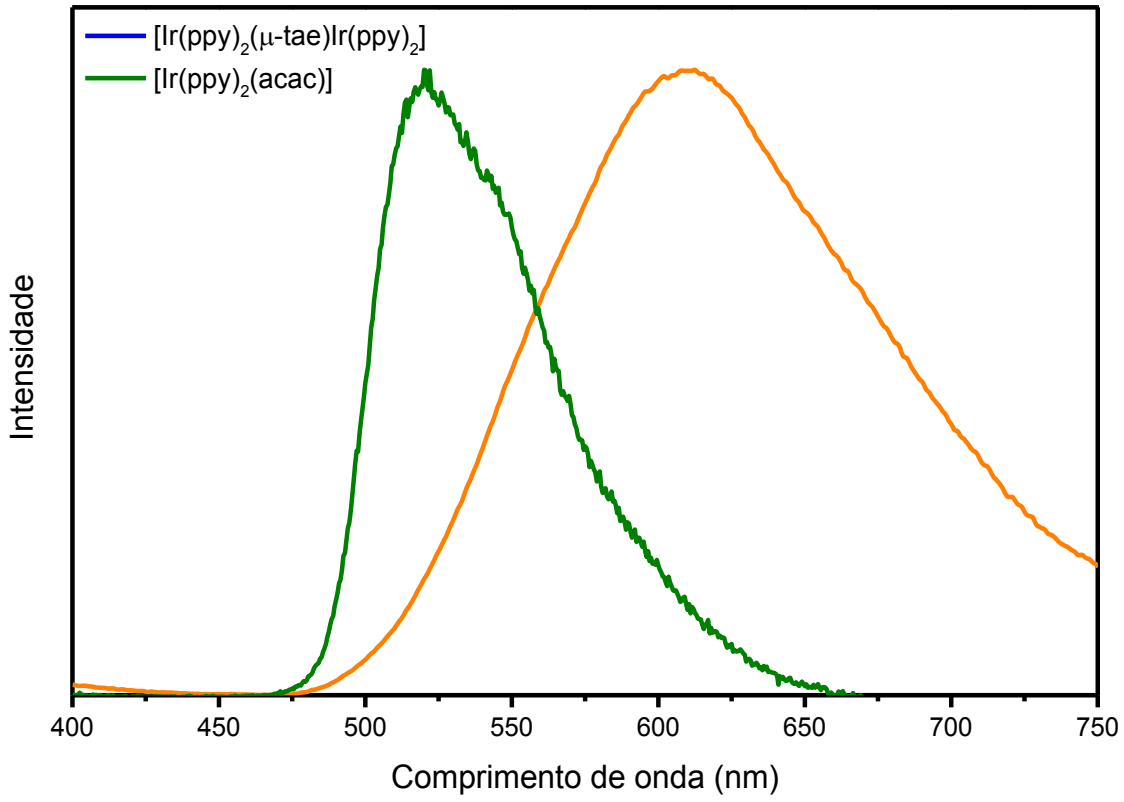
Figura 50: Espectro de fotoluminescência obtido para o complexo $[Ir(ppy)_2(Hbpda)]$.




Mesmo apresentando características semelhantes no espectro de absorção no UV-Vis, o complexo $[Ir(ppy)_2(Hbpda)]$ apresenta um grande deslocamento para o vermelho em seu espectro de emissão Figura 50, indicando que o estado triplete emissor do ligante $H_2bpda$ está abaixo dos estados tripletes emissores do ligante Hppy.

Utilizando o *software* Spectra Lux v.1.0 foram calculadas as coordenadas de cor no diagrama CIE 1931 encontrando os valores de x = 0,6013 e y = 0,3877, 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 596 nm, na região do laranja.

Figura 51: Comparação entre os espectros de emissão dos complexos [Ir(ppy)$_2$(Hbpda)] e [Ir(ppy)$_2$(acac)].




Na Figura 51 é mostrada a comparação entre os espectros de emissão dos complexos [Ir(ppy)$_2$(Hbpda)] e [Ir(ppy)$_2$(acac)], onde pode ser observado um deslocamento para o vermelho do complexo [Ir(ppy)$_2$(Hbpda)], indicando que o estado emissor do ligante $H_2$bpda está abaixo do estado emissor do ligante Hppy. Tal deslocamento para o vermelho do complexo [Ir(ppy)$_2$(Hbpda)], não favorece a transferência de energia para o complexo bimetálico contendo os íons $Ir^{3+}$-$Eu^{3+}$.

### 5.4.4 Simulações

Figura 52: Geometria de menor energia obtida para o complexo $[Ir(ppy)_2(Hbpda)]$

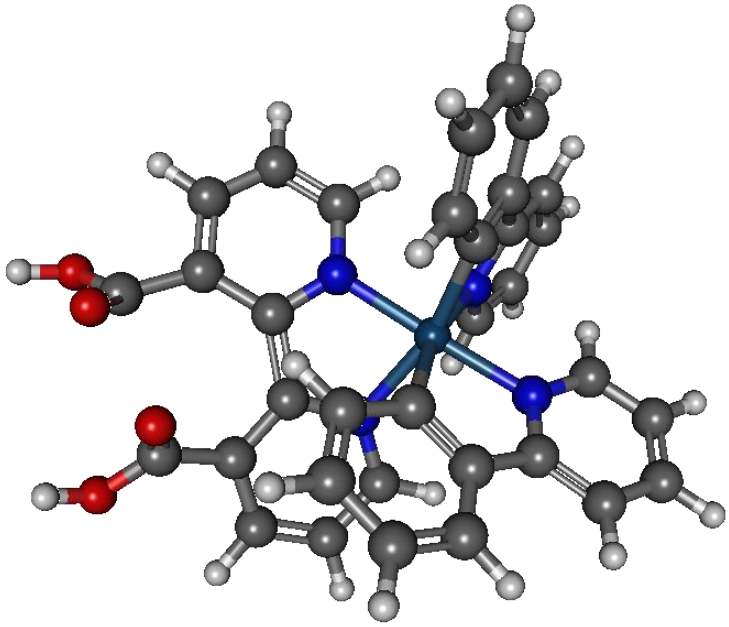
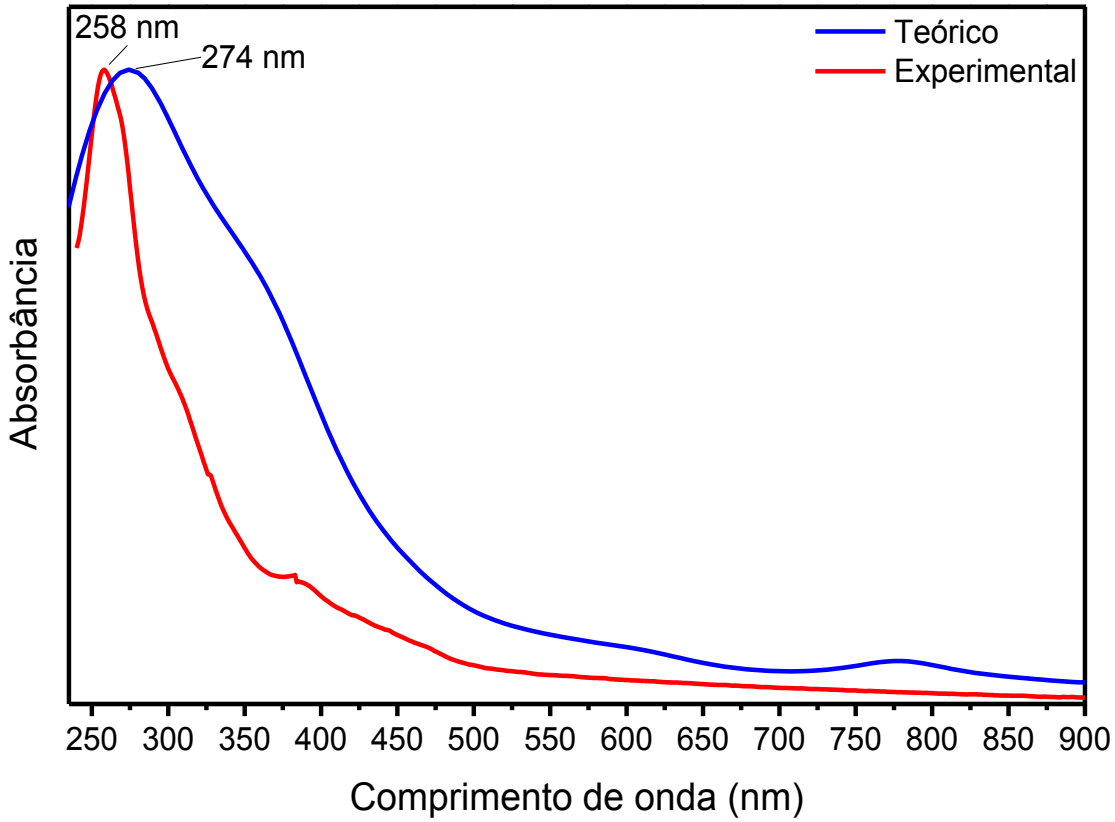


Figura 53: Comparação entre os espectros teórico e experimental obtido para o complexos $[Ir(ppy)_2(Hbpda)]$



Partindo da geometria obtida para o complexo $[Ir(ppy)_2(Hbpda)]$, mostrada na Figura 52, obteve-se o espectro teórico, que quando comparado ao espectro experimental, Figura 53, apresenta máximo muito próximo, mostrando nesse caso grande eficiência do software de simulação, dos parâmetros utilizados e da otimização da geometria.

## 5.5 Caracterizações do $[Eu(Hbpda)_3]$

### 5.5.1 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho

Na Figura 54 têm-se os espectros de absorção na região do infravermelho para o complexo $[Eu(Hbpda)_3]$ e o ligante $H_2bpda$, e na Tabela 7 são mostradas as principais vibrações e atribuições.

Figura 54: Espectro no IV para o ligante $H_2bpda$ e para o complexo $[Eu(Hbpda)_3]$.

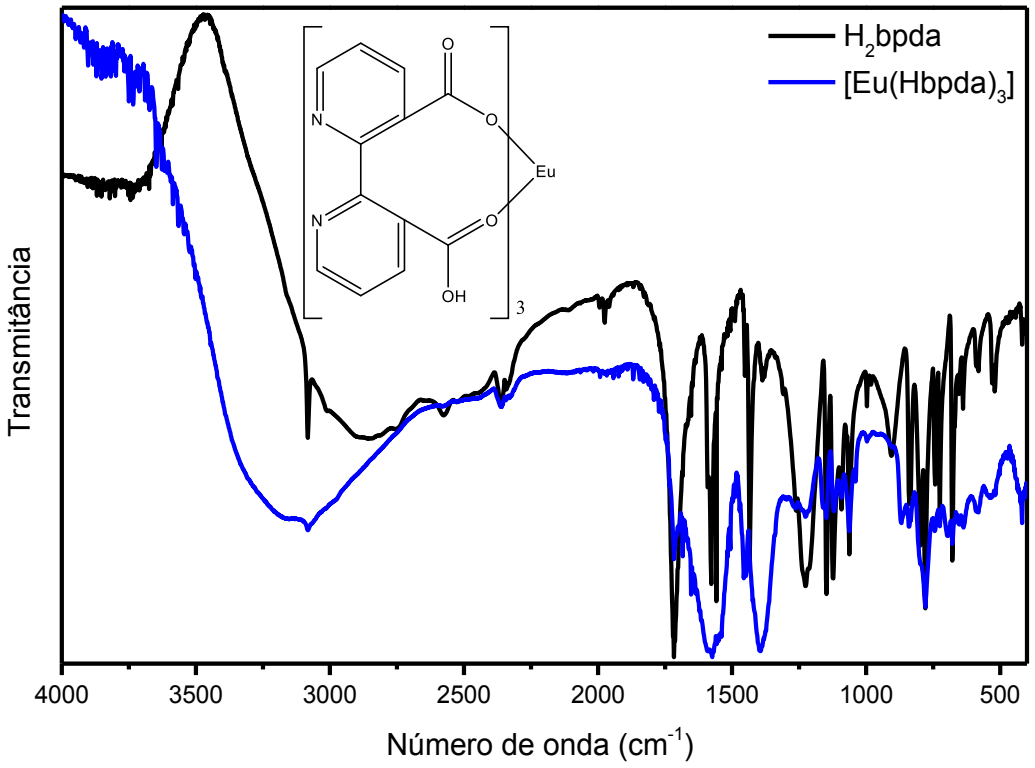
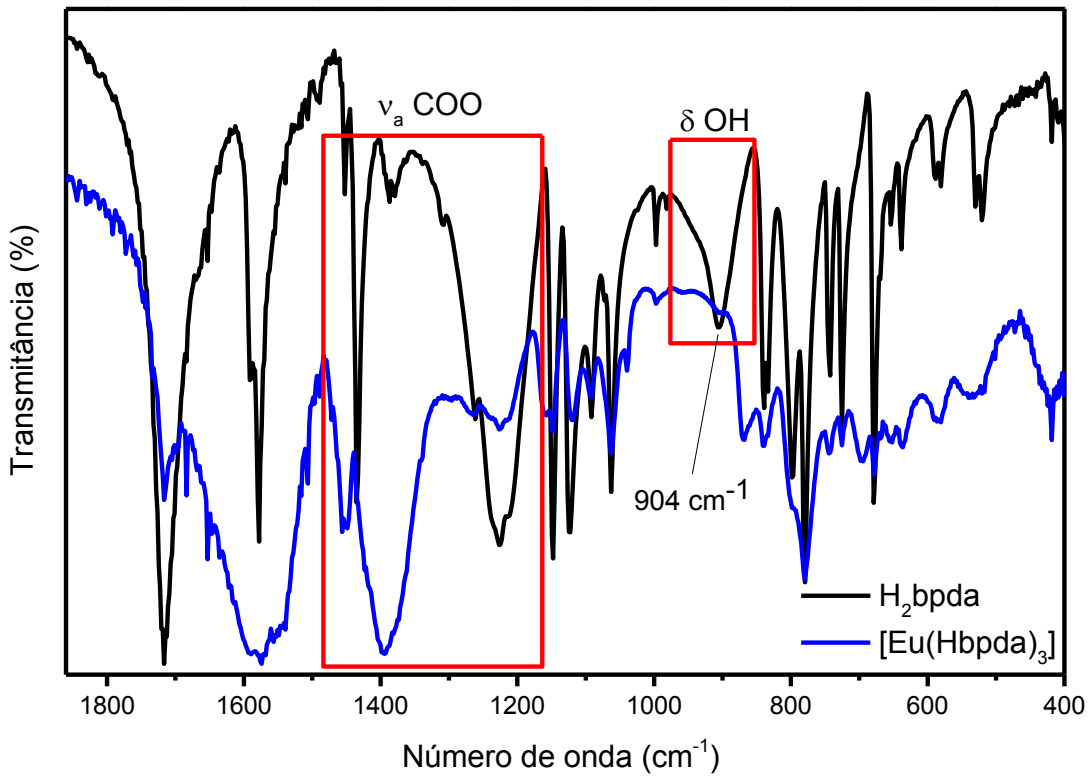


Tabela 7: Números de onda e atribuições para o ligante $H_2$bpda e para o complexo [Eu(bpda)$_3$][61,62].

| **Número de onda ($cm^{-1}$)** | | **Atribuições** |
|---|---|---|
| **$H_2$bpda** | **[Eu(Hbpda)$_3$]** | |
| 1578 | 1578 | νCC e νCN |
| 1262 | 1392 | $\nu_a$ COO da carbonila |
| 1224 | 1392 | $\nu_a$ COO da carbonila |
| 1123 | 1119 | $\nu_s$ COO da carbonila |
| 1091 | 1091 | $\nu_s$ COO da carbonila |
| 904 | - | δOH |

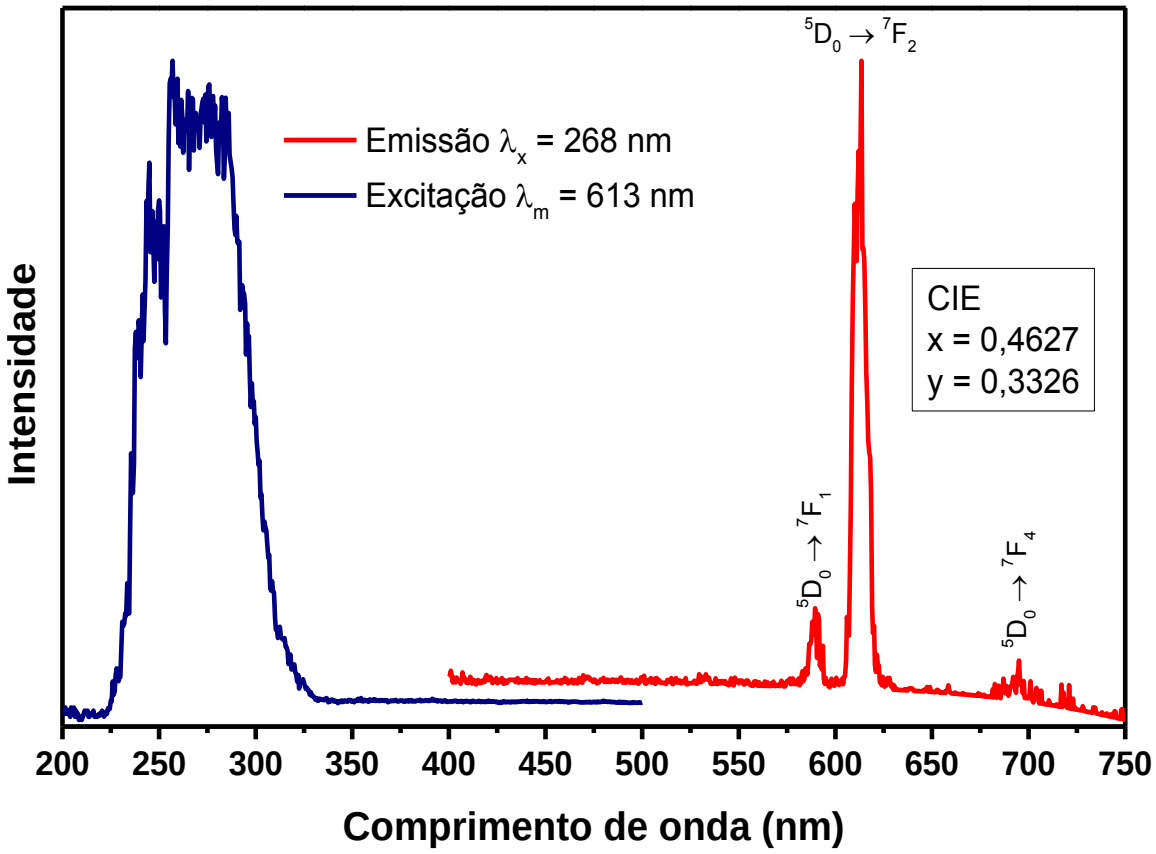
A não alteração nas frequências de vibração das ligações CC e CN, a mudança nas vibrações referentes ao grupo COO e o desaparecimento da banda em 904 $cm^{-1}$ referente à deformação do grupo OH, mostrado na Figura 55, indicam que a coordenação ao íon Eu ocorreu pelos átomos de O do grupo carbonila do ligante $H_2$bpda.

Figura 55: Ampliação da região de 1000 $cm^{-1}$ a 400 $cm^{-1}$ mostrando o desaparecimento da banda referente à deformação do grupo OH.



### 5.5.2 Espectroscopia de fotoluminescência

Figura 56: Espectro de fotoluminescência obtido para o complexo [Eu(Hbpda)$_3$].




No espectro de fotoluminescência, Figura 56, obtido para o complexo [Eu(Hbpda)$_3$] foi possível observar que o ligante $H_2$bpda quando coordenado ao íons $Eu^{3+}$ transfere energia de seu estado excitado para o íon lantanídeo, já que é possível observar somente as linhas de emissão características do íon $Eu^{3+}$ - $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$.

Utilizando o *software* Spectra Lux v.1.0 [63] foram calculadas as coordenadas de cromaticidade no diagrama CIE 1931 encontrando os valores de x = 0,4627 e y = 0,3326. A partir do diagrama obtido calculou-se então a pureza da cor e seu comprimento de onda dominante encontrando os valores de 36 % e 610 nm, na região do vermelho.

## 5.6 Caracterizações do K[Eu(Hbpda)$_4$]

### 5.6.1 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho

Na Figura 57 têm-se o espectro de absorção na região do infravermelho para o complexo K[Eu(Hbpda)$_4$] e na Tabela 8 são mostradas as principais vibrações e atribuições.

Figura 57: Espectro no IV para o ligante $H_2$bpda e para o complexo K[Eu(Hbpda)$_4$].

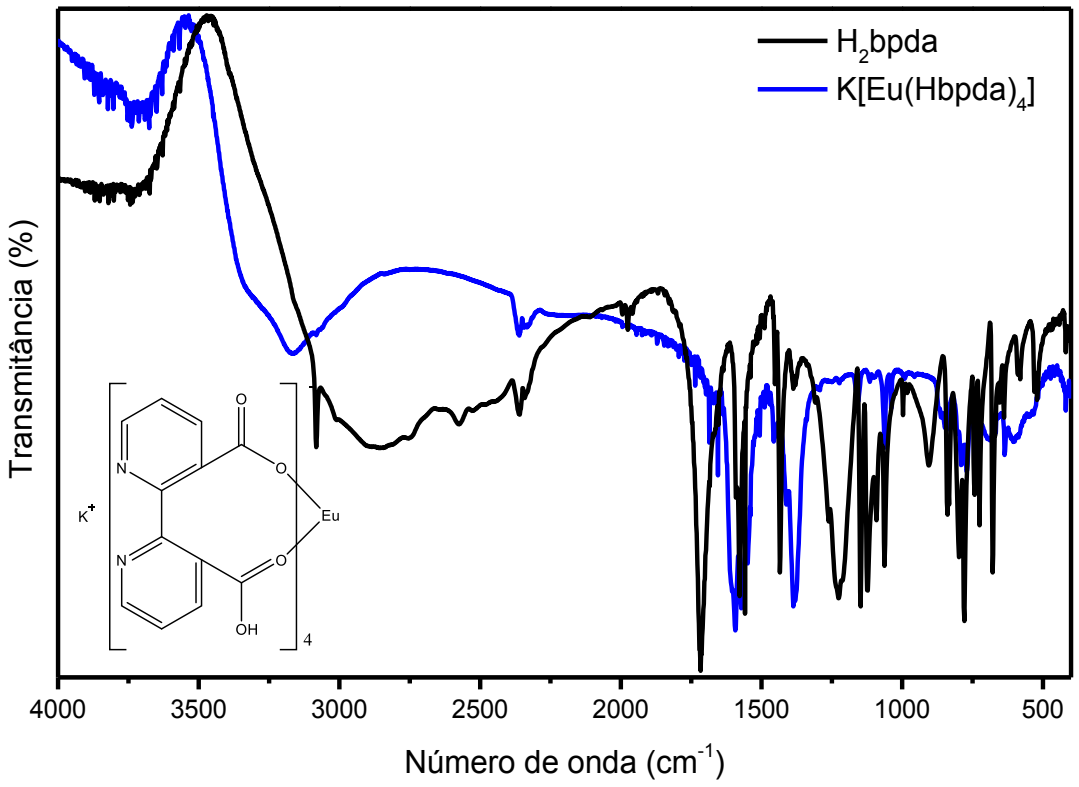


Tabela 8: Números de onda e atribuições para o ligante $H_2$bpda e para o complexo K[Eu(Hbpda)$_4$] [61,62]

| **Número de onda ($cm^{-1}$)** | | **Atribuições** |
|---|---|---|
| **$H_2$bpda** | **K[Eu(Hbpda)$_4$]** | |
| 1578 | 1578 | νCC e νCN |
| 1262 | 1411 | $\nu_a$ COO da carbonila |
| 1224 | 1386 | $\nu_a$ COO da carbonila |
| 1123 | 1062 | $\nu_s$ COO da carbonila |
| 1091 | 1039 | $\nu_s$ COO da carbonila |
| 904 | - | δOH |

Como é observado na Figura 58 e na Tabela 8, as mudanças das bandas onde há contribuição das vibrações características do grupo carbonila indicam que a coordenação ao íon metálico $Eu^{3+}$ ocorreu pelos átomos de O do grupo carbonila do ligante $H_2$bpda. A coordenação do íon metálico ao ácido pode ocorrer de duas formas, mostradas na Figura 59. É possível inferir que a coordenação neste caso ocorreu como na forma representada na Figura 59 b , devido aos deslocamentos observados nas bandas de vibrações referentes as ligações COO; como elas se deslocaram em sentidos opostos mostra que houve a perda da equivalência entre os átomo de O, se a coordenação ocorresse como mostrado na Figura 59 a, os átomos de O seriam equivalentes e as bandas se deslocariam no mesmo sentido [64]. Desta forma a coordenação deve ocorrer de forma monodentada e não bidentada.

Figura 58: Ampliação da região de 1500 $cm^{-1}$ a 700 $cm^{-1}$, mostrando as principais mudanças observadas

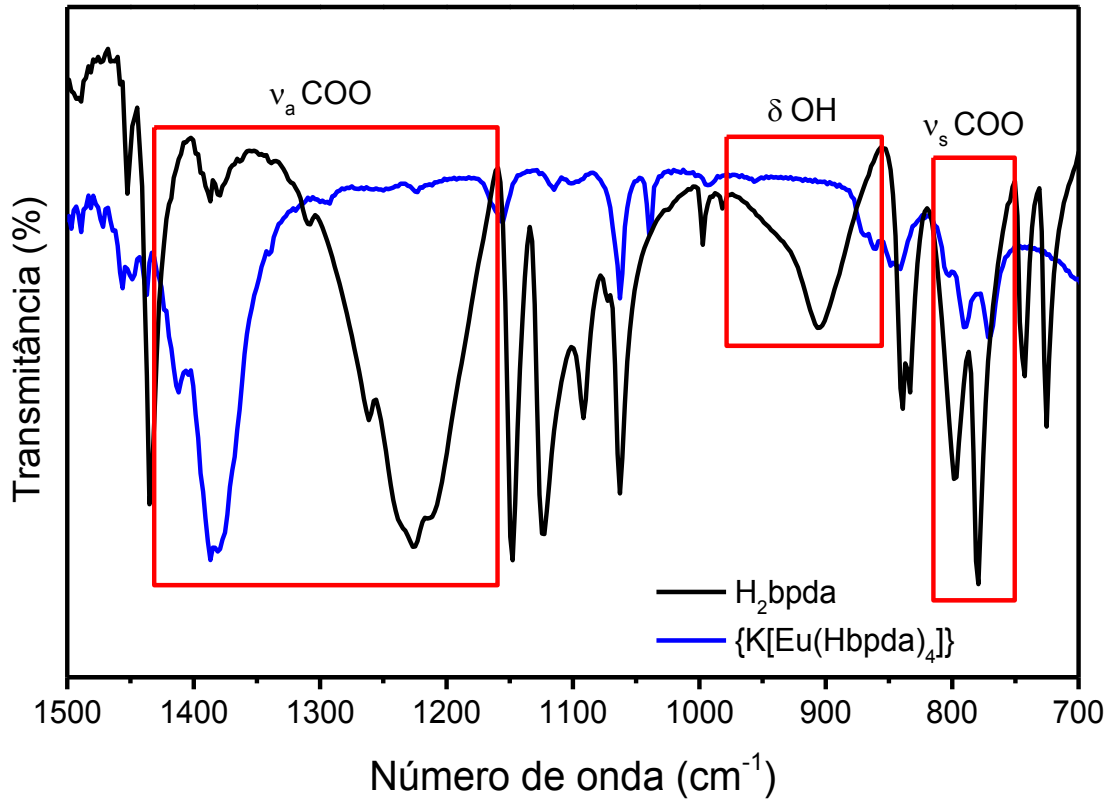
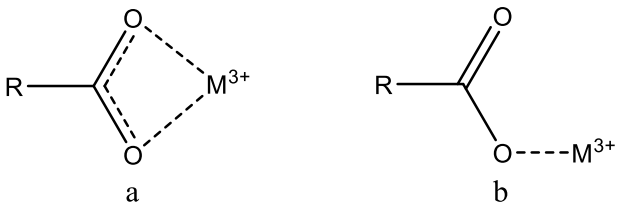
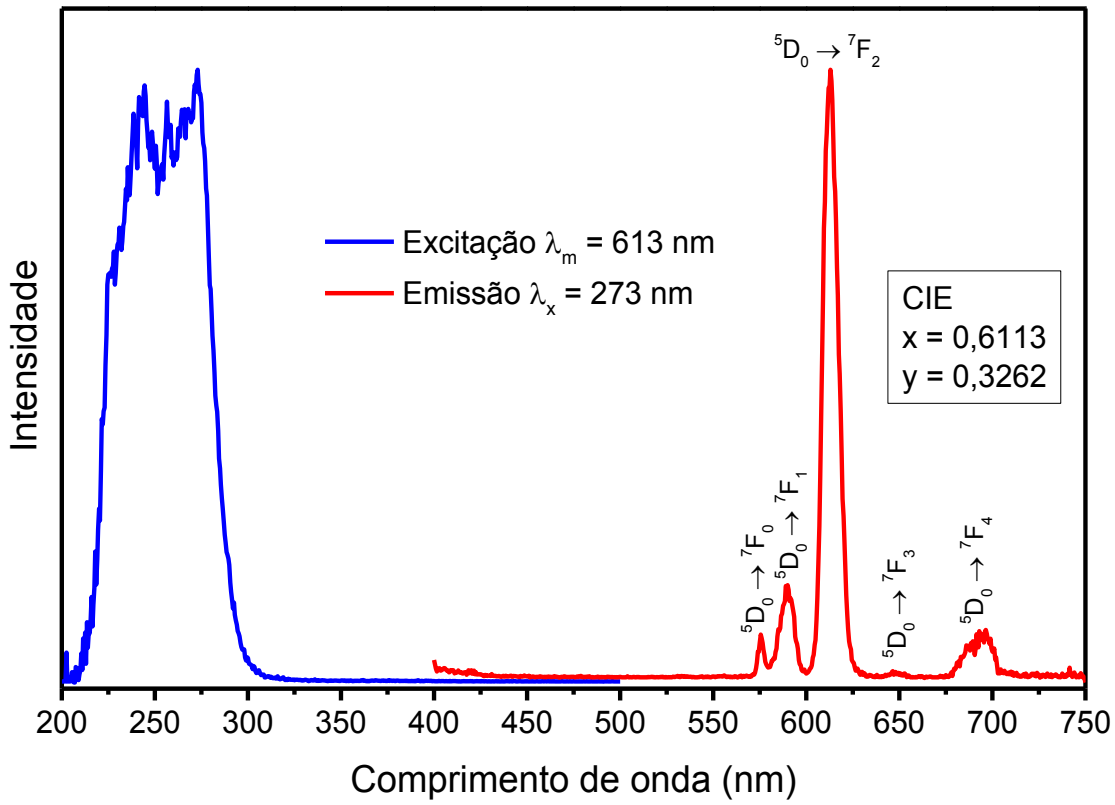



Figura 59: Possíveis formas de coordenação do ácido carboxílico ao íon metálico



### 5.6.2 Espectroscopia de fotoluminescência

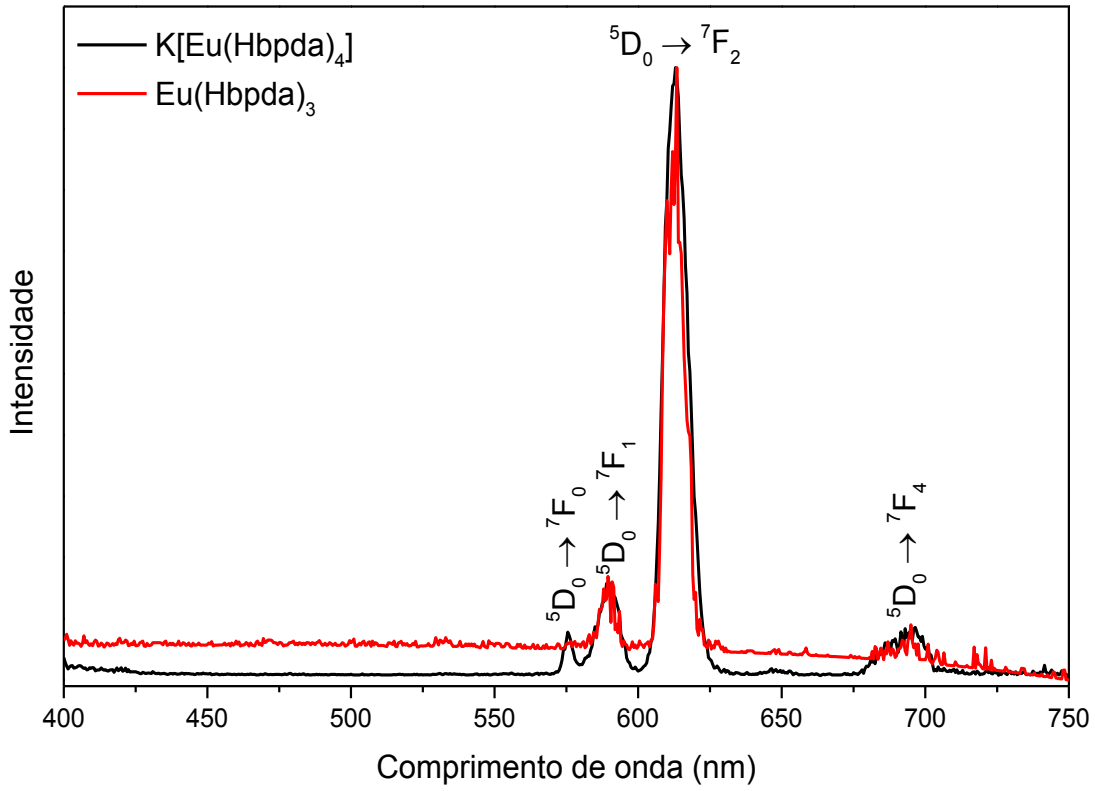
Figura 60: Espectro de fotoluminescência obtido para o complexo K[Eu(Hbpda)$_4$].




No espectro de fotoluminescência obtido para o complexo K[Eu(Hbpda)$_4$], (Figura 60), foi possível observar que o ligante $H_2$bpda quando tetra-coordenado ao íon $Eu^{3+}$ transfere de forma mais eficiente energia para o nível emissor do $Eu^{3+}$ que a forma tris-coordenada, sendo possível observar as linhas de emissão características do íon $Eu^{3+}$ - $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, $^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$, $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$.

Utilizando o *software* Spectra Lux v.1.0 [63] foram calculadas as coordenadas de cromaticidade no diagrama CIE 1931 encontrando os valores de x = 0,2608 e y = 0,6187, a partir do diagrama obtido calculou-se então a pureza da cor e seu comprimento de onda dominante encontrando os valores de 81 % e 613 nm, na região do vermelho.

Figura 61: Comparação entre os espectros de emissão dos complexos $Eu(Hbpda)_3$ e $K[Eu(Hbpda)_4]$.




Quando se compara os espectros de emissão obtidos para os complexos $[Eu(Hbpda)_3]$ e $K[Eu(Hbpda)_4]$, Figura 61, é possível notar que as linhas de emissão não sofrem deslocamento, sendo que no complexo $K[Eu(Hbpda)_4]$ é possível observar um número maior de transições características do íon $Eu^{3+}$, indicando que no complexo tetracoordenado a transferência de energia entre o ligante orgânico e o íon $Eu^{3+}$ ocorre de forma mais efetiva.

## 5.7 Caracterizações do {Eu[Ir(ppy)$_2$(μ-bpda)]$_3$}

### 5.7.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Na Figura 62 é mostrado o espectro de absorção na região do infravermelho para o complexo {Eu[Ir(ppy)$_2$(μ-bpda)]$_3$} e na Tabela 9 são mostradas as principais vibrações e atribuições.

Figura 62: Espectro no IV para o ligante $H_2$bpda e para o complexo {Eu[Ir(ppy)$_2$(μ-bpda)]$_3$}.

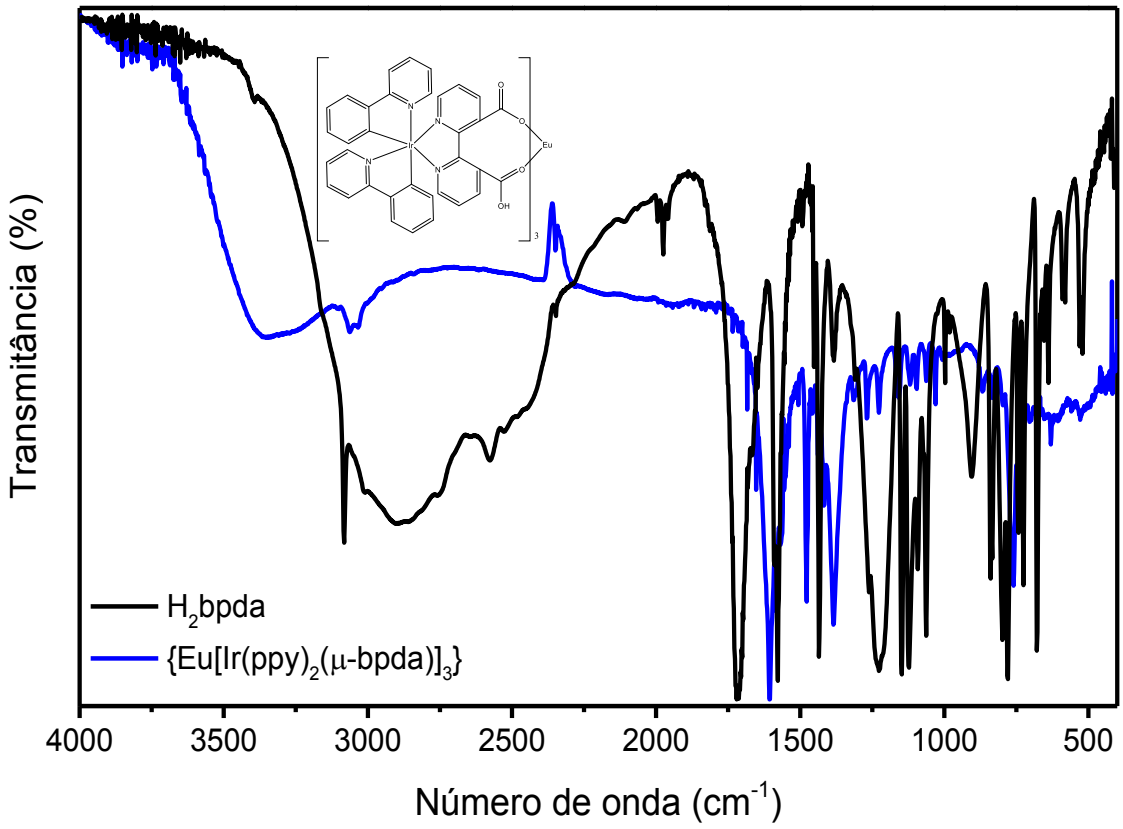
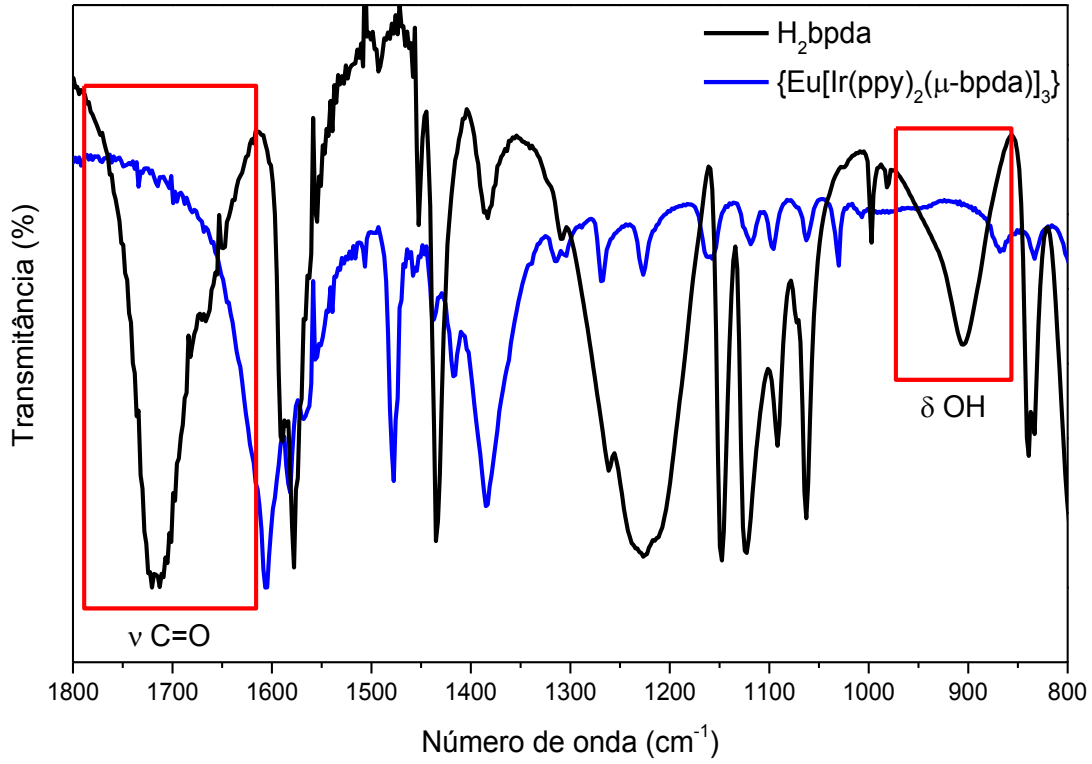


Tabela 9: Números de onda e atribuições para o ligante $H_2$bpda e para o complexo {Eu[Ir(ppy)$_2$(μ-bpda)]$_3$} [61,62]

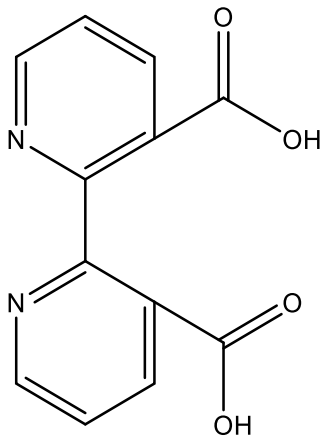
| **Número de onda ($cm^{-1}$)** | | **Atribuições** |
|---|---|---|
| **$H_2$bpda** | **{Eu[Ir(ppy)$_2$(μ-bpda)]$_3$}** | |
| 1714 | - | νC=O da carbonila |
| 1578 | 1605 | νCC e νCN |
| 1436 | 1436 | νCC e νCN + δC-O |
| 1226 | 1227 | νCC e νCN |
| 904 | - | δOH |

Figura 63: Ampliação da região de 1800 $cm^{-1}$ a 800 $cm^{-1}$ destacando as principais mudanças observadas.



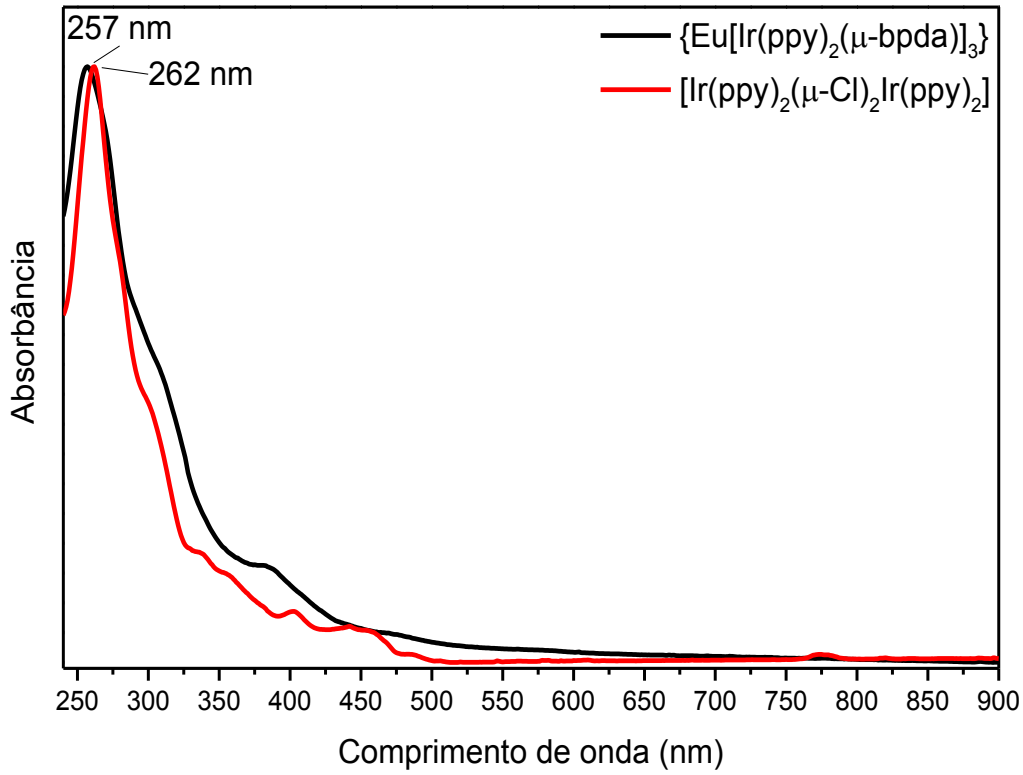

Como pode ser observado na Figura 63 e Tabela 9, a mudança nas posições das bandas referentes às vibrações CC e CN e a mudança das bandas referentes ao grupo carbonila, indicam que houve a coordenação aos dois pontos possíveis de coordenação da molécula do ligante $H_2$bpda, Figura 64, pelos átomos de N, coordenando-se ao $Ir^{3+}$ (N^N), e pelos átomos de O dos grupos ácidos (O^O) do ligante $H_2$bpda coordenando-se ao $Eu^{3+}$.

Figura 64: Representação da molécula do ligante $H_2$bpda




## 5.7.2 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)

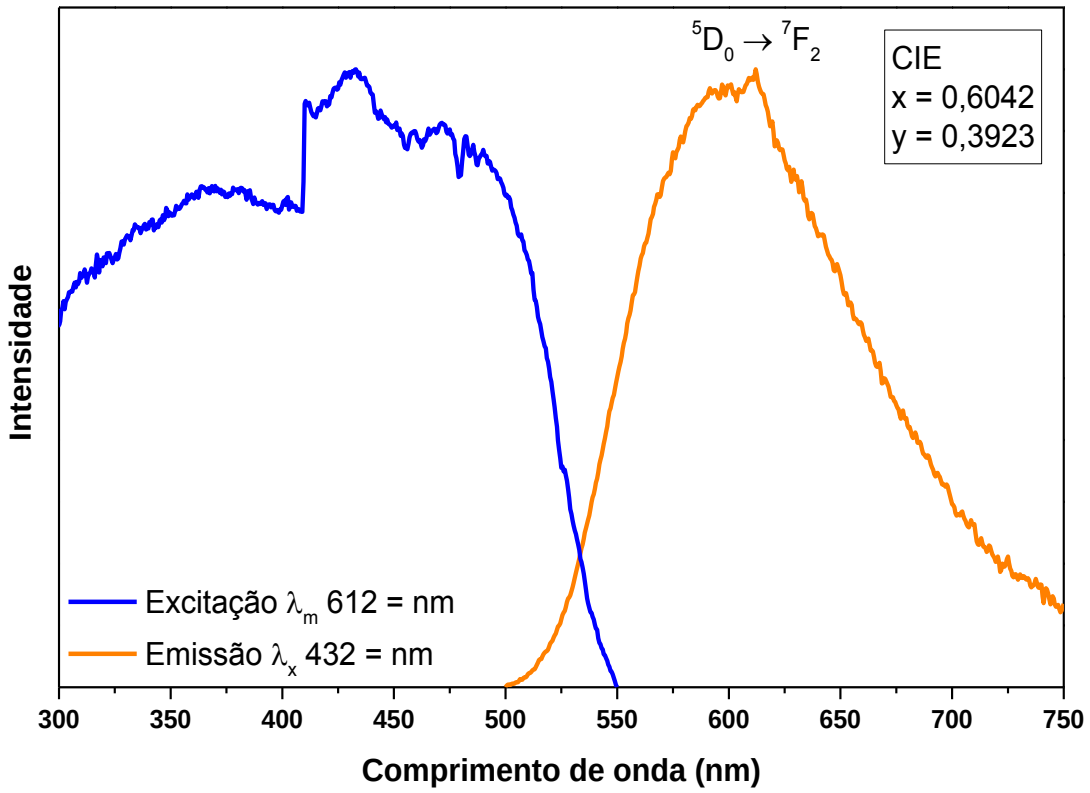
Figura 65: Espectro de absorção no UV-VIS obtido para o complexo bimetálico {Eu[Ir(ppy)$_2$(μ-bpda)]$_3$} e para o dímero intermediário [Ir(ppy)$_2$(μ-Cl)$_2$Ir(ppy)$_2$].




No espectro de absorção, Figura 65, obtido para o complexo bimetálico {Eu[Ir(ppy)$_2$(μ-bpda)]$_3$} o máximo de absorção pouco se desloca quando comparado ao dímero precursor [Ir(ppy)$_2$(μ-Cl)$_2$Ir(ppy)$_2$] indicando que a absorção do complexo é majoritária do complexo de $Ir^{3+}$, principalmente do ligante Hppy.

### 5.7.3 Espectroscopia de fotoluminescência

Figura 66: Espectro de fotoluminescência obtido para o complexo {Eu[Ir(ppy)$_2$(μ-bpda)]$_3$}.

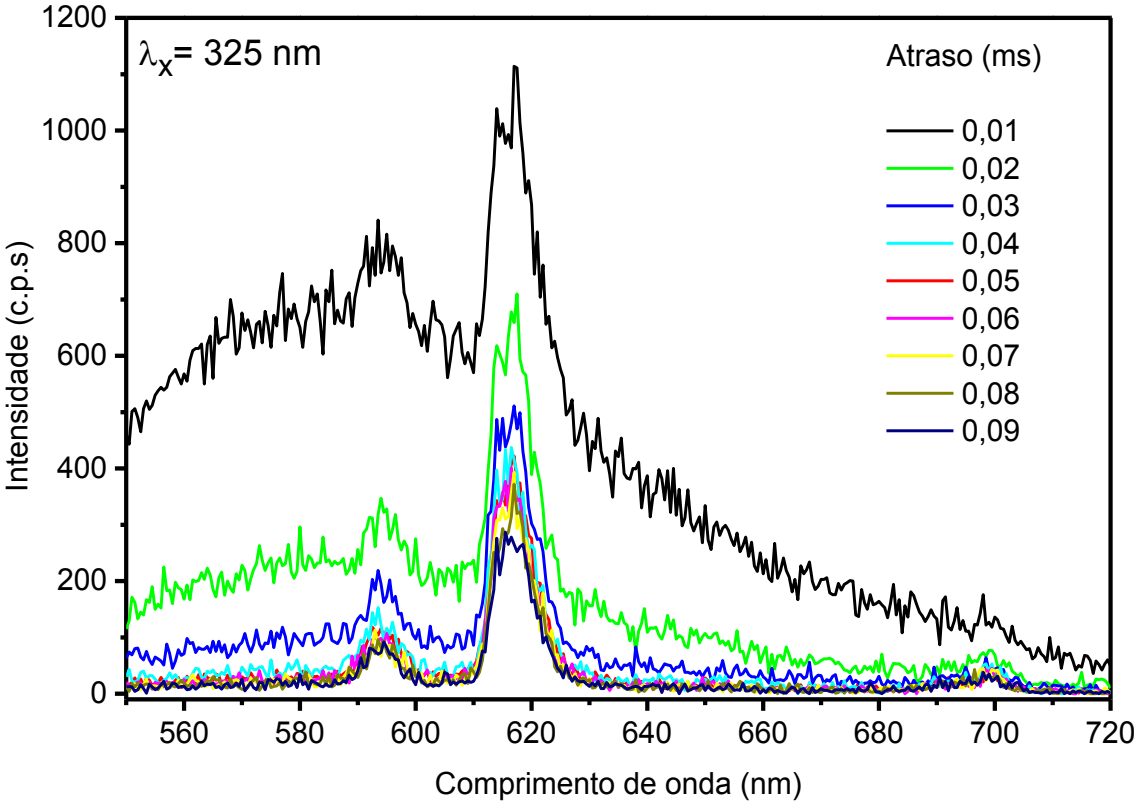



No espectro de fotoluminescência, Figura 66, obtido para o complexo {Eu[Ir(ppy)$_2$(μ-bpda)]$_3$}, é possível observar uma das linhas de emissão do íon $Eu^{3+}$ - $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, em 612 nm, sobreposta a banda larga de emissão característica do estado $^3$L-TCML [33,55,56] do complexo [Ir(ppy)$_2$(Hbpda)] (vide Figura 50) o que pode ser um indicativo de que houve a formação do complexo binuclear, mas que não há efetiva transferência de energia entre os ligantes e o íon emissor $Eu^{3+}$ devido a posição do nível tripleto do ligante estar muito próximo ou até mesmo abaixo do nível emissor $^5D_0$ do íon $Eu^{3+}$ o que favorece um processo de ressonância entre os estados excitados do európio e do nível emissor do complexo de irídio.

Utilizando o *software* Spectra Lux v.1.0 [63] foram calculadas as coordenadas de cromaticidade no diagrama CIE 1931 encontrando os valores de x = 0,2608 e y = 0,6187, 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 595 nm, na região do laranja.

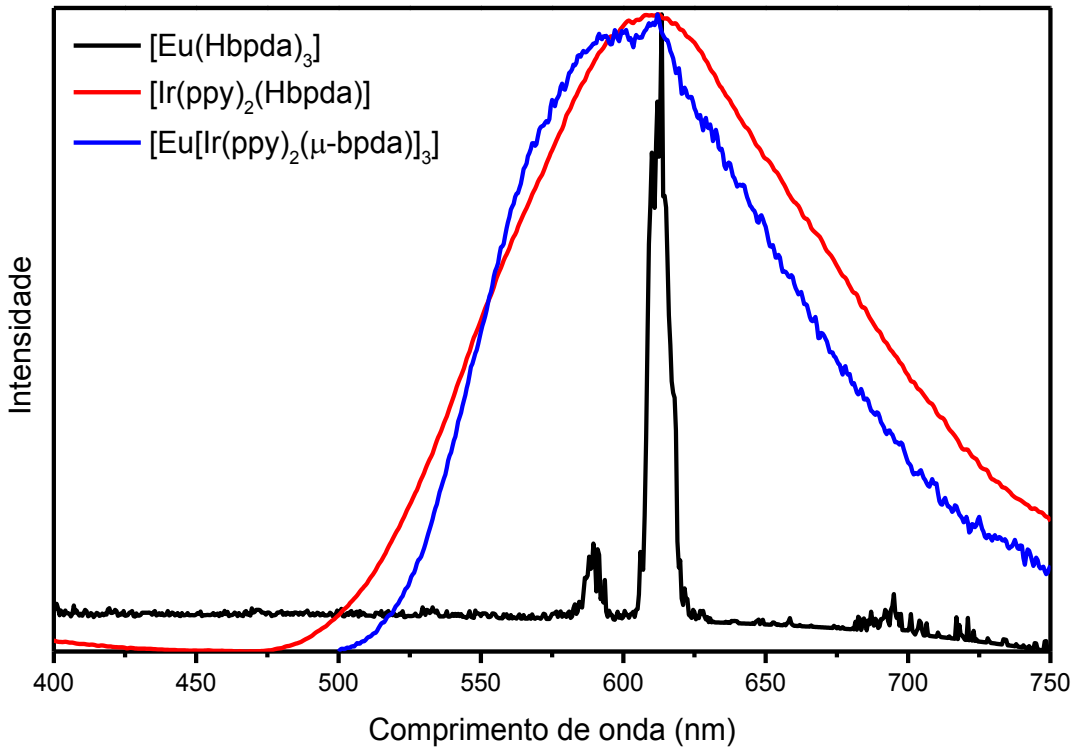
### 5.7.4 Espectroscopia de fotoluminescência resolvida no tempo

Figura 67: Espectro de fotoluminescência resolvido no tempo obtido para o complexo $\{Eu[Ir(ppy)_2(\mu\text{-bpda})]_3\}$.




Como é observado na Figura 67 o incremento de tempo (em ms) antes do início da leitura mostra a diminuição da intensidade de emissão da parte do complexo de irídio, já que sua emissão ocorre muito rápida quando comparado ao íon $Eu^{3+}$ revelando assim as linhas características de emissão do íon $Eu^{3+}$, comprovando que ocorre a transferência de energia dos ligantes orgânicos para o estado emissor do íon $Eu^{3+}$.

Figura 68: Comparação dos espectros de emissão dos três complexos sintetizados, o $[Eu(bpda)_3]$, $[Ir(ppy)_2(Hbdpa)]$ e o $\{Eu[Ir(ppy)_2(\mu\text{-}bpda)]_3\}$.

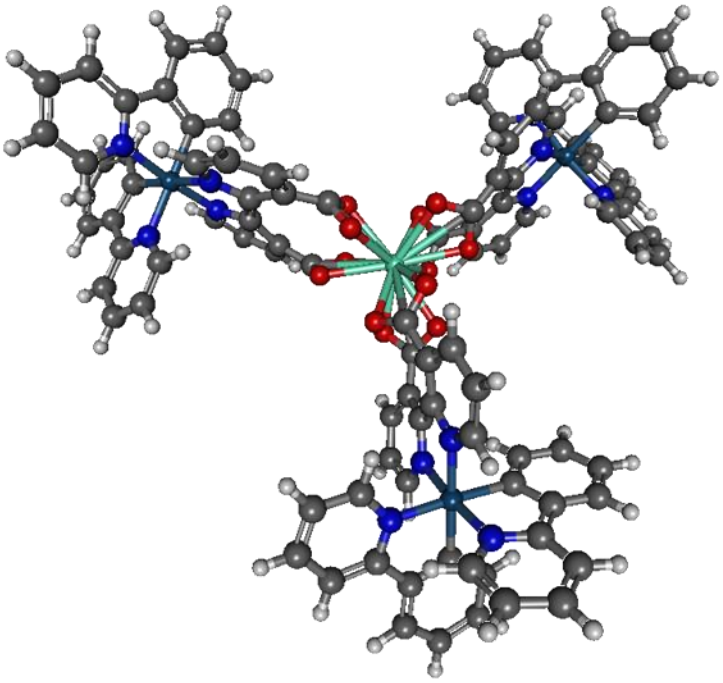



Na Figura 68, é mostrada a comparação dos espectros de emissão dos complexos estudados. Pode-se dizer baseando-se nas informações obtidas pela espectroscopia de fotoluminescência, e reforçado pela espectroscopia de absorção no infravermelho, que é possível a formação do complexo bimetálico devido a presença da componente referente a transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ do íon európio no espectro do complexo bimetálico.

### 5.7.5 Simulações

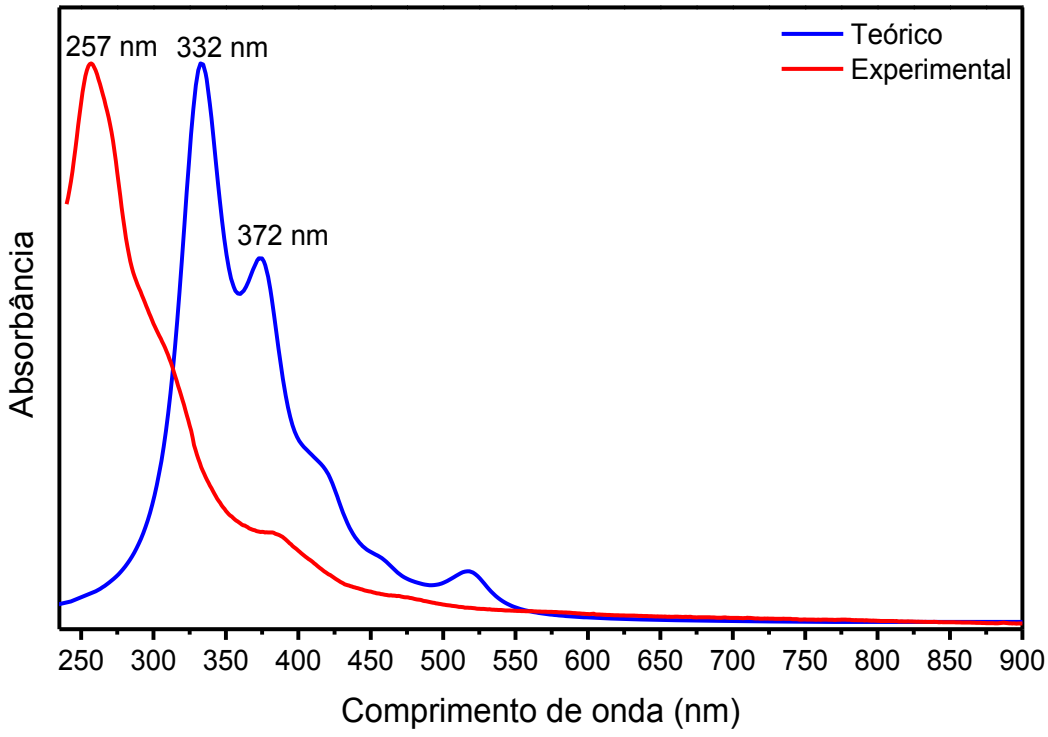
Utilizando o software MOPAC2012[38] foram feitas simulações de geometrias para os complexos, a geometria obtida para o complexo $\{Eu[Ir(ppy)_2(\mu\text{-}bpda)]_3\}$ está representada na Figura 69.

Figura 69: Representação estrutural do complexo {Eu[Ir(ppy)$_2$(μ-bpda)]$_3$} pelo *software* Gabedit[65] obtida utilizando o software MOPAC2012[38].



Partindo da geometria obtida, utilizando o *software* ORCA [39] foi feita também a simulação do espectro de absorção na região do UV-Vis, obtendo um resultado próximo do obtido experimentalmente, como pode ser observado na Figura 70.

Figura 70: Espectro experimental e teórico obtido para o complexo [Eu[Ir(ppy)$_2$(μ-bpda)]$_3$]



O perfil teórico obtido aproxima-se muito do perfil experimental, podendo ser observado uma variação no máximo de absorção de 75 nm, e as bandas observadas no espectro experimental também são observadas no espectro teórico, mostrando a grande eficiência dos softwares de simulação mesmo para um complexo ainda inédito na literatura e tetracentrado heteronuclear.

## 5.8 Caracterizações do {Eu[Ir(bzq)$_2$(μ-bpda)]$_3$}

### 5.8.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Na Figura 71 são mostrados os espectros de absorção na região do infravermelho para o complexo {Eu[Ir(bzq)$_2$(μ-bpda)]$_3$} e do ligante $H_2$bpda e na Tabela 10 são mostradas as principais vibrações e atribuições.

Figura 71: Espectro no IV para o ligante $H_2$bpda e para o complexo {Eu[Ir(bzq)$_2$(μ-bpda)]$_3$}.

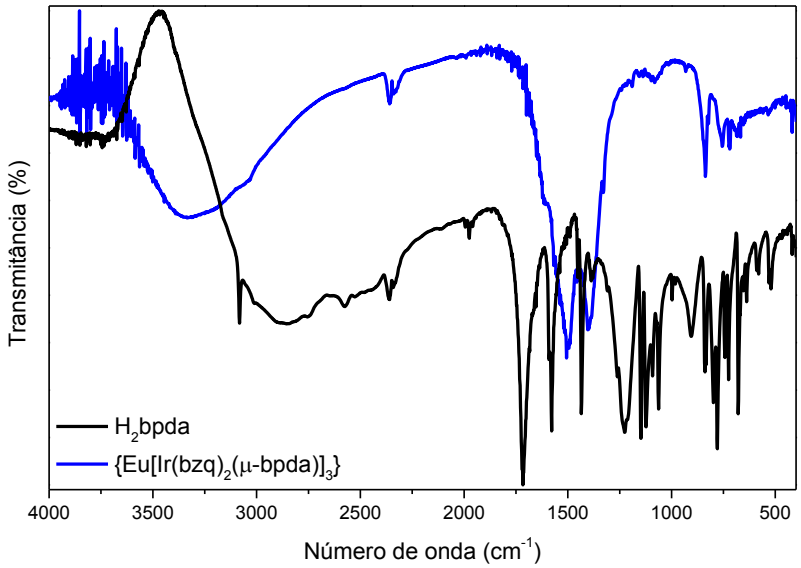


Tabela 10: Números de onda e atribuições para o ligante $H_2$bpda e para o complexo {Eu[Ir(bzq)$_2$(μ-bpda)]$_3$} [61,62]

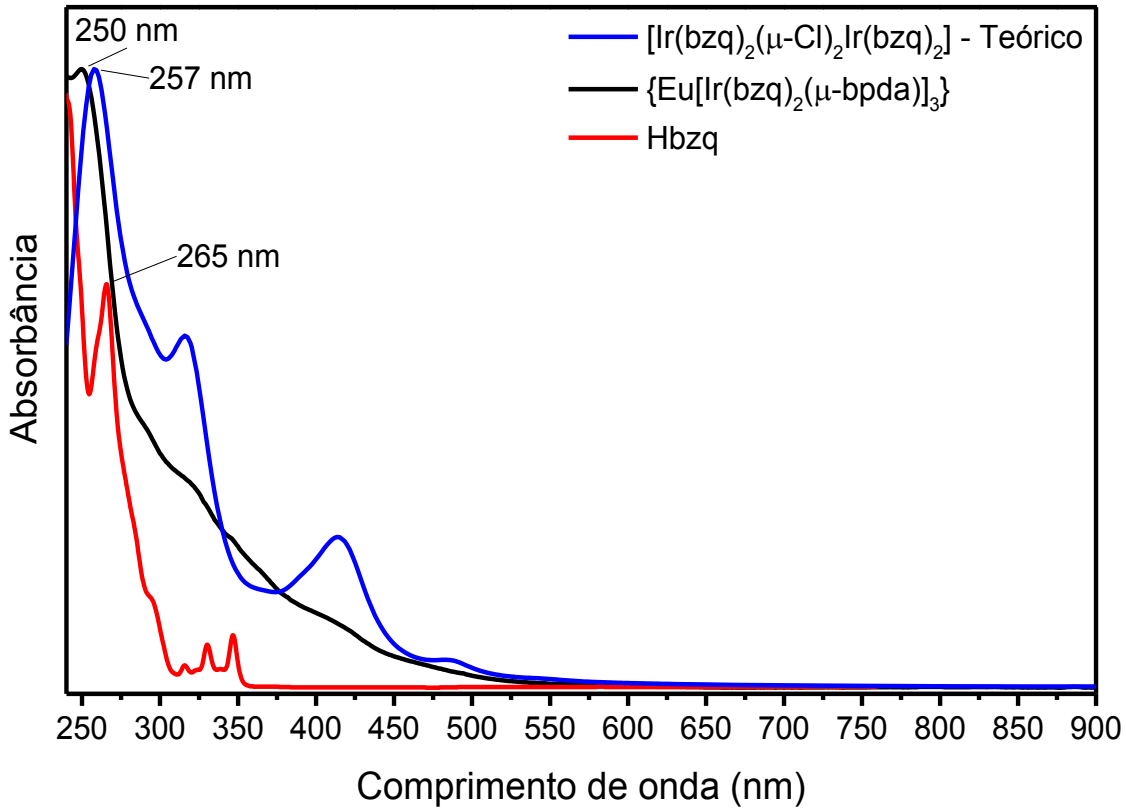
| **Número de onda ($cm^{-1}$)** | | **Atribuições** |
|---|---|---|
| **$H_2$bpda** | **{Eu[Ir(bzq)$_2$(μ-bpda)]$_3$}** | |
| 1714 | - | νC=O da carbonila |
| 1578 | 1568 | νCC e νCN |
| 1436 | - | νCC e νCN + δC-O |
| 1226 | 1215 | νCC e νCN |
| 904 | - | δOH |

A mudança nas posições das bandas referentes às vibrações CC e CN e a mudança das bandas referentes ao grupo carbonila e OH, indicam assim como no complexo {Eu[Ir(ppy)$_2$(μ-bpda)]$_3$} que houve a coordenação nos dois pontos possíveis de coordenação na molécula do ligante $H_2$bpda, mostrada na Figura 64, pelos átomo de N e pelos átomos de O do grupo carbonila.

### 5.8.2 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)

Pode-se notar que no complexo bimetálico a absorção é majoritária do ligante Hbzq, que por sua vez transfere parte da energia absorvida, via transferência de carga metal-ligante para o íon $Eu^{3+}$ como pode ser observado na espectroscopia de fotoluminescência.

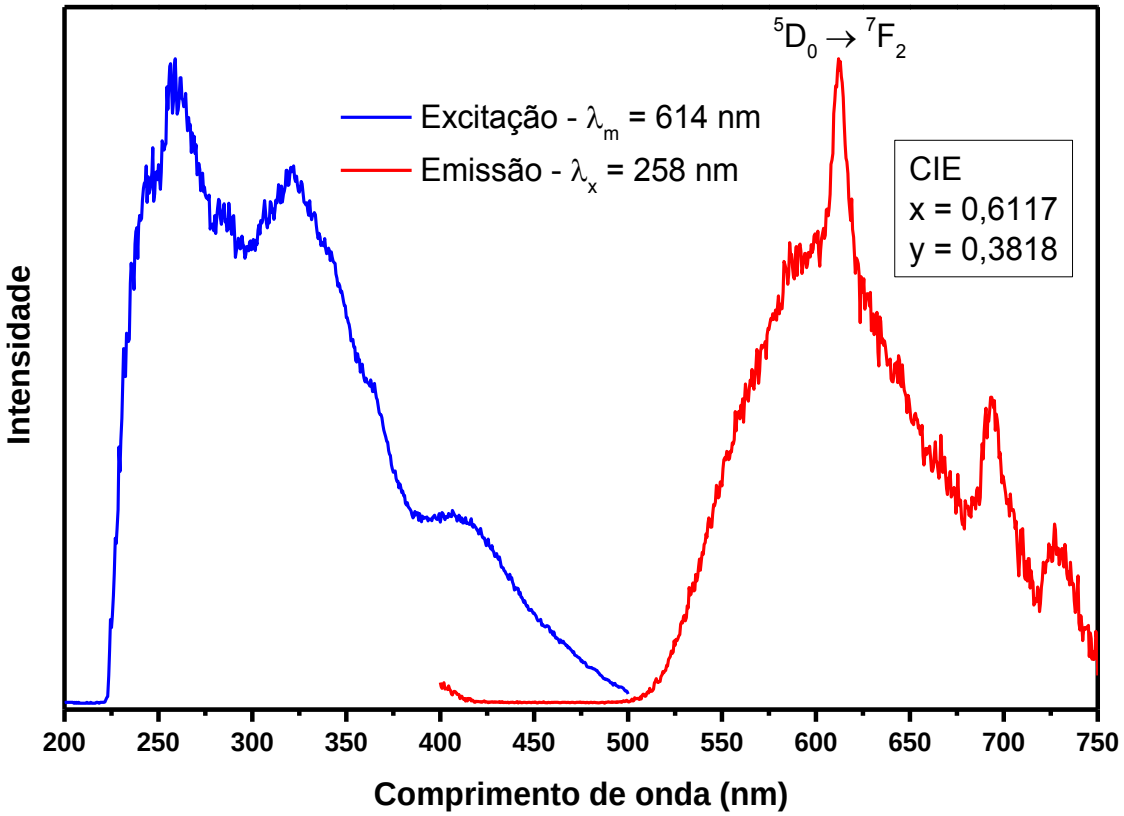
Figura 72: Comparação entre os espectros de absorção no UV-Vis obtido experimentalmente para o ligante Hbzq, e para o complexo {Eu[Ir(bzq)$_2$(μ-bpda)]$_3$} com o espectro teórico do dímero [Ir(bzq)$_2$(μ-Cl)$_2$Ir(bzq)$_2$]




### 5.8.3 Espectroscopia de fotoluminescência

No espectro de luminescência, Figura 73, obtido para o complexo {Eu[Ir(bzq)$_2$(μ-Hbpda)]$_3$} é possível observar a linha referente a transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ do íon $Eu^{3+}$, indicando que está ocorrendo transferência de energia para o íon $Eu^{3+}$, além da emissão do estado $^3$L-TCML [33] do complexo [Ir(bzq)$_2$(Hbpda)], sugerindo que houve a coordenação do ligante H$_2$bpda atuando como ponte entre os dois centros metálicos.

Figura 73: Espectro de fotoluminescência obtido para o complexo {Eu[Ir(bzq)$_2$(μ-Hbpda)]$_3$}.

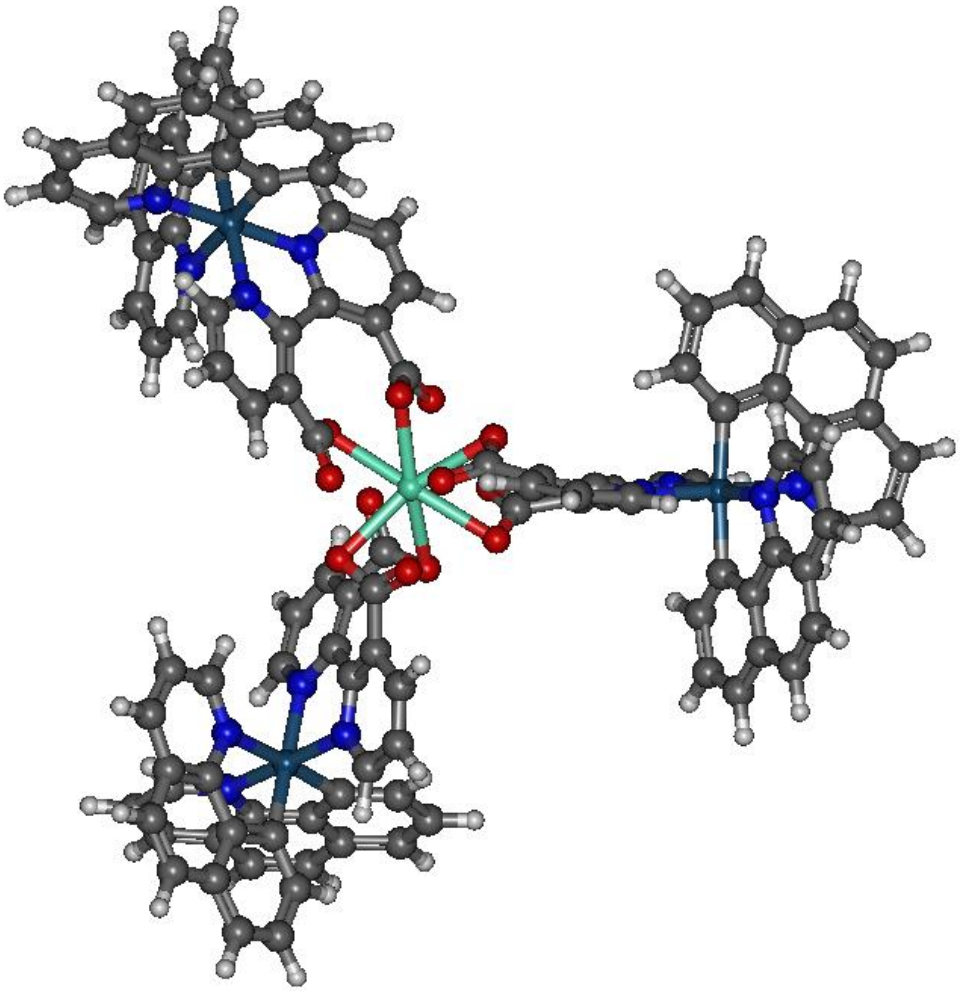



Utilizando o *software* Spectra Lux v.1.0 [63] foram calculadas as coordenadas de cromaticidade no diagrama CIE 1931 encontrando os valores de x = 0,6117 e y = 0,3818, a partir do diagrama obtido calculou-se então a pureza da cor e seu comprimento de onda dominante encontrando os valores de aproximadamente 100 % e 579 nm, na região do laranja.

### 5.8.4 Simulações

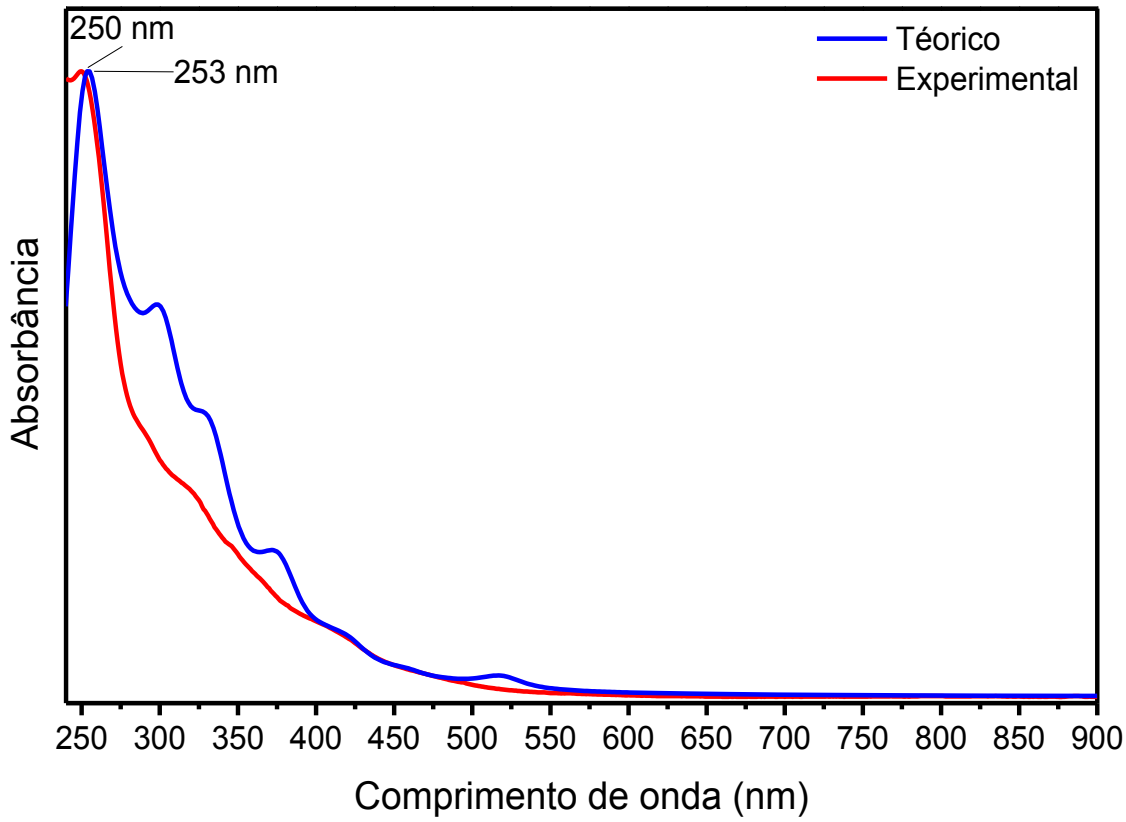
A geometria obtida para o complexo {Eu[Ir(bzq)$_2$(μ-bpda)]$_3$}, utilizando o *software* MOPAC2012 [38], está representada na Figura 74.

Figura 74: Representação da estrutura do complexo {Eu[Ir(bzq)$_2$(μ-bpda)]$_3$} obtida utilizando o software MOPAC2012 [38].



Partindo da geometria otimizada obtida para o complexo {Eu[Ir(bzq)$_2$(μ-bpda)]$_3$}, foi simulado o espectro de absorção no UV-Vis, para tal simulação os íons metálicos foram substituídos por cargas pontuais de igual valor. Foram feitas também simulações utilizando as cargas formais dos íons metálicos retiradas do arquivo de saída do MOPAC2012 [38], devido aos resultados obtidos serem muito semelhantes, fez-se a opção por sempre usar cargas pontuais de valor igual ao íons substituídos.

Figura 75: Comparação entre os espectros de absorção experimental e teórico obtidos para o complexo bimetálico {Eu[Ir(bzq)$_2$(μ-bpda)]$_3$}.




No caso desse complexo, como mostrado na Figura 75, houve uma grande concordância entre o espectro experimental e teórico mostrando a grande eficiência dos softwares de simulação utilizados, que mesmo para um composto ainda não reportado na literatura mostra excelente aproximação.

## 5.9 Caracterizações do [Gd(Hbpda)$_3$].

### 5.9.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Na Figura 76 são mostrados os espectros de absorção no infravermelho obtidos para o complexo [Gd(Hbpda)$_3$] e do ligante $H_2$bpda e na Tabela 11 são mostradas as principais vibrações e atribuições.

Figura 76: Espectro no IV para o ligante $H_2$bpda e para o complexo [Gd(Hbpda)$_3$].

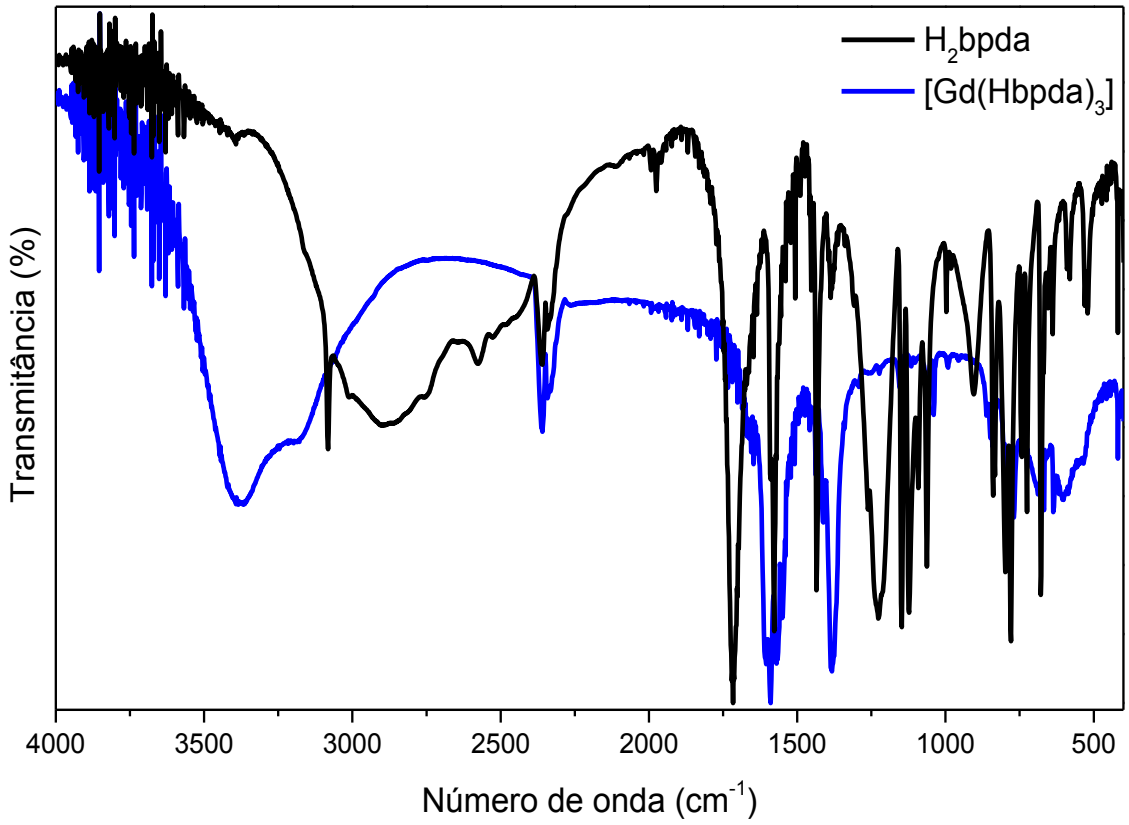
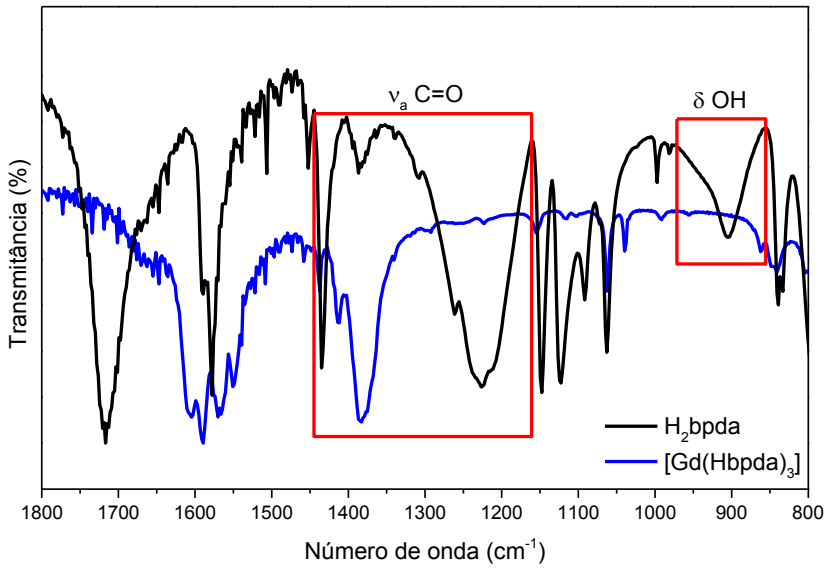



Tabela 11: Números de onda e atribuições para o ligante $H_2$bpda e para o complexo [Gd(Hbpda)$_3$] [61,62]

| **Número de onda (cm$^{-1}$)** | | **Atribuições** |
|---|---|---|
| **$H_2$bpda** | **[Gd(Hbpda)$_3$]** | |
| 1578 | 1589 | νCC e νCN |
| 1262 | 1417 | $\nu_a$ COO da carbonila |
| 1224 | 1382 | $\nu_a$ COO da carbonila |
| 1123 | 1062 | $\nu_s$ COO da carbonila |
| 1091 | 1039 | $\nu_s$ COO da carbonila |
| 905 | - | δOH |

Figura 77: Ampliação da região de 1800 $cm^{-1}$ a 800 $cm^{-1}$ destacando a principais alterações.

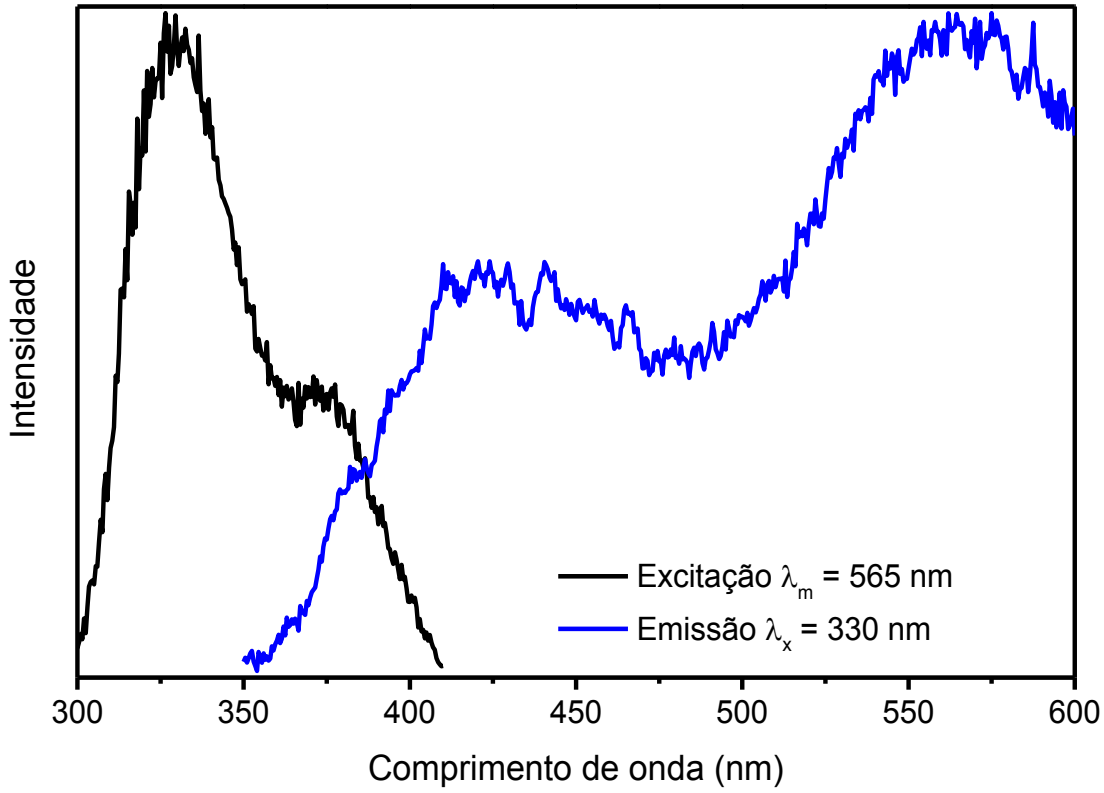



Como mostrado na Tabela 11 e na Figura 77 a mudança das bandas referentes as vibrações características da função ácida do ligante $H_2$bpda sugere a coordenação ao lantanídeo pelos átomos de O do grupo ácido do ligante, garantindo assim os átomos de N livres para a coordenação a um segundo centro metálico.

O deslocamento para lados opostos das vibrações referentes as vibrações simétricas e antissimétricas da ligação COO indica a coordenação por apenas um dos átomos de O do grupo ácido [64] como mostrado na Figura 59, portanto, uma coordenação de forma monodentada.

### 5.9.2 Espectroscopia de fotoluminescência

Figura 78: Espectro de fotoluminescência obtido para o complexo [Gd(Hbpda)$_3$].




No caso do espectro obtido para o complexo [Gd(Hbpda)$_3$], Figura 78, apenas é possível afirmar que a emissão é característica do ligante $H_2$bpda, neste caso não é possível inferir o nível tripleto do ligante pois há duas bandas de emissão. Por problemas técnicos não foi possível realizar a medida de fotoluminescência de tal complexo resolvida no tempo o que daria mais informações a respeito do nível tripleto do ligante.

## 5.10 Caracterizações do K[Gd(Hbpda)$_4$]

### 5.10.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Como mostrado na Tabela 12 e na Figura 80 a mudança das bandas referentes as vibrações características da função ácida do ligante $H_2$bpda sugere a coordenação ao íon lantanídeo pelos átomos de O do grupo ácido do ligante, garantindo assim os átomos de N livres para a coordenação a um segundo centro metálico.

O deslocamento para lados opostos das vibrações referentes as vibrações simétricas e antissimétricas da ligação COO indica a coordenação por apenas um dos átomos de O do grupo ácido [64] como mostrado na Figura 59.

Figura 79: Espectro de absorção no IV obtido para o complexo K[Gd(Hbpda)$_4$] e para o ligante $H_2$bpda.

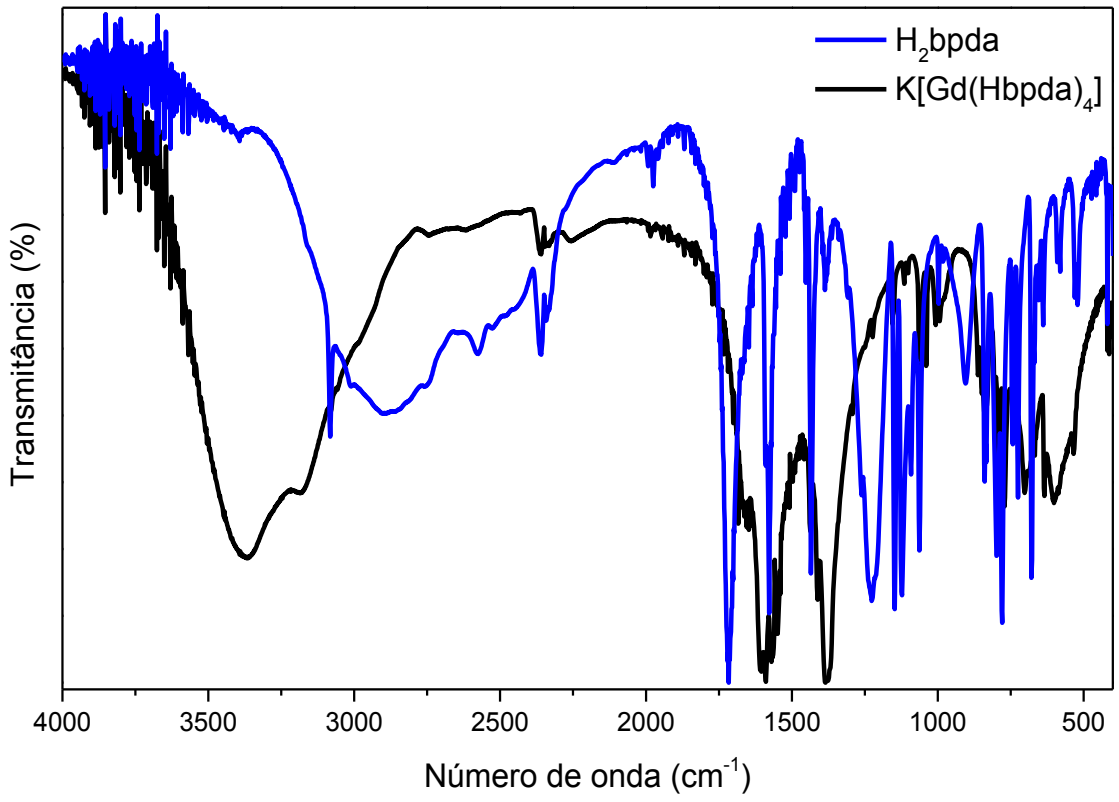
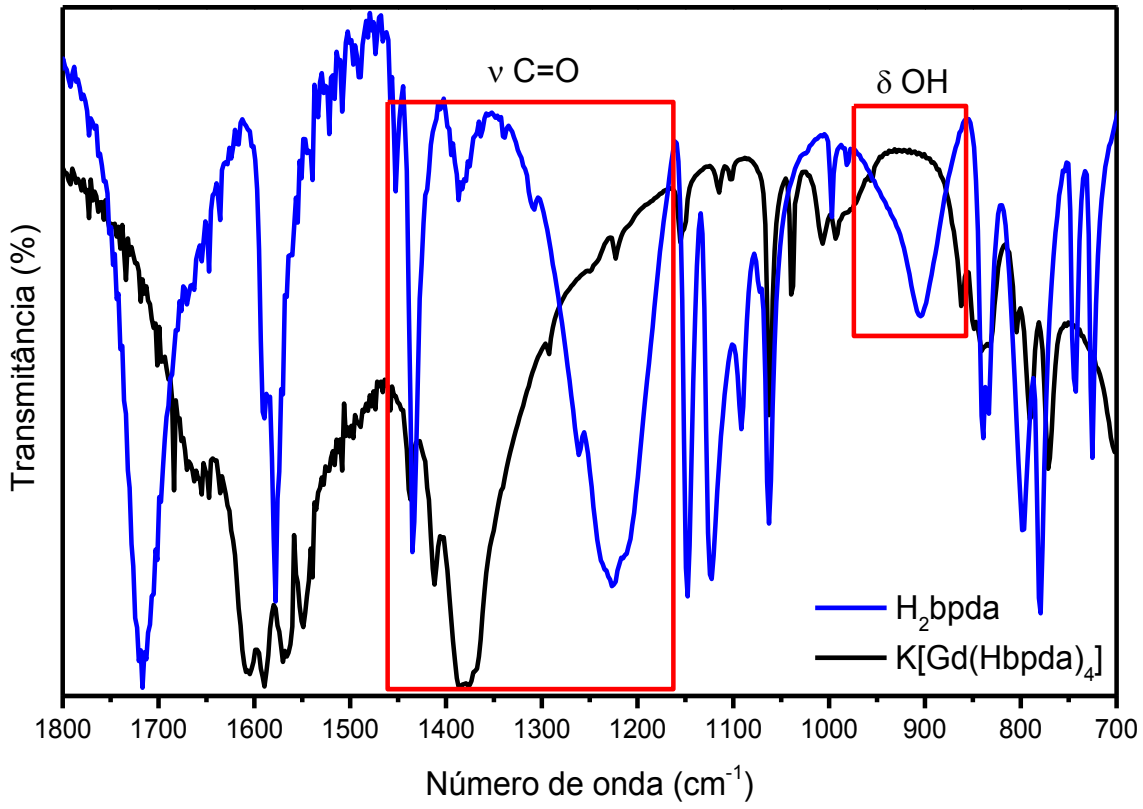


Tabela 12: Números de onda e atribuições para o ligante $H_2$bpda e para o complexo K[Gd(Hbpda)$_4$] [61,62]

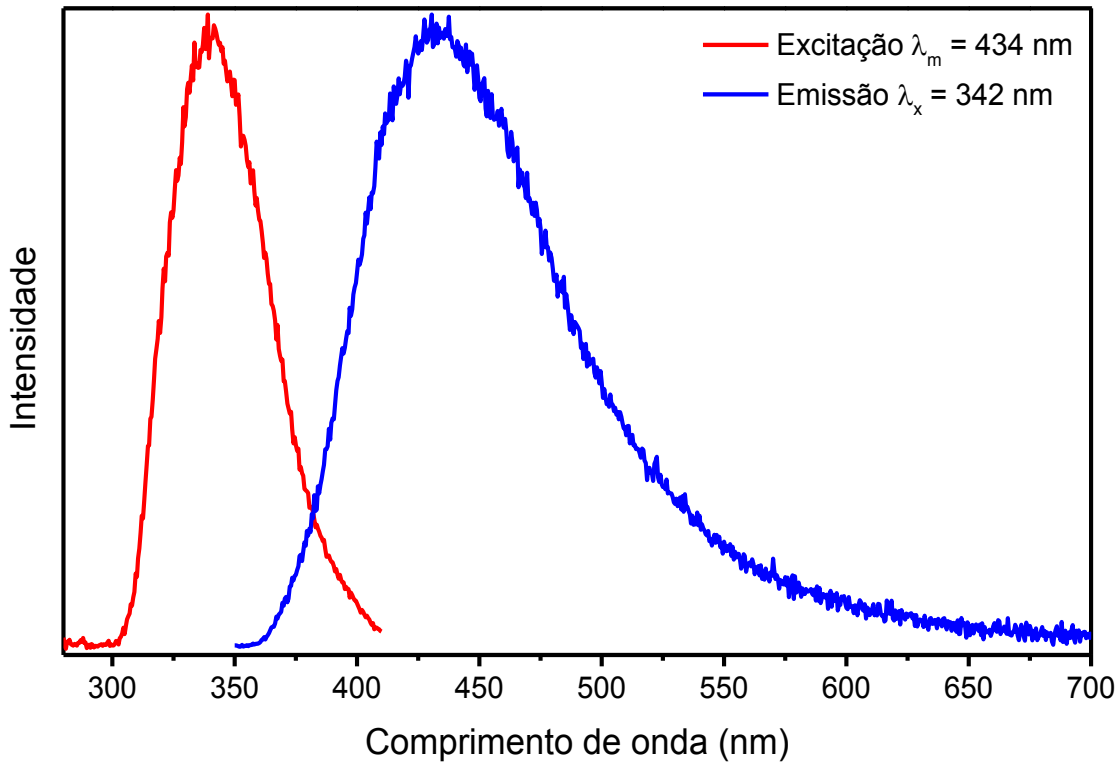
| **Número de onda ($cm^{-1}$)** | | **Atribuições** |
|---|---|---|
| **$H_2$bpda** | **K[Gd(Hbpda)$_4$]** | |
| 1577 | 1589 | νCC e νCN |
| 1262 | 1410 | $\nu_a$COO da carbonila |
| 1224 | 1384 | $\nu_a$COO da carbonila |
| 1123 | 1113 | $\nu_s$COO da carbonila |
| 1091 | 1100 | $\nu_s$COO da carbonila |
| 904 | - | δOH |

Figura 80: Ampliação da região de 1800 $cm^{-1}$ a 800 $cm^{-1}$ destacando a principais alterações.



## 5.10.2 Espectroscopia de fotoluminescência

Figura 81: Espectro de fotoluminescência obtido para o complexo K[Gd(Hbpda)$_4$]




No espectro de fotoluminescência obtido para o complexo K[Gd(Hbpda)$_4$] Figura 81 por não haver emissão por parte do íon $Gd^{3+}$, toda a emissão é característica do ligante $H_2$bpda, a partir desse espectro então estimou-se a energia do nível triplete do ligante fazendo a deconvolução da curva obtida. Com a deconvolução encontrou-se 3 curvas sendo a de maior energia com o máximo em 24.430 $cm^{-1}$, acima portando do nível emissor $^5D_0$ (17.500 $cm^{-1}$) e do nível $^5D_1$ (19.000 $cm^{-1}$) principal receptor do íon $Eu^{3+}$ [66]. No diagrama da Figura 83, está representado a posição dos níveis energéticos do íon $Eu^{3+}$ e do ligante $H_2$bpda determinado a partir do complexo com gadolíneo.

Figura 82: Deconvolução da curva do espectro de emissão do complexo K[Gd(Hbpda)$_4$].

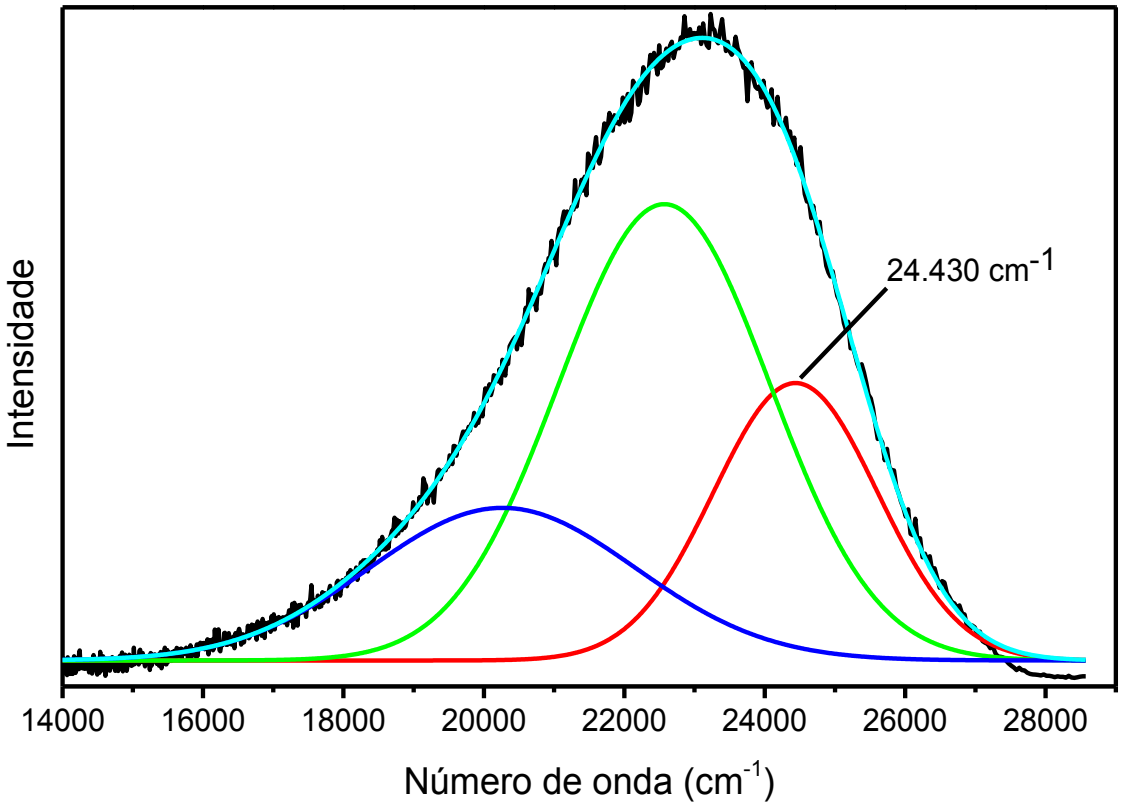
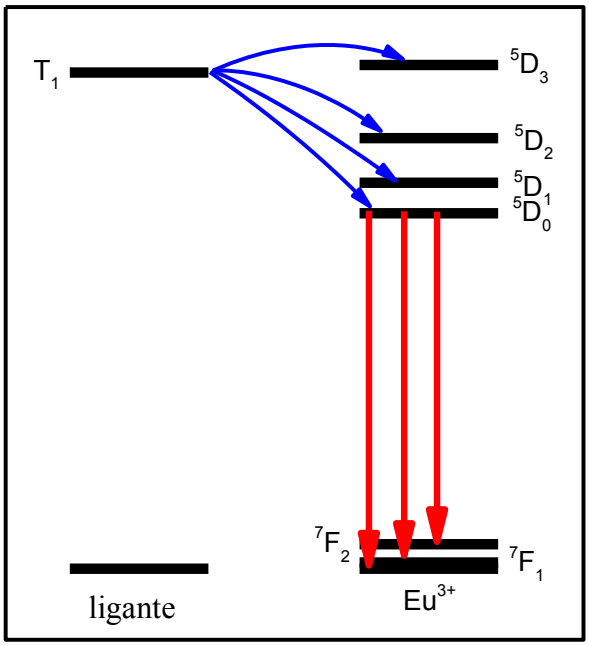
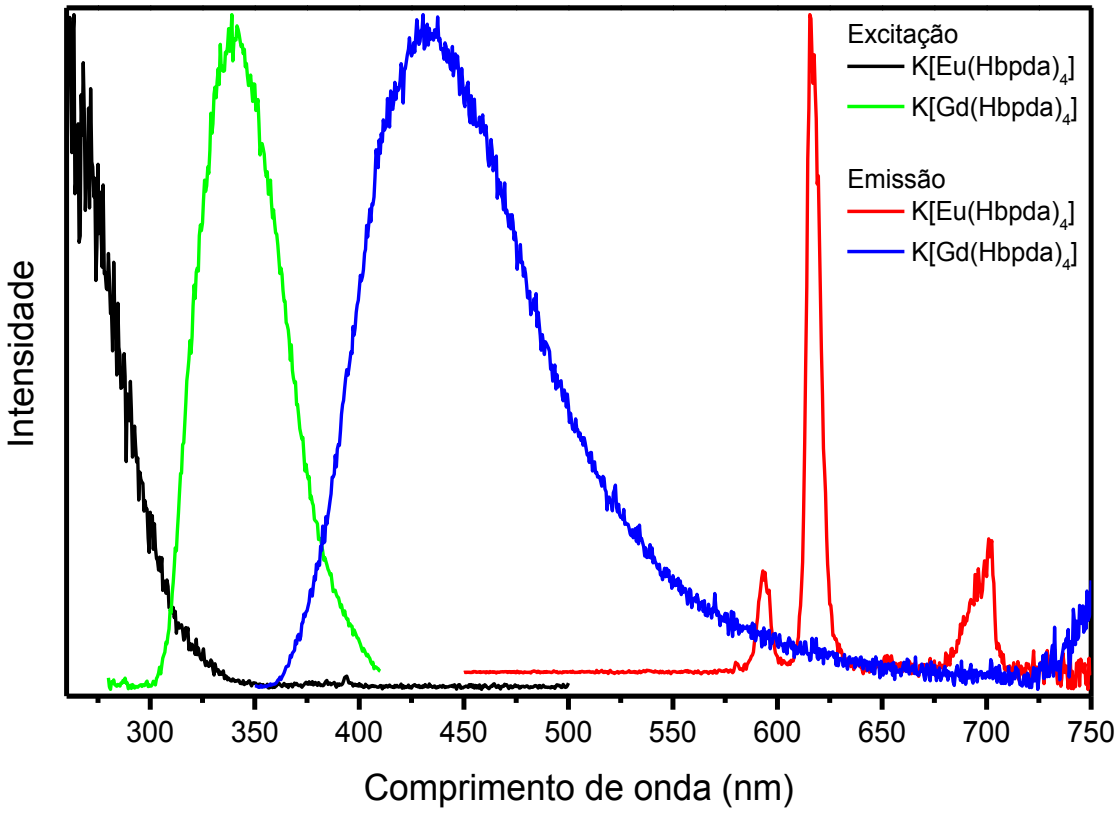



Figura 83: Diagrama representando os níveis energéticos do $Eu^{3+}$ e do ligante.




Na Figura 84, é mostrada a comparação entre os espectros de fotoluminescência dos complexos K[Eu(Hbpda)$_4$] e K[Gd(Hbpda)$_4$] , mostrando que no complexo K[Eu(Hbpda)$_4$] ocorre o efeito antena.

Figura 84: Comparação entre os espectros de fotoluminescência obtido para os complexos K[Eu(Hbpda)$_4$] e K[Gd(Hbpda)$_4$].




## 5.11 Caracterizações do {Gd[Ir(ppy)$_2$(μ-bpda)]$_3$}.

### 5.11.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Na Figura 85, são mostrados os espectros de absorção no infravermelho obtidos para o complexo {Gd[Ir(ppy)$_2$(μ-bpda)]$_3$} e o ligante $H_2$bpda e na Tabela 13 são mostradas as principais vibrações e atribuições.

Figura 85: Espectro de absorção no IV obtido para o ligante $H_2$bpda e para o complexo {Gd[Ir(ppy)$_2$(μ-bpda)]$_3$}.

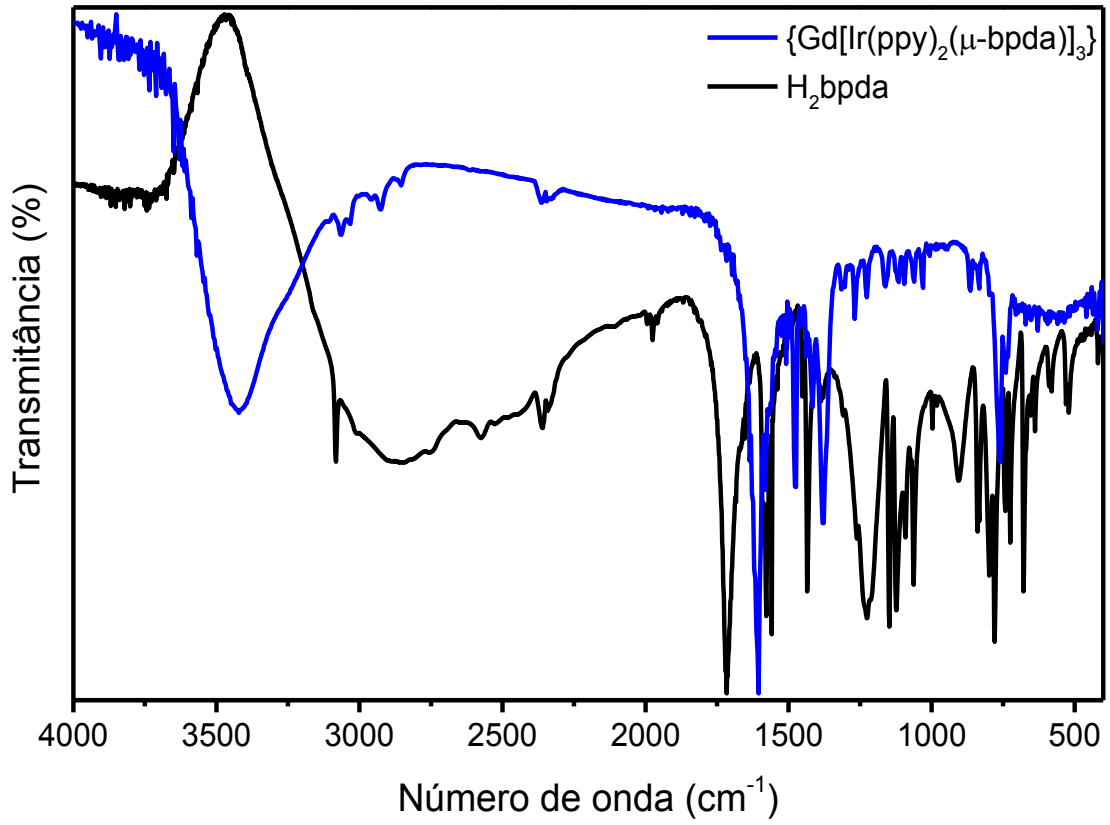



Tabela 13: Números de onda e atribuições para o ligante $H_2$bpda e para o complexo {Gd[Ir(ppy)$_2$(μ-bpda)]$_3$} [61,62]

| **Número de onda ($cm^{-1}$)** | | **Atribuições** |
|---|---|---|
| **$H_2$bpda** | **{Gd[Ir(ppy)$_2$(μ-bpda)]$_3$}** | |
| 1714 | - | νC=O da carbonila |
| 1579 | 1604 | νCC e νCN |
| 1436 | 1415 | νCC e νCN + δC-O |
| 1226 | 1227 | νCC e νCN |
| 905 | - | δOH |

Como pode ser observado na Figura 85 e Tabela 9, a mudança nas posições das bandas referentes às vibrações CC e CN e a mudança das bandas referentes ao grupo carbonila, indicam que houve a coordenação aos dois pontos possíveis de coordenação da molécula do ligante $H_2$bpda, tanto pelos átomos de N, coordenando-se ao $Ir^{3+}$, quanto pelo átomo de O dos grupos ácidos do ligante $H_2$bpda coordenando-se ao $Gd^{3+}$ (vide Figura 64).

### 5.11.2 Espectroscopia de fotoluminescência

No espectro de fotoluminescência obtido para o complexo {Gd[Ir(ppy)$_2$(μ-bpda)]$_3$},

Figura 86, por não haver emissão por parte do íon $Gd^{3+}$, toda a emissão é característica do ligante complexo, o $[Ir(ppy)_2(bpda)]^-$. A partir desse espectro então estimou-se a energia do nível triplete do ligante fazendo-se a deconvolução da curva obtida. Com a deconvolução encontrou-se 4 curvas sendo a de maior energia com máximo em 18.700 $cm^{-1}$, muito próximo do nível emissor $^5D_0$ do íon $Eu^{3+}$ 17.500 $cm^{-1}$ [66], mesmo ocorrendo o efeito antena no complexo de $Eu^{3+}$ também há retrotransferência desativando o nível emissor do íon $Eu^{3+}$, na Figura 88 é mostrado o diagrama representando os níveis energéticos do íon $Eu^{3+}$ e do ligante complexo .

Para esse complexo também foi gerada a estrutura de menor energia utilizando o *software* MOPAC2012 [38], que é apresentada na

Figura 89.

Figura 86: Espectros de fotoluminescência obtidos para o complexo {Gd[Ir(ppy)$_2$(μ-bpda)]$_3$}.

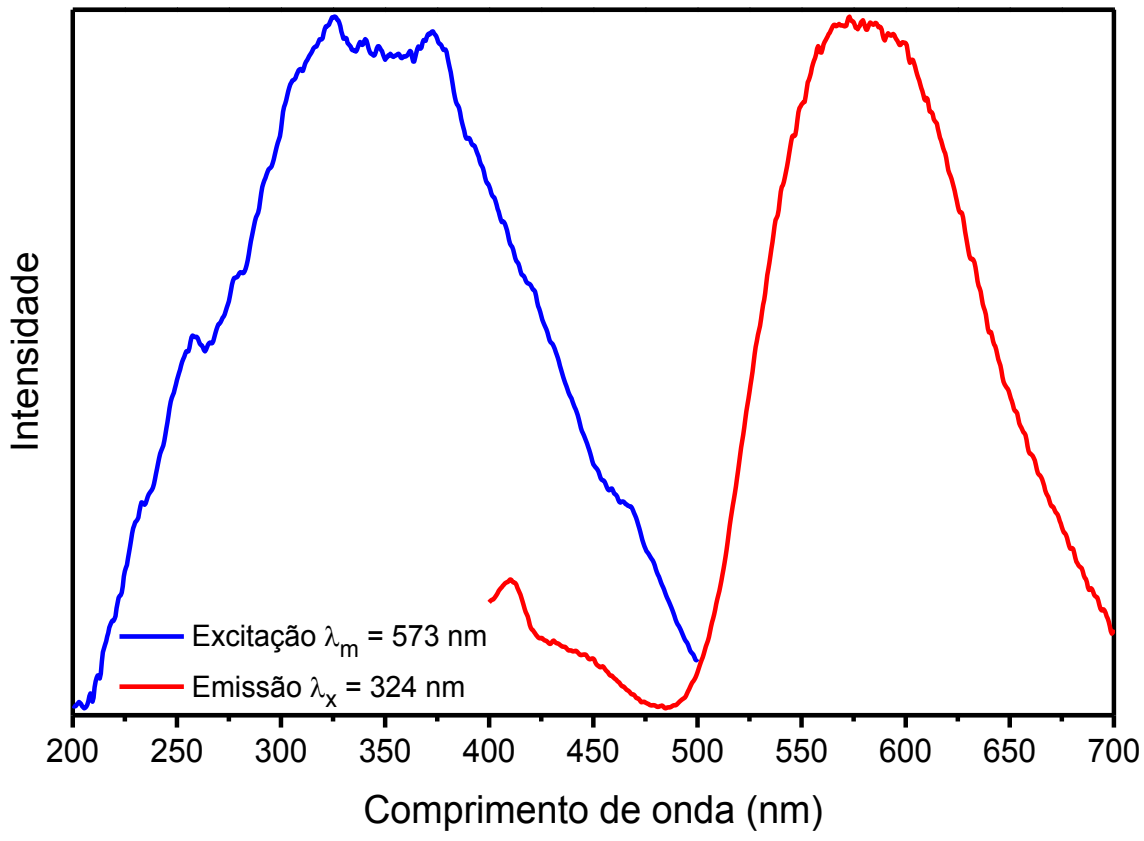


Figura 87: Deconvolução da curva do espectro de emissão do complexo {Gd[Ir(ppy)$_2$(μ-bpda)]$_3$}

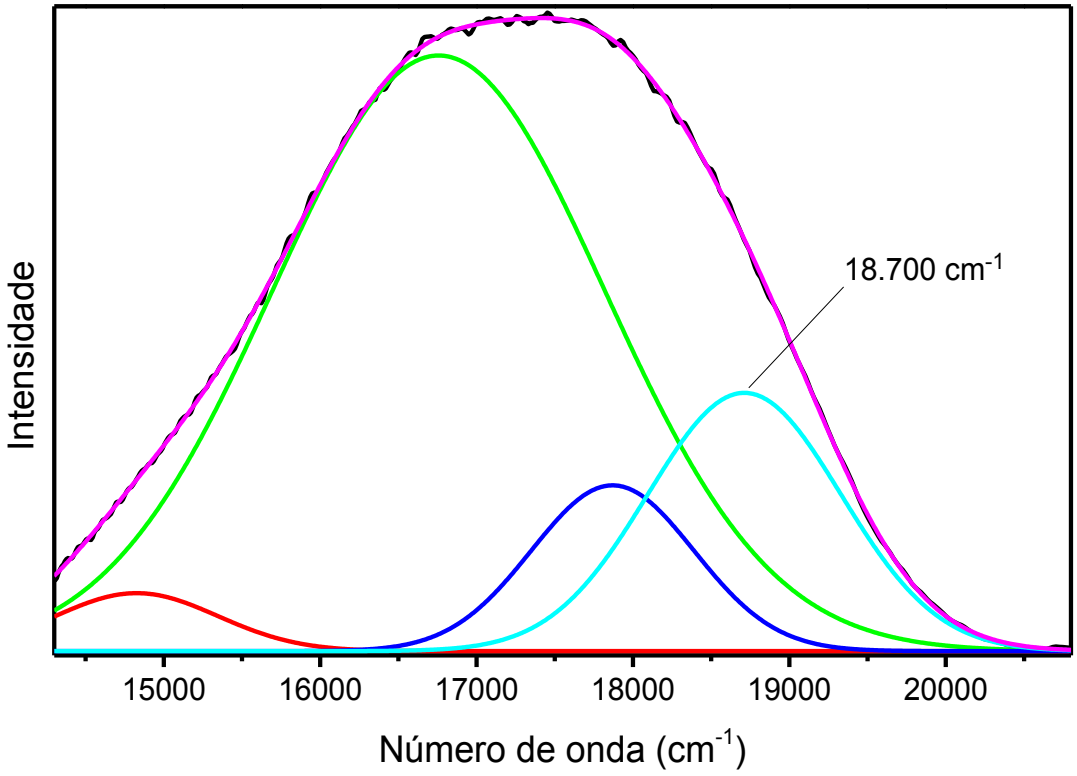


Figura 88: Diagrama representando os níveis de energia do íon $Eu^{3+}$ e do ligante complexo [66].

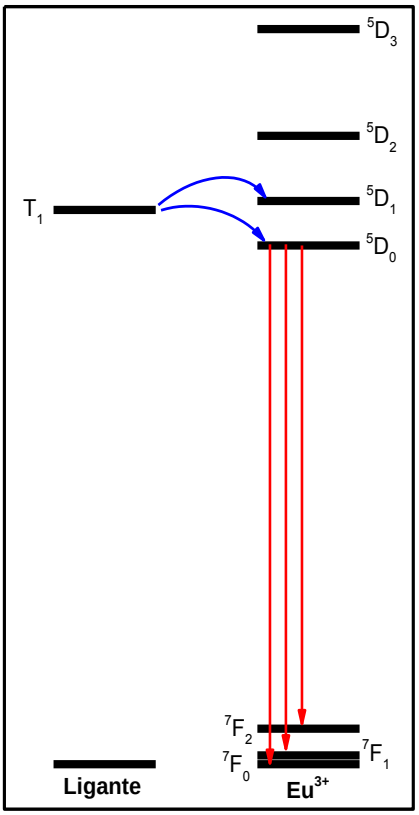
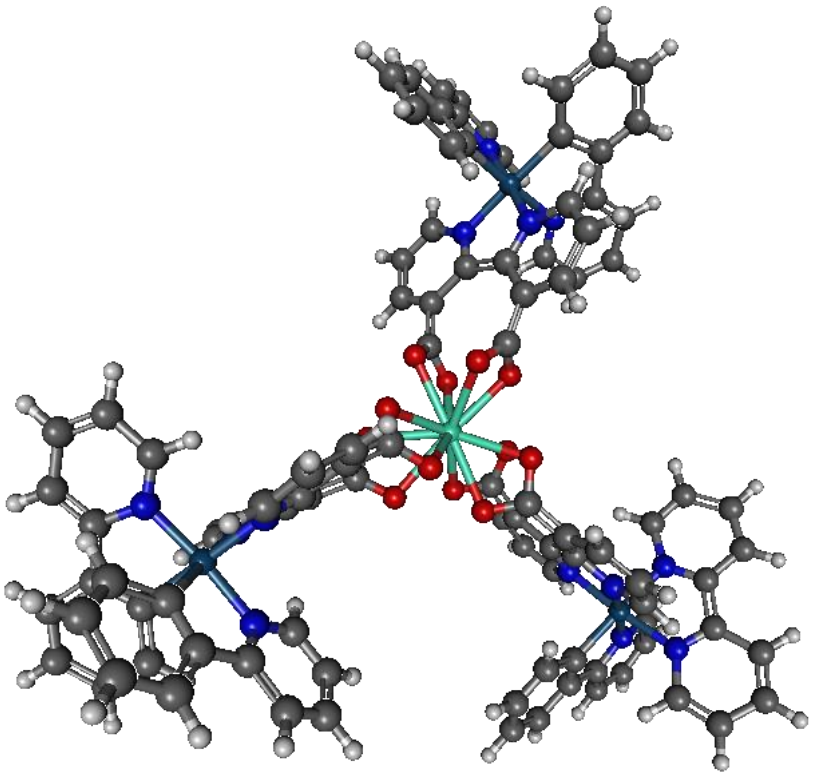



Figura 89: Geometria obtida para o complexo {Gd[Ir(ppy)$_2$(μ-bpda)]$_3$} usando o *software* MOPAC2012 [38]



## 5.12 Pureza de cor dos compostos obtidos

Na Tabela 14, são mostrados a pureza de cor, os comprimentos de onda dominantes calculados, comprimento de onda máximo de excitação e emissão para todos os compostos sintetizados.

Tabela 14: Pureza de cor e comprimento de onda dominante dos complexos sintetizados.

| Composto | Pureza de cor (%) | Comprimento de onda dominante (nm) | $\lambda_{máx}$ emissão | $\lambda_{máx}$ excitação |
|---|---|---|---|---|
| $[Ir(ppy)_2(acac)]$ | 75 | 536 | 520 | 267 |
| $[Ir(ppy)_2(Hbpda)]$ | ~100 | 596 | 610 | 258 |
| $[Eu(Hbpda)_3]$ | 36 | 610 | 613 | 268 |
| $K[Eu(Hbpda)_4]$ | 81 | 613 | 613 | 273 |
| $\{Eu[Ir(ppy)_2(\mu\text{-}bpda)]_3\}$ | ~100 | 595 | 612 | 432 |
| $\{Eu[Ir(bzq)_2(\mu\text{-}bpda)]_3\}$ | ~100 | 597 | 614 | 258 |

Como mostrado na Tabela 14, os compostos bimetálicos apresentam uma pureza de cor de aproximadamente 100 %. No caso de uma aplicação que necessite de radiação monocromática, seu uso seria apropriado, mas na construção de telas, onde são necessárias as cores primárias do padrão RBG (vermelho, azul e verde), ainda são necessários alguns ajustes para que se alcance uma cor que continue com tal pureza, porém mais próxima do vermelho pra que o complexo estudado tenha uma real aplicação.

# 6 CONCLUSÕES

Pela análise dos resultados obtidos no decorrer deste trabalho, verifica-se que é possível a reprodução dos complexos do íon $Ir^{3+}$, que servem de base para as sínteses posteriores do complexo heterotetrametálico com íon európio.

Os complexos de Eu, puderam ser usados como parâmetro de comparação de luminescência frente aos complexos bimetálicos. Também foram observados que as rotas sintéticas foram eficientes na obtenção dos produtos desejados.

E para os complexos bimetálicos que são o foco do trabalho, as rotas sintéticas utilizadas mostraram-se eficientes, pois foi possível através das caracterizações efetuadas mostrar que houve a formação de complexos contendo os dois centros metálicos, porém ainda se faz necessário mais estudos, principalmente para a escolha do ligante que atuará como ponte entre os centros metálicos, a fim de que se encontre um que apresente um estado excitado acima do nível emissor $^5D_0$ do $Eu^{3+}$ e que transfira energia de forma eficiente para o centro emissor para que se possa observar o efeito antena.

Todos os complexos analisados, apresentaram uma alta pureza de cor chegando a ~100 %, de pureza de cor, como no caso dos complexos bimetálicos.

# 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] ALLENDORF, M. D. et al. Luminescent metal-organic frameworks. **Chemical Society reviews**, v. 38, n. 5, p. 1330–52, doi:10.1039/b802352m, 2009.

[2] 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, doi:10.1016/j.ccr.2009.12.028, 2010.

[3] 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, doi:10.1016/j.ccr.2012.03.023, 2012.

[4] SA, G. De e MALTA, O. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. **Coordination Chemistry …**, v. 196, p. 165–195, 2000.

[5] BALDO, M. a. et al. Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence. **Applied Physics Letters**, v. 75, n. 1, p. 4, doi:10.1063/1.124258, 1999.

[6] TANG, C. W. e VANSLYKE, S. a. Organic electroluminescent diodes. **Applied Physics Letters**, v. 51, n. 12, p. 913, doi:10.1063/1.98799, 1987.

[7] VALORE, A. et al. Cyclometalated Ir(III) complexes with substituted 1,10-phenanthrolines: a new class of efficient cationic organometallic second-order NLO chromophores. **Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)**, v. 16, n. 16, p. 4814–25, doi:10.1002/chem.200902788, 2010.

[8] THOMPSON, M. E. et al. Organometallic Complexes for Optoelectronic Applications. 2007.

[9] SANDERSON, J. Color Purity of LEDs. **DeepSea Power & Light**, 2009.

[10] LAKOWICZ, J. **Principles of fluorescence spectroscopy**. [S.l: s.n.], 2009.

[11] SHRIVER, D. F. et al. **Química Inorgânica**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2008. p. 848

[12] KOLECHKO, D.;; KOLOKOLOV, F. e OFLIDI, A. Novel luminescent lanthanides complexes with 1, 10-phenanthroline-2, 9-dicarboxylic acid. **Doklady Chemistry**, v. 441, n. 6, p. 762–766, doi:10.1134/S0012500811120068, 2011.

[13] BÜNZLI, J.-C. G. e PIGUET, C. Taking advantage of luminescent lanthanide ions. **Chemical Society reviews**, v. 34, n. 12, p. 1048–77, doi:10.1039/b406082m, 2005.

[14] ELISEEVA, S. V e BÜNZLI, J.-C. G. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences. **Chemical Society reviews**, v. 39, n. 1, p. 189–227, doi:10.1039/b905604c, 2010.

[15] CUI, Y. et al. Luminescent functional metal-organic frameworks. **Chemical reviews**, v. 112, n. 2, p. 1126–62, doi:10.1021/cr200101d, 2012.

[16] HÄNNINEN, P. e HÄRMÄ, H. EDS**Lanthanide Luminescence: Photophysical, Analytical and Biological Aspects**. [S.l.]: Springer, 2011. p. 397

[17] MARTINS, T. e ISOLANI, P. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 111–117, 2005.

[18] MARTINS, R. F. **Estudos fotoluminescentes em compostos e filmes finos transparentes de íons lantanídico coordenados por um derivado carbazólico ou β-dicetonas**. Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP - [S.l.]. 2010.

[19] JENKINS, A. L. e MURRAY, G. M. Enhanced Luminescence of Lanthanides: Determination of Europium by Enhanced Luminescence. **Journal of Chemical Education**, v. 75, n. 2, p. 227, doi:10.1021/ed075p227, 1998.

[20] YAN, C. et al. Lanthanide homometallic and d-f heterometallic MOFs from the same tripodal ligand: structural comparison, one photon (OP) vs. two photon (TP) luminescence and selective guest adsorption behavior. **Journal of Materials …**, p. 9846–9852, doi:10.1039/c2jm00001f, 2012.

[21] ZHAO, J. et al. Triplet photosensitizers: from molecular design to applications. **Chemical Society Reviews**, p. 5323–5351, doi:10.1039/c3cs35531d, 2013.

[22] COURROL, L. e SAMAD, R. Applications of Europium Tetracycline Complex: A Review. **Current Pharmaceutical Analysis**, v. 4, n. 4, p. 238–248, doi:10.2174/157341208786306216, 2008.

[23] ADATI, R. D. **Complexos aniônicos contendo európio ou gadolínio e beta-dicetonas aplicados aos estudos foto e/ou eletroluminescentes de sólidos e filmes**. Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química - [S.l.]. 2010.

[24] COPPO, P. et al. White-Light Emission from an Assembly Comprising Luminescent Iridium and Europium Complexes. **Angewandte Chemie**, v. 117, n. 12, p. 1840–1844, doi:10.1002/ange.200461953, 2005.

[25] CHEN, F. et al. Highly Efficient Sensitized Red Emission from Europium ( III ) in Ir-Eu Bimetallic Complexes by $^{3}$MLCT Energy Transfer 2507. v. 47, n. 7, p. 2507–2513, 2008.

[26] JIANG, W. et al. The influence of triplet energy levels of bridging ligands on energy transfer processes in Ir(III)/Eu(III) dyads. **Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)**, v. 40, n. 43, p. 11410–8, doi:10.1039/c1dt10968e, 2011.

[27] CHEN, F. et al. Synthesis and photophysical properties of IrIII-LnIII (Ln = Nd, Yb, Er) bimetallic complexes containing bipyrimidines as bridging ligands. **Science in China Series B: Chemistry**, v. 52, n. 11, p. 1808–1813, doi:10.1007/s11426-009-0269-7, 2009.

[28] TART, N. M. et al. Iridium(III) luminophores as energy donors for sensitised emission from lanthanides in the visible and near-infrared regions. **Photochemical & photobiological sciences : Official journal of the European Photochemistry Association and the European Society for Photobiology**, v. 9, n. 7, p. 886–9, doi:10.1039/c0pp00011f, 2010.

[29] 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, doi:10.1039/c0dt01592j, 2011.

[30] NONOYAMA, M. Synthesis of a Few Derivatives of Cycloiridated 2-(2-Thienyl) pyridine. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, 1979.

[31] CHANDRASEKHAR, V. et al. Cyclometalated iridium(III) complexes containing hydroxide/chloride ligands: isolation of heterobridged dinuclear iridium(III) compounds containing μ-OH and μ-pyrazole ligands. **Inorganic chemistry**, v. 51, n. 20, p. 10536–47, doi:10.1021/ic300694m, 2012.

[32] CHARLES, R. G. Tetraacetylethane. **Organic Syntheses**, v. 4, 1963.

[33] EDKINS, R. M. et al. The synthesis and photophysics of tris-heteroleptic cyclometalated iridium complexes. **Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)**, v. 40, n. 38, p. 9672–8, doi:10.1039/c1dt10619h, 2011.

[34] PROKHOROV, A. M. et al. Phosphorescent mesomorphic dyads based on tetraacetylethane complexes of iridium(III). **Angewandte Chemie (International ed. in English)**, v. 51, n. 1, p. 95–8, doi:10.1002/anie.201105212, 2012.

[35] LEAVENS, B. B. H. et al. Photophysical and analyte sensing properties of cyclometalated Ir(III) complexes. **Journal of fluorescence**, v. 22, n. 1, p. 163–74, doi:10.1007/s10895-011-0943-y, 2012.

[36] JAMES, T. W. Synthesis and Fluorescence of Some Trivalent Lanthanide Complexes. 1964.

[37] BALAMURUGAN, a;; REDDY, M. L. P. e JAYAKANNAN, M. Single polymer photosensitizer for $Tb^{3+}$ and $Eu^{3+}$ ions: an approach for white light emission based on carboxylic-functionalized poly(m-phenylenevinylene)s. **The journal of physical chemistry. B**, v. 113, n. 43, p. 14128–38, doi:10.1021/jp9067312, 2009.

[38] STEWART, J. J. P. **MOPAC 2012**. . Colorado Springs: Stewart Computational Chemistry. Disponível em: <HTTP://openmopac.net>, 2012.

[39] NEESE, F. The ORCA program system. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, v. 2, n. 1, p. 73–78, doi:10.1002/wcms.81, 2012.

[40] KITAMURA, M.;; KUDO, D. e NARASAKA, K. Palladium (0)-catalyzed synthesis of pyridines from β-acetoxy-γ, δ-unsaturated ketone oximes. **Arkivoc**, v. 2006, n. iii, p. 148–162, 2006.

[41] KOBAYASHI, Y.;; WILLIAM, A. D. e MIZOJIRI, R. Scope and limitation of the nickel-catalyzed coupling reaction between lithium borates and mesylates. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 653, n. 1-2, p. 91–97, doi:10.1016/S0022-328X(02)01174-9, 2002.

[42] HOLDER, E. et al. Greenish-yellow-, yellow-, and orange-light-emitting iridium(III) polypyridyl complexes with poly(ε-caprolactone)-bipyridine macroligands. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 43, n. 13, p. 2765–2776, doi:10.1002/pola.20690, 2005.

[43] MARIN, V. et al. Mixed iridium(III) and ruthenium(II) polypyridyl complexes containing poly(?-caprolactone)-bipyridine macroligands. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 42, n. 17, p. 4153–4160, doi:10.1002/pola.20185, 2004.

[44] SOLOMONS, T. W. G. e FRYHLE, C. B. **Química Orgânica Vol.1**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1934.

[45] PAVIA, D. L. et al. **Introduction to Spectroscopy**. [S.l.]: Brooks/Cole, Cengage Learning, 2009.

[46] YADAV, L. D. S. **Organic Spectroscopy**. New Delhi: [s.n.], 2005.

[47] NAZEERUDDIN, M. K. et al. Highly phosphorescence iridium complexes and their application in organic light-emitting devices. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 29, p. 8790–7, doi:10.1021/ja021413y, 2003.

[48] BALASHEV, K. P.;; PUZYK, M. V. e IVANOVA, E. V. Optical and electrochemical properties of cyclometallated Rh(III) and Pd(II) complexes based on phenyl-substituted pyrazole, pyridine, and pyrimidine with ethylenediamine, 2,2′-bipyridine, and 1,10-phenanthroline. **Russian Journal of General Chemistry**, v. 81, n. 7, p. 1547–1554, doi:10.1134/S1070363211070231, 2011.

[49] PARK, G. Y. et al. New Heteroleptic Tris-Cyclometalated Iridium(III) Complexes Containing Difluorophenylpyridine and Phenylpyridine. **Journal of the Korean Physical Society**, v. 50, n. 6, p. 1729, doi:10.3938/jkps.50.1729, 2007.

[50] BANFI, D. e PATINY, L. **Resurrecting and Processing NMR Spectra On-line**. Disponível em: <www.nmrdb.org>.

[51] NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY. **SDBS Compounds and Spectral Search**. Disponível em: <http://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi>.

[52] MATTIODA, a. L. et al. Infrared Spectroscopy of Matrix-Isolated Polycyclic Aromatic Compounds and Their Ions. 6. Polycyclic Aromatic Nitrogen Heterocycles. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 107, n. 10, p. 1486–1498, doi:10.1021/jp021938c, 2003.

[53] TAYYARI, S. F. e MILANI-NEJAD, F. Vibrational assignment of acetylacetone. **Spectrochimica acta Part A Molecular and biomolecular spectroscopy**, v. 56, p. 2679–2691, 2000.

[54] ADACHI, C. et al. Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light-emitting device. **Journal of Applied Physics**, v. 90, n. 10, p. 5048, doi:10.1063/1.1409582, 2001.

[55] LAMANSKY, S. et al. Highly phosphorescent bis-cyclometalated iridium complexes: synthesis, photophysical characterization, and use in organic light emitting diodes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 123, n. 18, p. 4304–12, 2001.

[56] LIU, Z. et al. Photophysical properties of heteroleptic iridium complexes containing carbazole-functionalized beta-diketonates. **Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry**, v. 9, n. 4, p. 634–40, doi:10.1002/cphc.200700648, 2008.

[57] TAYYARI, S. F. et al. Structure and vibrational assignment of 3,4-diacetyl-2,5-hexanedione. A density functional theoretical study. **Journal of Molecular Structure**, v. 827, n. 1-3, p. 176–187, doi:10.1016/j.molstruc.2006.05.028, 2007.

[58] RAISSI, H. et al. Intramolecular hydrogen bond, molecular structure and vibrational assignment of tetra-acetylethane. A density functional study. **Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy**, v. 65, n. 3-4, p. 605–15, doi:10.1016/j.saa.2005.12.018, 2006.

[59] WANG, H. et al. $Ir(ppy)_3$ phosphorescent microrods and nanowires: promising micro-phosphors. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, n. 1, p. 89, doi:10.1039/b814007c, 2009.

[60] ASADA, T. et al. Theoretical study on the absorption spectra of fac-$Ir(ppy)_3$ in the amorphous phase of organic electro-luminescent devices. **Research on Chemical Intermediates**, v. 35, n. 8-9, p. 851–863, doi:10.1007/s11164-009-0079-8, 2009.

[61] COLTHUP, N. B.;; DALY, L. H. e WIBERLEY, S. E. **Introduction to infrared and Raman spectroscopy**. 3. ed. [S.l.]: Elsevier, 1990. p. 547

[62] ABDURRAHMAN, S. An Atropisomeric Chiral 2, 2-bipyridyl-3, 3-dicarboxylic Acid and Corresponding Platinum (II) Complex. **Turk J Chem**, 2004.

[63] SANTA-CRUZ, P. A. e TELES, F. S. **Spectra Lux Software**. . [S.l.]: Ponto Quântico Nanodispositivos, 2003.

[64] DEACON, G. e PHILLIPS, R. Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 33, p. 227–250, 1980.

[65] ALLOUCHE, A.-R. Gabedit—A graphical user interface for computational chemistry softwares. **Journal of Computational Chemistry**, v. 32, n. 1, p. 174–182, 2011.

[66] SHI, M. et al. Tuning the triplet energy levels of pyrazolone ligands to match the $^5D_0$ level of europium(III). **Inorganic chemistry**, v. 44, n. 24, p. 8929–36, doi:10.1021/ic050844p, 2005.