



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

**Felipe da Silva Manrique Canisares**

**“Complexos heterolépticos e heterobimetalicos de Eu(III) e Ir(III)  
utilizando ligantes ácidos carboxílicos e bases de Schiff.”**

**São José do Rio Preto**

**2019**

**Felipe da Silva Manrique Canisares**

**“Complexos heterolépticos e heterobimetálicos de Eu(III) e Ir(III)  
utilizando ligantes ácidos carboxílicos e bases de Schiff.”**

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, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Financiadora: CAPES

Orientador: Prof. Dr. Sergio Antonio Marques de Lima.

**São José do Rio Preto**

**2019**

C223c Canisares, Felipe da Silva Manrique  
Complexos heterolépticos e heterobimetálicos de Eu(III) e Ir(III) utilizando ligantes ácidos carboxílicos e bases de Schiff / Felipe da Silva Manrique Canisares. -- São José do Rio Preto, 2019  
189 f. : il., tabs.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto

Orientador: Sergio Antonio Marques de Lima

1. Química Inorgânica. 2. Európio. 3. Ácidos carboxílicos. 4. Bases de Schiff. 5. Terras raras. I. Título.

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

Essa ficha não pode ser modificada.

## **Felipe da Silva Manrique Canisares**

### **“Complexos heterolépticos e heterobimetálicos de Eu(III) e Ir(III) utilizando ligantes ácidos carboxílicos e bases de Schiff.”**

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, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Financiadora: CAPES

#### **Comissão Examinadora**

**Prof. Dr. Sergio Antonio Marques de Lima**

**UNESP – Câmpus de Presidente Prudente (Orientador)**

**Prof(a). Dr(a). Andrea Simone Stucchi de Camargo Alvarez Bernardez**

**USP - Universidade de São Paulo Câmpus de São Carlos**

**Prof(a). Dr(a). Clarissa de Almeida Olivati**

**UNESP – Câmpus de Presidente Prudente**

**Presidente Prudente**

**28 de Fevereiro 2019**

## AGRADECIMENTOS

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

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

Agradeço a minha família, minha Mãe, meu Pai, meu irmão e minha irmã pelo apoio e suporte durante todos os anos de estudo, pois sei que posso contar sempre.

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

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

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

A Profa. Dra. Andrea Simone Stucchi de Camargo Alvarez Bernardez do IFSC-USP e ao Profa. Dra. Clarissa de Almeida Olivati da FCT-UNESP pela participação na banca de Defesa.

A Profa. Dra. Beatriz Eleutério Góti da FCT-UNESP e ao Dr. Jorge Henrique S. M. Monteiro da University of Nevada pela participação e contribuição no exame de qualificação. Aos meus amigos do LLuMeS, André, Alessandra, Nagyla, Rebeca, João, Alessandro, Luis, Bárbara, Rodolpho e Renan por todos os bons momentos e por toda ajuda no laboratório. Agradecimento em especial para o Edy que durante todo o meu período de iniciação científica teve paciência para me coorientar. Ao Airton que durante os primeiros anos da faculdade me ajudou a estudar para provas e a tirar dúvidas de pesquisa. À Camila pela grande ajuda e no sofrimento com as caracterizações dos complexos. Aos ICs Vytor, Bianca e Bruno pela grande ajuda nos processos de síntese e purificação dos ligantes e complexos.

Agradeço imensamente à minha família “prudentina”, à Shirley, Tamy e Andressa pelos dias de distração, muito barulho, música e aulas de culinária.

Ao entropia, melhor grupo e time de vôlei de todos os tempos, à Miriam, Midori, Matheus, Andressa, João e Alessandro.

Aos amigos da turma X do curso de Química da FCT-UNESP que estive junto diariamente por 5 anos, Thais, Bruno, João, Alessandro, Nathalia, Matheus, Miriam, Laís, Aline Santos, Ricardo, Bia e Andressa.

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

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

A Profa. Dra. Andrea Simone Stucchi de Camargo Alvarez Bernardez do IFSC-USP, e aos Pós-doc Kássio e Malti, pelas medidas de Espectroscopia de Fotoluminescência e tempo de vida.

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

A todos os professores que me deram suporte para chegar até aqui, desde o ensino primário até às disciplinas da Pós-graduação.

A todos integrantes do Grupo PET Química e Física coordenado pela Profa. Dra. Beatriz Eleutério Góí durante o período em que trabalho junto ao grupo.

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

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

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001, à qual agradeço.

**Hey Jude, don't make it bad**

**Take a sad song and make it better...**

**Lennon, J., McCartney, P. (1968)**

## RESUMO

Neste trabalho a sensibilização do íon Eu(III) por complexos de Ir(III) foi testada através da formação de complexos heterobimetálicos Ir(III)-Eu(III) utilizando-se diferentes ligantes em ponte com coordenação ao irídio do tipo N<sup>^</sup>N e C<sup>^</sup>N e ao európio do tipo O<sup>^</sup>O e N<sup>^</sup>O. Assim, foi proposta uma metodologia adaptada para síntese de complexos heteroléticos de Ir(III) utilizando ligante com sitio coordenante do tipo N<sup>^</sup>N. A formação dos complexos de interesse foi comprovada com as seguintes fórmulas: [Ir(ppz)<sub>2</sub>(bpdc)] e [Ir(ppz)<sub>2</sub>(bqdc)], tornando o método de síntese viável, uma vez que reduz custo e tempo de síntese quando comparado aos métodos clássicos encontrados na literatura. Após a síntese dos complexos heteroléticos de Ir(III), foram sintetizados os complexos heterobimetálicos [(Cl)<sub>4</sub>Eu<sub>2</sub>(μ-bpdc)Ir(ppz)<sub>2</sub>] e [(Cl)<sub>4</sub>Eu<sub>2</sub>(μ-bqdc)Ir(ppz)<sub>2</sub>], com coordenação O<sup>^</sup>O ao Eu(III). No primeiro houve transferência parcial de energia ao íon Eu(III) e o segundo não apresentou emissão deste íon. Após a comparação dos espectros de emissão entre os complexos heteroléticos de Ir(III) e heterobimetálicos de Ir(III)-Eu(III) ficou claro que a coordenação de um segundo íon metálico com alto valor de acoplamento spin-orbital atua na diminuição do estado tripleto híbrido formado, dificultando o processo de transferência de energia. Os complexos monocentrados de Eu(III) com os ligantes bpdc e bqdc foram sintetizados e tiveram suas estruturas determinadas. O complexo [Eu(bpdc)<sub>1,5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>]·4H<sub>2</sub>O apresentou alta solubilidade em água e foi estabilizado em filme de látex, apresentando aumento de 371% da eficiência quântica de emissão. Também foram sintetizados e caracterizados dois ligantes bases de Schiff (N<sup>^</sup>O), S1 e S2, sendo S2 inédito na literatura. Estes ligantes foram sintetizados como estratégia para aumentar a energia do nível emissor nos complexos heteroléticos de Ir(III), uma vez que apresentam sítios ciclometalantes, C<sup>^</sup>N e ajudam a diminuir a distância entre orbitais <sup>1</sup>MLCT e <sup>3</sup>LC, que está diretamente relacionado com a energia do nível tripleto emissor; quanto menor a diferença, maior a energia do estado tripleto gerado. Os complexos heteroléticos de Ir(III) apresentaram luminescência na região do laranja/vermelho devido a uma provável coordenação pelo sítio C<sup>^</sup>N, fato este que tornou improvável a sensibilização do íon Eu(III), desta forma os complexos heterobimetálicos utilizando as bases de Schiff não foram sintetizados. Finalmente, um novo ligante ácido carboxílico, Fmpc (O<sup>^</sup>O) foi preparado, ácidos carboxílicos são conhecidos por apresentarem energias dos estados tripleto mais altos que bases de Schiff, desta forma possibilitam a formação de complexos emissores em comprimentos de onda menores. Desta forma foi obtido o complexo [Eu(μ-Fmpc)Ir(ppz)<sub>2</sub>] que ao comparar suas propriedades luminescentes ao

complexo monocentrado de európio(III), o Na[Eu(Fmpc)<sub>4</sub>], mostrou aumento do tempo de vida do estado excitado <sup>5</sup>D<sub>0</sub>, assim como maior eficiência quântica de emissão, demonstrando que complexos de metais de transição podem servir como sensibilizadores para o íon Eu(III).

**Palavras-chave:** Terras raras, efeito antena, európio, complexos, OLEDs

## Abstract

In this work the sensitization of Eu(III) by Ir(III) complexes were tested through the formation of heterobimetallic Ir(III)-Eu(III) complexes with different bridge-ligands of the type N<sup>^</sup>N and C<sup>^</sup>N that coordinates to Ir(III), and O<sup>^</sup>O and N<sup>^</sup>O that coordinates to Eu(III). In this way, an adapted methodology for the synthesis of Ir(III) heteroleptic complexes using N<sup>^</sup>N ligands was proposed. The complexes formulae were confirmed as [Ir(ppz)<sub>2</sub>(bpdc)] and [Ir(ppz)<sub>2</sub>(bqdc)], what makes of this method a good alternative, since it reduces cost and time of synthesis when compared to classical methods reported in the literature. After the synthesis of the heteroleptic Ir(III) complexes, the heterobimetallic complexes [(Cl)<sub>4</sub>Eu<sub>2</sub>(μ-bpdc)Ir(ppz)<sub>2</sub>] and [(Cl)<sub>4</sub>Eu<sub>2</sub>(μ-bqdc)Ir(ppz)<sub>2</sub>] were synthesized, with the O<sup>^</sup>O coordination to the Eu(III). The first exhibited a partial energy transfer to Eu(III) while no emission from Eu(III) was observed for the second. It was clear afterwards that the coordination to a second metal ion with high spin-orbital coupling decreases the energy of the hybrid triplet state in the heterobimetallic complexes of Ir(III)-Eu(III), hindering the process of energy transfer. Eu(III) monocenteralized complexes with bpdc and bqdc ligands were synthesized and characterized, which presented MOFs structures. The [Eu(bpdc)<sub>1,5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>]·4H<sub>2</sub>O complex showed unusually high solubility in water and it was stabilized in latex film, increasing the quantum emission efficiency by 371%. Two Schiff bases ligands (N<sup>^</sup>O), S1 and S2, were also synthesized and characterized; S2 being unprecedented in the literature. These ligands were synthesized as a strategy to increase the energy of the emitter level in the Ir(III) heteroleptic complexes, since they have cyclometalating sites, C<sup>^</sup>N, resulting in a decrease of the energy distance between <sup>1</sup>MLCT and <sup>3</sup>LC orbitals, which is directly related with the energy of the triplet emitter level; the smaller the energy difference, the greater the energy of the triplet state. The Ir(III) heteroleptic complexes presented luminescence in the orange/red region probably due to the coordination through the C<sup>^</sup>N, what made it unlikely to sensitize the Eu(III) ion, so the heterobimetallic complexes using the Schiff bases were not synthesized. Finally, a new carboxylic acid ligands, Fmpc (O<sup>^</sup>O) was synthesized, carboxylic acids are known to have higher triplet states energies than Schiff's bases, thus enabling the formation of emitting complexes at lower wavelengths. So, the [Eu(μ-Fmpc)Ir(ppz)<sub>2</sub>] complex was obtained. By comparing the luminescent properties of the monocenteralized Eu(III) complex, Na[Eu(Fmpc)<sub>4</sub>], with the heterobimetallic one, the second showed an increase in the lifetime of <sup>5</sup>D<sub>0</sub>, as well as a greater quantum emission efficiency.

**Keywords:** Rare earths, antenna effect, europium, complex, OLEDs

## Lista de Figuras

|   |    |
|---|----|
| Figura 1: Tabela Periódica com os elementos Terras-raras em destaque.....   | 27 |
| Figura 2: Representação gráfica da distribuição radial de probabilidade das funções de ondas hidrogenóides dos orbitais 4f, 5d e 5s do cério(III) <sup>13</sup> .....   | 28 |
| Figura 3: Espectros de emissão de alguns lantanídeos na região do visível e do infravermelho próximo.....   | 29 |
| Figura 4: Representação dos orbitais atômicos <i>f</i> e determinação da paridade segundo a operação de simetria inversão.....  | 30 |
| Figura 5: Diagrama simplificado de Jablonski mostrando o efeito antena em íons lantanídeos. CIS (Cruzamento Intersistemas), S para nível singleto, T para nível tripleto, os subscritos 0 para fundamental e 1 para o primeiro nível excitado. ....   | 35 |
| Figura 6: Diagrama parcial com os níveis de energia de alguns íons trivalentes de alguns íon lantanídeos em matriz de LaF <sub>3</sub> . ....   | 36 |
| Figura 7: Representação da somatória dos spins para determinação da multiplicidade de spin. ....  | 37 |
| Figura 8: Esquema simplificado de um dispositivo conversor de luz do tipo OLED. ....  | 38 |
| Figura 9: Representação simplificada do efeito antena nos complexos contendo Ir(III) e Eu(III). TCML (Transferência de carga metal-ligante), CL (transição centrada no ligante), 1 para os estados singletos e 3 para os estados tripletos. ΔE é a diferença energética entre os estados <sup>3</sup> CL e <sup>3</sup> TCML. <sup>3</sup> CL- <sup>1,3</sup> TCML é o estado híbrido formado devido ao alto acoplamento spin-órbita do íon Ir(III). ....                       | 40 |
| Figura 10: a) Estrutura do complexo bimetálico utilizando como ligante em ponte o 2-(5-fenil-4H-[1, 2,4]triazol-3-il)-piridina; b) Espectros de emissão dos complexos precursores e o complexo de irídio e európio. <sup>45</sup> .....   | 43 |
| Figura 11: a) Estruturas do complexo [(dfppy) <sub>2</sub> Ir(μ-phen5f)] <sub>3</sub> EuCl]Cl <sub>2</sub> ; b) Espectros do complexo, sendo que Linha preta: espectro de absorção no ultravioleta-visível; Linha violeta: Espectro de excitação do complexo em solução etanólica 1x10 <sup>-5</sup> mol/L; Linha Azul: Espectro de excitação do complexo em solução etanólica 1x10 <sup>-3</sup> mol/L e; Linha vermelha: Espectro de emissão do complexo. <sup>46</sup> ..... | 44 |
| Figura 12: Linha preta: Espectro de excitação do complexo [Eu(TFACa) <sub>3</sub> ].2H <sub>2</sub> O. Linha verde: Espectro de excitação do complexo [Eu(phen5f) <sub>3</sub> ].4H <sub>2</sub> O. Linha Azul: Espectro de excitação do complexo [(dfppy) <sub>2</sub> Ir(μphen5f)Eu(TFACa) <sub>3</sub> ]. Linha vermelha: Espectro de emissão do complexo [(dfppy) <sub>2</sub> Ir(μphen5f)Eu(TFACa) <sub>3</sub> ]. <sup>46</sup> .....                                     | 45 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 13: (a) Estrutura do complexo $[(pdt)_2Ir(\mu\text{-phen5f})YbCl_2(CH_3CH_2OH)_2(H_2O)]Cl$ . (b) Espectro de emissão do complexo $[(pdt)_2Ir(\mu\text{-phen5f})YbCl_2(CH_3CH_2OH)_2(H_2O)]Cl$ . <sup>47</sup> .....   | 46 |
| Figura 14 (a) Estrutura do complexo $[\{(dfppy)_2Ir(l\text{-pmc})\}_3EuCl_2]$ (b) Espectros de Emissão dos complexos $[\{(dfppy)_2Ir(l\text{-pmc})\}_3]$ (linha preta) e $[\{(dfppy)_2Ir(l\text{-pmc})\}_3EuCl_2]$ (linha vermelha). <sup>48</sup> .....                       | 47 |
| Figura 15: (a) Estrutura do complexo $[\{(ppy)_2Ir(l\text{-pmc})\}_3EuCl_2]$ .(b) Espectros de emissão dos complexos $[\{(dfppy)_2Ir(l\text{-pmc})\}_3EuCl_2]$ e $[\{(ppy)_2Ir(l\text{-pmc})\}_3EuCl_2]$ . <sup>48</sup> .....   | 47 |
| Figura 16: (a) Estrutura do complexo bimetálico com um ligante com grupos fenilpirazol separados por um grupo fenil usado como ponte entre os metais e difluorofenilpiridina coordenado ao irídio. (b) Espectro de emissão do complexo bimetálico formado. <sup>49</sup> ..... | 48 |
| Figura 17: (a) Estrutura do complexo bimetálico com um ligante com grupos fenilpirazol separados por um grupo fenil usado como ponte entre os metais e fenilpiridina coordenado ao irídio. (b) Espectros de emissão do complexo bimetálico formado. <sup>49</sup> .....        | 49 |
| Figura 18: a) Geometria obtida para o complexo $[Eu\{Ir(ppy)_2(\mu\text{-bpda})\}_3]$ usando o software MOPAC2012, b) Representação da estrutura do complexo $[Eu\{Ir(bzq)_2(\mu\text{-bpda})\}_3]$ obtida utilizando o software MOPAC2012. ....                               | 50 |
| Figura 19: Esquema das sínteses dos complexos heteroléticos de irídio (III) com os ligantes N^N.....   | 70 |
| Figura 20: Esquema das sínteses dos complexos heterobimetálicos de irídio (III) e európio (III) com os ligantes N^N.....   | 71 |
| Figura 21: Esquema do processo de obtenção dos filmes de látex.....  | 72 |
| Figura 22: Filmes de PMMA sob luz branca e sob radiação UV com os complexos heteroléticos, 1- $[Ir(ppz)_2(bqdc)]$ , 2- $[Ir(ppz)_2(bpdc)]$ , 3-branco e o complexo heterobimetálico $[\{(Cl)_2Eu\}_2(\mu\text{-bpdc})Ir(ppz)_2]$ em 4. ....                                    | 73 |
| Figura 23: Espectro vibracional na região do IV dos complexos com o ligante bpdc e o ligante livre.....  | 74 |
| Figura 24: Espectro vibracional na região do infravermelho dos complexos com o ligante bqdc e o ligante livre. ....  | 75 |
| Figura 25: Espectro de absorção no ultravioleta-visível dos complexos com o ligante bpdc e bqdc e dos ligantes livre. ....   | 76 |
| Figura 26: Termograma obtido dos complexos; a) complexos com o ligante bpdc e b) complexos com o ligante bqdc. ....  | 77 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 27: a) Espectros de emissão e excitação dos complexos [Eu(bpdc) <sub>1,5</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> ]·4H <sub>2</sub> O e [Eu(bqdc) <sub>1,5</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> ]; b) decaimento exponencial da transição 0-2 nos complexos de európio(III).  | 79 |
| Figura 28: a) Espectro de excitação do complexo [Eu(bpdc) <sub>1,5</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> ]·4H <sub>2</sub> O em água com fenda de emissão e excitação de 2,5 e λ <sub>em</sub> em 616 nm e espectro de emissão com fenda de emissão e excitação em 2,5 nm e λ <sub>ex</sub> 293 nm; b) decaimento exponencial e ajuste monoexponencial da transição <sup>5</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>2</sub> com fenda de emissão e excitação em 2,5 nm e λ <sub>ex</sub> 293 nm. | 81 |
| Figura 29: Estruturas otimizadas a partir do modelo sparkle AM1 e distâncias interatômicas entre os átomos ligantes e o íon európio para ambos os complexos.   | 83 |
| Figura 30: Diagrama de energia obtido para o complexo [Eu(bpdc) <sub>1,5</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> ]·4H <sub>2</sub> O utilizando o modelo sparkle/AM1.  | 84 |
| Figura 31: Diagrama de energia obtido para o complexo [Eu(bqdc) <sub>1,5</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> ] utilizando o modelo sparkle/AM1.  | 85 |
| Figura 32: a) DSC e b) TG do filme de látex puro.  | 86 |
| Figura 33: DSC e TG do látex dopado (10 mg) com o complexo de európio.   | 87 |
| Figura 34: a) MEV do filme de látex puro. b) MEV do filme dopado com 8 mg de complexo. c) EDX obtido para o filme com o complexo de Eu(III).   | 87 |
| Figura 35: a) Espectros de emissão obtidos para os filmes sintetizados. b) diagrama de cor obtido para os filmes.  | 89 |
| Figura 36: a) Espectros vibracionais no IV do dímero precursor, [(ppz) <sub>2</sub> Ir(μ-Cl) <sub>2</sub> Ir(ppz) <sub>2</sub> ], do complexo [Ir(ppz) <sub>2</sub> (bpda)] e do ligante bpda. b) ampliação da região entre 1800-400 cm <sup>-1</sup> .  | 90 |
| Figura 37: a) Espectros vibracionais no IV do dímero precursor, [(ppz) <sub>2</sub> Ir(μ-Cl) <sub>2</sub> Ir(ppz) <sub>2</sub> ], do complexo [Ir(ppz) <sub>2</sub> (bqda)] e do ligante bqda. b) ampliação da região entre 2500-475 cm <sup>-1</sup> .  | 91 |
| Figura 38: a) Espectros de absorção no UV-vis do [(ppz) <sub>2</sub> Ir(μ-Cl) <sub>2</sub> Ir(ppz) <sub>2</sub> ], do complexo [Ir(ppz) <sub>2</sub> (bpdc)] e do ligante bpdc; b) Espectros de absorção no UV-vis do [(ppz) <sub>2</sub> Ir(μ-Cl) <sub>2</sub> Ir(ppz) <sub>2</sub> ], do complexo [Ir(ppz) <sub>2</sub> (bqdc)] e do ligante bqdc.   | 92 |
| Figura 39: Espectro de massas obtido para o complexo [Ir(ppz) <sub>2</sub> (bpdc)] através de análise MALDI-TOF.   | 93 |
| Figura 40: Espectro de massas obtido para o complexo [Ir(ppz) <sub>2</sub> (bqdc)] através de análise MALDI-TOF.   | 94 |
| Figura 41: Espectro de <sup>1</sup> H-RMN para o complexo [Ir(ppz) <sub>2</sub> (bpdc)].   | 95 |
| Figura 42: Espectro de <sup>1</sup> H-RMN para o complexo [Ir(ppz) <sub>2</sub> (bqdc)].   | 96 |

|  |     |
|--|-----|
| Figura 43: Espectros de excitação e emissão dos complexos $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpdc})]$ e $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bqdc})]$ , com fenda de excitação em 1,50 nm e fenda de emissão em 1,50 nm, com filtro de 350 nm. ....  | 97  |
| Figura 44: a) Espectros de emissão do complexo $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpdc})]$ à 298 K (vermelho) em solução de etanol, imobilizado em PMMA (amarelo) e à 77 K (verde) em etanol; b) Espectros de emissão do complexo $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bqdc})]$ à 298 K (vinho) em solução de etanol, imobilizado em PMMA (vermelho) e à 77 K (laranja) em etanol.....   | 97  |
| Figura 45: Efeito da rigidez na banda de transferência de carga metal-ligante em complexo de Ir(III). Adaptado da Referência [38].....   | 99  |
| Figura 46: Diagrama de cor indicando a cor observada para as medidas de emissão a 298 K, em filme de PMMA e a 77 K do complexo $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpdc})]$ , e as coordenadas de cor destes pontos, comprimento de onda dominante ( $\lambda_{\text{dom}}$ ) e pureza de cor. ....  | 100 |
| Figura 47: Diagrama de cor indicando a cor observada para as medidas emissão a 298 K, em filme de PMMA e a 77 K para o complexo $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bqdc})]$ , e as coordenadas de cor desses pontos, comprimento de onda dominante ( $\lambda_{\text{dom}}$ ) e pureza de cor. ....   | 100 |
| Figura 48: a) Espectros vibracionais no IV do complexo $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpdc})]$ e do complexo $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\mu\text{-bpdc})\text{Ir}(\text{ppz})_2]^+$ ; b) Ampliação da região de 2000 à 400 $\text{cm}^{-1}$ . ....   | 101 |
| Figura 49: a) Espectros vibracionais no IV do complexo $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bqdc})]$ e do complexo $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\mu\text{-bqdc})\text{Ir}(\text{ppz})_2]^+$ ; b) Ampliação da região de 2000 à 400 $\text{cm}^{-1}$ . ....   | 102 |
| Figura 50: a) Espectros de absorção no UV-Vis do complexo $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})]$ (preto), e do complexo $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\mu\text{-bpdc})\text{Ir}(\text{ppz})_2]^+$ (vermelho); b) complexo $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bqda})]$ (preto) e complexo $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\mu\text{-bqdc})\text{Ir}(\text{ppz})_2]^+$ (vermelho).....  | 103 |
| Figura 51: Espectros de MALDI-TOF para o complexo $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\mu\text{-bpdc})\text{Ir}(\text{ppz})_2]^+$ .....<br>.....   | 104 |
| Figura 52: a) Espectros de excitação e emissão do complexo $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\mu\text{-bpdc})\text{Ir}(\text{ppz})_2]^+$ à 298 K , com fenda de excitação em 2,00 nm e fenda de emissão em 2,00 nm, com filtro de 350 nm; b) Comparação entre os espectros de emissão do complexo $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpdc})]$ à 298 K e $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\mu\text{-bpdc})\text{Ir}(\text{ppz})_2]^+$ ..... | 105 |
| Figura 53: a) Espectros de excitação e emissão do complexo $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\mu\text{-bqdc})\text{Ir}(\text{ppz})_2]^+$ à 298 K , com fenda de excitação em 2,00 nm e fenda de emissão em 2,00 nm, com filtro de 350 nm; b) Comparação entre os espectros de emissão do complexo $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bqdc})]$ à 298 K e $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\mu\text{-bqdc})\text{Ir}(\text{ppz})_2]^+$ ..... | 106 |
| Figura 54: Diagrama de cor obtido para as medidas a 298 K dos complexos $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bqdc})]$ e $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\mu\text{-bqdc})\text{Ir}(\text{ppz})_2]^+$ e coordenadas de cor obtidas para as medidas à 298 K para o   |     |

|   |     |
|---|-----|
| complexo $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bqdc})]$ e $[\text{((Cl)}_2\text{Eu})_2(\mu\text{-bqdc})\text{Ir}(\text{ppz})_2]^+$ , comprimento de onda dominante ( $\lambda_{\text{dom}}$ ) e pureza de cor. ....   | 107 |
| Figura 55: a) Medidas de fotoluminescência com atraso na detecção para o complexo $[\text{((Cl)}_2\text{Eu})_2(\mu\text{-bpdc})\text{Ir}(\text{ppz})_2]^+$ e; b) para o complexo $[\text{((Cl)}_2\text{Eu})_2(\mu\text{-bqdc})\text{Ir}(\text{ppz})_2]^+$ .....   | 108 |
| Figura 56: a) Medidas de fotoluminescência sem e com atraso na detecção para o complexo $[\text{((Cl)}_2\text{Eu})_2(\mu\text{-bpdc})\text{Ir}(\text{ppz})_2]^+$ imobilizado em filme de PMMA e; b) comparação entre os espectros de emissão do complexo à 77 K, imobilizado em filme de PMMA e em solução de etanol à 298 K.....   | 109 |
| Figura 57: Diagrama de cor obtido para as medidas de emissão a 298 K em etanol, em filme de PMMA e à 77 K do complexo $[\text{((Cl)}_2\text{Eu})_2(\mu\text{-bpdc})\text{Ir}(\text{ppz})_2]^+$ , Coordenadas de cor, comprimento de onda dominante ( $\lambda_{\text{dom}}$ ) e pureza de cor.....  | 110 |
| Figura 58: a) Decaimento exponencial da intensidade da transição 0-2 do íon Eu(III) no complexo $[(\text{Cl})_4\text{Eu}_2(\mu\text{-bpdc})\text{Ir}(\text{ppz})_2]$ e determinação do tempo de vida em solução de etanol; b) linearização da intensidade no tempo do complexo $[(\text{Cl})_4\text{Eu}_2(\mu\text{-bpdc})\text{Ir}(\text{ppz})_2]$ em solução de etanol..... | 110 |
| Figura 59: a) Decaimento exponencial da intensidade da transição 0-2 do íon Eu(III) no complexo $[(\text{Cl})_4\text{Eu}_2(\mu\text{-bpdc})\text{Ir}(\text{ppz})_2]$ e determinação do tempo de vida no filme de PMMA; b) linearização da intensidade no tempo do complexo $[(\text{Cl})_4\text{Eu}_2(\mu\text{-bpdc})\text{Ir}(\text{ppz})_2]$ no filme de PMMA.....         | 111 |
| Figura 60: Espectro vibracional na região do infravermelho do ligante S1. ....  | 125 |
| Figura 61: Espectro vibracional na região do infravermelho do ligante S2. ....  | 125 |
| Figura 62: $^1\text{H}$ -RMN da molécula S1. ....   | 127 |
| Figura 63: $^1\text{H}$ -RMN da molécula S2. ....   | 127 |
| Figura 64: Análise térmica da molécula S1 em a) e da S2 em b).....  | 128 |
| Figura 65: Espectros de absorção obtidos através dos cálculos teóricos (pontilhados) e experimental em solução de acetonitrila (preto contínuo) para S1 em a) e S2 em b). ....  | 129 |
| Figura 66: Orbitais de Fronteira HOMO e LUMO e energias obtidos através dos cálculos DFT para S1 e S2. (Demais orbitais são apresentados como anexo em A2.6).....   | 130 |
| Figura 67: Voltamogramas obtidos para S1 em a) e S2 em b), utilizando ferroceno como padrão. ....   | 131 |
| Figura 68: Espectros de absorção eletrônica, determinação do coeficiente de absorvidade molar ( $\epsilon$ ) no comprimento de onda máximo e determinação do band gap óptico através da correlação de Tauc para S1 em a) e S2 em b). ( $[\text{S1}] = 1.15 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{S2}] = 2.08 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em acetonitrila .....  | 132 |

|  |     |
|--|-----|
| Figura 69: a) Análise da intensidade de emissão de S1 devido a irradiação prolongada; b) análise da intensidade de emissão de S1 devido a irradiação prolongada no UV; c) máximo de intensidade vs tempo de S1 e S2 após irradiação prolongada e d) Espectro de emissão de S1 (verde escuro) e S2 (verde claro)..... | 135 |
| Figura 70: Espectro vibracional na região do IV do ligante livre S1, do dímero precursor [(ppz) <sub>2</sub> Ir(μ-Cl) <sub>2</sub> Ir(ppz) <sub>2</sub> ] e do complexo Ag[Ir(ppz) <sub>2</sub> (S1)]......  | 137 |
| Figura 71: Espectro vibracional na região do IV do ligante livre S2, do dímero precursor [(ppz) <sub>2</sub> Ir(μ-Cl) <sub>2</sub> Ir(ppz) <sub>2</sub> ] e do complexo Ag[Ir(ppz) <sub>2</sub> (S2)]......  | 138 |
| Figura 72: a) Espectros de absorção eletrônica Ag[Ir(ppz) <sub>2</sub> (S1)], S1 e [(ppz) <sub>2</sub> Ir(μ-Cl) <sub>2</sub> Ir(ppz) <sub>2</sub> ]; b) determinação do coeficiente de absorvidade molar (ε) Ag[Ir(ppz) <sub>2</sub> (S1)] = 1,85x10 <sup>5</sup> mol L <sup>-1</sup> .....                          | 139 |
| Figura 73: a) Espectros de absorção eletrônica Ag[Ir(ppz) <sub>2</sub> (S2)], S1 e [(ppz) <sub>2</sub> Ir(μ-Cl) <sub>2</sub> Ir(ppz) <sub>2</sub> ]; b) determinação do coeficiente de absorvidade molar (ε) Ag[Ir(ppz) <sub>2</sub> (S2)] = 2,14x10 <sup>5</sup> mol L <sup>-1</sup> .....                          | 140 |
| Figura 74: a) Representação da estrutura molecular de Ag[Ir(ppz) <sub>2</sub> (S1)]; b) 1- complexo sob luz branca, 2 e 3 complexo sob luz UV (~350 nm).....   | 140 |
| Figura 75: a) Representação da estrutura molecular de Ag[Ir(ppz) <sub>2</sub> (S2)]; b) 1- complexo sob luz branca, 2 e 3 complexo sob luz UV (~350 nm).....   | 141 |
| Figura 76: a) Espectros de excitação e emissão do complexo Ag[Ir(ppz) <sub>2</sub> (S1)]; b) Espectros de excitação e emissão do complexo Ag[Ir(ppz) <sub>2</sub> (S2)]; c) comparação dos espectros de emissão de ambos os complexos; d) complexos sob luz UV(~350 nm) e diagrama de cor.....                       | 142 |
| Figura 77: Espectro vibracional na região do IV do ligante Fmpc.....   | 156 |
| Figura 78: RMN- <sup>1</sup> H do ligante Fmpc.....  | 157 |
| Figura 79: Espectro de massas obtido por análise MALDI TOF do ligante Fmpc.....  | 158 |
| Figura 80: Espectros no IV para o ligante livre Fmpc (preto), Na[Gd(Fmpc) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] (azul) e Na[Eu(Fmpc) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] (vermelho).....   | 159 |
| Figura 81: (a) Espectros de absorção eletrônica no UV-Vis dos complexos monocentros de Eu(III) e Gd(III) e do ligante livre Fmpc, (b) esquema representando os orbitais de fronteira de uma ligação C=N e C=O.....   | 160 |
| Figura 82: Espectro de massa obtidos por análise MALDI TOF do complexo Na[Eu(Fmpc) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]......  | 162 |
| Figura 83: Espectro de massa obtidos por análise MALDI TOF do complexo Na[Gd(Fmpc) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]......  | 162 |

|   |     |
|---|-----|
| Figura 84: a) Comparação entre os espectros de emissão do complexo Na[Gd(Fmpc) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] medidos no pó e em solução de acetonitrila; b) Deconvolução do espectro de emissão do complexo de gadolínio obtido em solução para determinação da energia do estado tripleto do ligante. ....  | 163 |
| Figura 85: a) Comparação entre os espectros de excitação do complexo Na[Eu(Fmpc) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] medidos no pó e em solução de acetonitrila; b) Espectros de emissão do complexo de európio no pó e em solução de acetonitrila.....  | 164 |
| Figura 86: a) Decaimento exponencial da emissão do complexo Na[Eu(Fmpc) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] medido em solução de acetonitrila e residual do ajuste monoexponencial do Ln do decaimento; b) Linearização da curva de decaimento exponencial e ajuste monoexponencial. ....  | 165 |
| Figura 87: a) Decaimento exponencial da emissão do complexo Na[Eu(Fmpc) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] medido no pó e residual do ajuste biexponencial do Ln do decaimento; b) Linearização da curva de decaimento exponencial e ajuste biexponencial. ....   | 165 |
| Figura 88: a) Estrutura do complexo Na[Eu(Fmpc) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ], as moléculas de água foram omitidas; b) complexo em acetonitrila com concentração de 1,35x10 <sup>-4</sup> mol L <sup>-1</sup> sob luz branca; c) e d) complexo sob luz UV (~350 nm). ....  | 167 |
| Figura 89: Estrutura otimizada a partir do modelo sparkle/AM1 e distâncias interatômicas entre os átomos ligantes e o íon európio para o complexo, Na[Eu(Fmpc) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ].....  | 168 |
| Figura 90: Diagrama de energia obtido para o complexo Na[Eu(Fmpc) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] utilizando o modelo sparkle/AM1. ....  | 169 |
| Figura 91: a) Comparação entre os espectros no IV dos complexos [(ppz) <sub>2</sub> Ir(μ-Cl) <sub>2</sub> Ir(ppz) <sub>2</sub> ], Na[Eu(Fmpc) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] [Eu((μ-Fmpc)Ir(ppz) <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]; b) Proposta da estrutura do complexo heterobimetálico obtido. ....  | 170 |
| Figura 92: a) Comparação entre os espectros no UV dos complexos [(ppz) <sub>2</sub> Ir(μ-Cl) <sub>2</sub> Ir(ppz) <sub>2</sub> ], Na[Eu(Fmpc) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] e [Eu((μ-Fmpc)Ir(ppz) <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]; b) Espectro no UV do complexo [Eu((μ-Fmpc)Ir(ppz) <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ], plotado sob absorvidade molar (L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ) com concentração de 2,33x10 <sup>-6</sup> mol L <sup>-1</sup> . .... | 171 |
| Figura 93: a) Estrutura sugerida para o complexo [Eu((ppz)Ir(μ-Fmpc)) <sub>3</sub> ]; b) complexo em acetonitrila com concentração de 9,70x10 <sup>-5</sup> mol/L sob luz branca; c) e d) complexo sob luz UV (~350 nm). ....   | 172 |
| Figura 94: a) Comparação entre os espectros de excitação do complexo [Eu((μ-Fmpc)Ir(ppz) <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ] medidos no pó e em solução de acetonitrila; b) Espectros de emissão do complexo de európio no pó e em solução de acetonitrila. ....  | 173 |

|   |     |
|---|-----|
| Figura 95: a) Comparação entre os espectros de excitação obtidos no pó e em acetonitrila do complexo monocentrado de európio $\text{Na}[\text{Eu}(\text{Fmpc})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ e do complexo heterobimetálico, $[\text{Eu}((\mu\text{-Fmpc})\text{Ir}(\text{ppz})_2)_3]$ ; b) Comparação entre os espectros de emissão, $\text{Na}[\text{Eu}(\text{Fmpc})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ e $[\text{Eu}((\mu\text{-Fmpc})\text{Ir}(\text{ppz})_2)_3]$ ..... | 173 |
| Figura 96: a) Decaimento exponencial da emissão do complexo $[\text{Eu}((\mu\text{-Fmpc})\text{Ir}(\text{ppz})_2)_3]$ medido em solução de acetonitrila e residual do ajuste monoexponencial do Ln do decaimento; b) Linearização da curva de decaimento exponencial e ajuste monoexponencial. ....   | 174 |
| Figura 97: a) Decaimento exponencial da emissão do complexo $[\text{Eu}((\mu\text{-Fmpc})\text{Ir}(\text{ppz})_2)_3]$ medido no pó e residual do ajuste monoexponencial do Ln do decaimento; b) Linearização da curva de decaimento exponencial e ajuste monoexponencial. ....  | 174 |
| Figura 98: Diagrama de energia dos estados emissores $^{1,3}\text{MLCT}$ dos complexos heterolépticos de Ir(III) estudados neste trabalho medidos à 298 K e 77 K, e a energia do nível $^5\text{D}_0$ do íon Eu(III). ....  | 181 |
| Figura 99: Diagrama de energia dos estados tripleto dos ligantes estudados neste trabalho medidos à 298 K e a energia do nível $^5\text{D}_0$ do íon Eu(III). ....  | 182 |

## Lista de Tabelas

|  |     |
|--|-----|
| Tabela 1: Valores de acoplamento spin-orbital os íon lantanídeos(III) <sup>42</sup> .....  | 40  |
| Tabela 2: Relação das quantidades de reagentes utilizadas na síntese dos complexos monocentrados.....  | 70  |
| Tabela 3: Relação das quantidades de reagentes utilizadas nas sínteses dos complexos heterobimetálicos.....  | 71  |
| Tabela 4: Relação das quantidades de reagentes utilizadas na preparação dos filmes de PMMA com os complexos heterolépticos e heterobimetálicos de irídio com os ligantes N^N. ....   | 72  |
| Tabela 5: Parâmetros de Intensidade $\Omega_2$ e $\Omega_4$ , taxa de decaimento radiativo (Arad), taxa de decaimento não-radiativo (Anrad), eficiência quântica ( $\eta$ ) e energia do estado tripleto obtido para os complexos com ligante bpdc e bqdc teórico e experimental.....  | 82  |
| Tabela 6: Taxas de transferência e retrotransferência de energia nos processos intramoleculares envolvendo os estados singleto e tripleto do ligante e os estados $^5D_J$ ( $J = 0, 1$ e $4$ ) do íon európio (III). ....  | 84  |
| Tabela 7: Parâmetros de Judd-Ofelt, $\Omega_2$ e $\Omega_4$ ; taxa de decaimento radiativo, Arad; taxa de decaimento não radiativo, Anrad; tempo de vida; e eficiência quântica de emissão, $\eta$ , para o complexo e os filmes sintetizados. ....  | 88  |
| Tabela 8: Parâmetros de Judd-Ofelt, taxas de decaimento radiativo ( $A_{rad}$ ) e não-radiativo ( $A_{nrad}$ ), tempo de vida e eficiência quântica de emissão obtido para o complexo $[Eu(bpdc)_{1,5}(H_2O)_5] \cdot 4H_2O$ , $[((Cl)_2Eu)_2(\mu-bpdc)Ir(ppz)_2]^+$ e $[(Cl)_4Eu_2(\mu-bpdc)Ir(ppz)_2] - PMMA$ . ....                             | 111 |
| Tabela 9: Relação das quantidades de reagentes utilizadas nas sínteses dos complexos heterolépticos.....   | 123 |
| Tabela 10: Contribuições de cada Orbital molecular para as transições eletrônicas existentes na molécula S1 e S2. $\Delta\lambda$ é a diferença entre os máximos dos comprimentos de onda encontrados nos espectros teórico e experimental e $f_{teo}$ é a força do oscilador que está diretamente relacionada com a intensidade de absorção. .... | 130 |
| Tabela 11: Energia dos orbitais de fronteira HOMO e LUMO e <i>band gap</i> obtidos através dos cálculos DTF, potenciais de oxidação ( $E_{ox}$ ), de redução ( $E_{red}$ ), energia dos orbitais de fronteira HOMO e LUMO e <i>band gap</i> obtidos através da CV e através do UV-Vis. ....  | 133 |
| Tabela 12: Principais modos vibracionais encontrados nos espectros no IV do ligante livre S1, do dímero precursor $[(ppz)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(ppz)_2]$ e do complexo $[Ir(ppz)_2(S1)]$ . ....  | 137 |

|   |     |
|---|-----|
| Tabela 13: Principais modos vibracionais encontrados nos espectros no IV do ligante livre S2, do dímero precursor [(ppz) <sub>2</sub> Ir(μ-Cl) <sub>2</sub> Ir(ppz) <sub>2</sub> ] e do complexo Ag[Ir(ppz) <sub>2</sub> (S2)]. .....   | 138 |
| Tabela 14: Relação das quantidades de reagentes utilizadas na síntese dos complexos monocentrados.....  | 155 |
| Tabela 15: Dados de tempo de vida, taxa de decaimento radiativo ( $A_{\text{rad}}$ ) e não-radiativo ( $A_{\text{nrad}}$ ), parâmetros de Judd-Ofelt ( $\Omega_2$ e $\Omega_4$ ), e eficiência quântica de emissão obtida para o complexo Na[Eu(Fmpc) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] na forma de pó e em solução de acetonitrila.....                       | 166 |
| Tabela 16: Parâmetros de Intensidade $\Omega_2$ e $\Omega_4$ , taxa de decaimento radiativo ( $A_{\text{rad}}$ ), taxa de decaimento não-radiativo ( $A_{\text{nrad}}$ ), eficiência quântica ( $\eta$ ) e energia do estado tripleto obtido para os complexos com ligante Fmpc teórico e experimental.....   | 167 |
| Tabela 17: Taxa de transferência e retrotransferência de energia para os processos intramoleculares envolvendo os estados singleto, tripleto do ligante e os estados <sup>5</sup> D <sub>J</sub> (J = 0, 1 e 4) do íon európio (III).....   | 168 |
| Tabela 18: Tempo de vida ( $\tau$ ), parâmetros de Intensidade $\Omega_2$ e $\Omega_4$ , taxa de decaimento radiativo ( $A_{\text{rad}}$ ), taxa de decaimento não-radiativo ( $A_{\text{nrad}}$ ) e eficiência quântica ( $\eta$ ) para os complexos [Eu((μ-Fmpc)Ir(ppz) <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ] e Na[Eu(Fmpc) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]. ..... | 175 |

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES

|                         |  |
|-------------------------|--|
| <b>OM</b>               | Orbital Molecular  |
| <b>g</b>                | par (do alemão <i>gerade</i> )   |
| <b>u</b>                | ímpar (do alemão <i>ungerade</i> )                                       |
| <b>CIS</b>              | Cruzamento intersistemas   |
| <b>MLCT</b>             | transferência de carga metal-ligante.                                    |
| <b><sup>1</sup>MLCT</b> | estado singlete da transferência de carga metal-ligante.                 |
| <b><sup>3</sup>MLCT</b> | estado tripleto da transferência de carga metal-ligante.                 |
| <b>LC</b>               | Centrado no ligante.   |
| <b><sup>3</sup>LC</b>   | estado tripleto centrado no ligante.                                     |
| <b>T<sub>1</sub></b>    | nível doador tripleto de menor energia.                                  |
| <b>ζ</b>                | Acoplamento spin-orbital   |
| <b>RGB</b>              | vermelho, verde e azul (do inglês <i>red, green and blue</i> )           |
| <b>amppz</b>            | 5-amino-3-metil-1-fenilpirazol.  |
| <b>ppz</b>              | 1-fenilpirazol ppy = fenilpiridina                                       |
| <b>bzq</b>              | Benzo[h]quinolina  |
| <b>C<sup>^</sup>N</b>   | Ligantes coordenados ao irídio por um nitrogênio e um carbono.           |
| <b>N<sup>^</sup>N</b>   | Ligantes coordenados ao irídio por dois átomos de nitrogênio.            |
| <b>Fempc</b>            | Etil – 5 – trifenil – 1 – fenilpirazol – 4 – carboxilato                 |
| <b>L</b>                | ligantes sintetizados.   |
| <b>bpdc</b>             | 2,2' - bipyridina-3,3' - ácido dicarboxílico.                            |
| <b>bqdc</b>             | 2,2' – biquinolina – 4,4' – carboxilato ácido de potássio tri hidratado. |
| <b>S1</b>               | 2-[[3-metil-1-fenil-1h-pirazol-5-il)imino]metil]-fenol                   |
| <b>S2</b>               | 2-[[3-metil-1-fenil-1h-pirazol-5-il)imino]metil]-4-dietilaminafenol      |
| <b>TLC</b>              | Cromatografia de camada fina.  |
| <b>Fmpc</b>             | 4- trifluoro – 1 – fenilpirazol – 4 – ácido carboxílico                  |
| <b>IV</b>               | Infravermelho.   |

|                          |  |
|--------------------------|--|
| <b>UV-Vis</b>            | Ultravioleta-visível.                                    |
| <b>TG</b>                | Termogravimétrica.                                       |
| <b>DSC</b>               | Calorimetria diferencial exploratória.                   |
| <b>TD-DFT</b>            | Teoria do funcional da densidade dependente do tempo     |
| <b><sup>1</sup>H-RMN</b> | Ressonância magnética nuclear de hidrogênio.             |
| <b>v</b>                 | estiramento.   |
| <b>δ</b>                 | deformação.  |
| <b>λ</b>                 | Comprimento de Onda.                                     |
| <b>a</b>                 | Coefficiente normalizado da transição <sup>3</sup> LC.   |
| <b>b</b>                 | Coefficiente normalizado da transição <sup>3</sup> MLCT. |
| <b>f</b>                 | força do oscilador.                                      |
| <b>d</b>                 | duplete.   |
| <b>dd</b>                | duplo duplete.   |
| <b>s</b>                 | singleto.  |
| <b>m</b>                 | multiplete.  |
| <b>q</b>                 | quarteto.  |
| <b>ttt</b>               | triplo tripleto  |

## Conteúdo

|      |  |    |
|------|--|----|
| 1    | Apresentação .....   | 24 |
| 2    | INTRODUÇÃO .....   | 27 |
| 2.1  | Terras raras e luminescência .....   | 27 |
| 2.2  | O íon Európio(III) .....   | 30 |
| 2.3  | Teoria de Judd-Ofelt .....   | 32 |
| 2.4  | Parâmetros de Judd-Ofelt para o íon Európio(III) .....                                 | 33 |
| 2.5  | Complexos de lantanídeos e “efeito antena” .....                                       | 34 |
| 2.6  | Complexos bimetálicos <i>d-f</i> .....   | 36 |
| 2.7  | Acoplamento Spin-Orbita .....  | 41 |
| 2.8  | Complexos bimetálicos de lantanídeos com metais de transição na literatura .....       | 42 |
| 2.9  | Utilização de ligantes ciclometalantes .....   | 51 |
| 2.10 | O Pacote LUMPAC .....  | 51 |
| 3    | Objetivos .....  | 53 |
| 3.1  | Objetivos gerais .....   | 53 |
| 3.2  | Objetivos Específicos .....  | 53 |
| 4    | CARACTERIZAÇÕES.....   | 55 |
| 4.1  | Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FTIR).....          | 55 |
| 4.2  | Espectroscopia de absorção eletrônica na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis) ..... | 55 |
| 4.3  | Análise térmica – Termogravimetria (TG) .....  | 55 |
| 4.4  | Espectroscopia de Fotoluminescência (EFL) .....  | 56 |
| 4.5  | Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....  | 57 |
| 4.6  | Espectrometria de Massas (MALDI TOF) .....   | 57 |
| 4.7  | Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio ( <sup>1</sup> H-RMN).....                 | 57 |
| 4.8  | Análise Elementar .....  | 57 |
| 4.9  | Cálculo dos Orbitais de Fronteira .....  | 57 |
| 4.10 | Cálculos semiempíricos Utilizando o Pacote LUMPAC .....                                | 58 |

|       |  |     |
|-------|--|-----|
| 4.11  | Voltametria cíclica.....   | 59  |
| 4.12  | Referências Bibliográficas.....  | 60  |
| 5     | Capítulo 1: Síntese e caracterização dos complexos com ligantes do tipo N <sup>N</sup> .....   | 67  |
| 5.1   | Introdução.....  | 67  |
| 5.2   | Materiais e Métodos.....   | 68  |
| 5.3   | Resultados e Discussões.....   | 74  |
| 5.3.1 | Caracterização estrutural dos complexos monocentrados.....   | 74  |
| 5.3.2 | Caracterização dos filmes de látex com o complexo [Eu(bpdc) <sub>1,5</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> ]·4H <sub>2</sub> O<br>85         |     |
| 5.3.3 | Caracterizações dos complexos de irídio com os ligantes N <sup>N</sup> .....   | 90  |
| 5.3.4 | Caracterização dos complexos heterobimetálicos de európio e irídio com<br>ligantes do tipo N <sup>N</sup> .....                              | 101 |
| 5.3.5 | Conclusão do capítulo 1.....   | 113 |
| 5.4   | Referências Bibliográficas.....  | 114 |
| 6     | Capítulo 2: Síntese e caracterização de ligantes Bases de Schiff e seus complexos<br>heterolépticos de irídio (III).....                     | 120 |
| 6.1   | Introdução.....  | 120 |
| 6.2   | Materiais e Métodos.....   | 121 |
| 6.3   | Resultados e discussões:.....  | 124 |
| 6.3.1 | Caracterização dos Ligantes Bases de Schiff (S1 e S2):.....  | 124 |
| 6.3.2 | Caracterização dos complexos heterolépticos de Irídio - Ag[Ir(ppz) <sub>2</sub> (S1)] e<br>Ag[Ir(ppz) <sub>2</sub> (S2)]:.....               | 136 |
| 6.3.3 | Conclusão do capítulo 2.....   | 142 |
| 6.4   | Referências Bibliográficas.....  | 144 |
| 7     | Capítulo 3: Complexo Heterobimetálico de Irídio (III) e Európio (III) com ligante em<br>ponte ácido carboxílico do tipo C <sup>N</sup> ..... | 153 |
| 7.1   | Introdução.....  | 153 |
| 7.2   | Materiais e Métodos.....   | 154 |

|       |  |     |
|-------|--|-----|
| 7.3   | Resultados e discussões: .....   | 156 |
| 7.3.1 | Caracterização do Ligante Fmpc: .....  | 156 |
| 7.3.2 | Caracterização dos complexos monocentros de lantanídeos<br>Na[Ln(Fmpc) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>x</sub> ]: ..... | 159 |
| 7.3.3 | Caracterização do complexo heterobimetálico [Eu((μ-Fmpc)Ir(ppz) <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]: .....                         | 169 |
| 7.3.4 | Conclusão do Capítulo 3 .....  | 177 |
| 7.4   | Referências Bibliográficas .....   | 178 |
|       | Conclusão Geral .....  | 180 |

# 1 Apresentação

Este trabalho teve como objetivo o estudo espectroscópico de complexos luminescentes heterolépticos de Ir(III), monocentrados de Eu(III) e Gd(III) e heterobimetálicos de Ir(III)-Eu(III). Os complexos de Ir(III) e Eu(III) foram sintetizados e utilizados para comparação das propriedades espectroscópicas com os complexos heterobimetálicos finais. Os complexos heterobimetálicos de Ir(III)-Eu(III) tem por objetivo juntar o alto rendimento quântico de conversão intersistemas de complexos heterolépticos de Ir(III), devido ao alto acoplamento spin-órbita, com a alta pureza de cor do íon Eu(III), podendo desta forma, obter complexos luminescentes com uma maior eficiência no processo de conversão de luz e alta pureza de cor na região do vermelho.

Complexos monocentrados podem ser descritos como complexos que apresentam apenas um centro metálico em sua estrutura. Complexos heterolépticos são complexos onde o íon metálico está ligado a dois ligantes distintos. Complexo heterobimetálico é o termo utilizado para descrever um complexo que contém dois centros metálicos com íons diferentes em sua estrutura.

A motivação para a realização deste trabalho vem, sobretudo, da atual busca de materiais que necessitem de menor consumo energético para produção de luz, tendo grande importância tecnológica com viés sustentável.<sup>1-3</sup>

Complexos luminescentes quando apresentam alta capacidade de conversão de luz, podem ser classificados como dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL), podendo ser direcionados a várias aplicações em áreas científicas, tecnológicas e industriais, sendo as principais na área médica como marcadores biológicos e sondas espectroscópicas, na área analítica como sensores eletroquímicos, e principalmente para fabricação de lasers e OLEDs para compor dispositivos de imagem.<sup>4-5</sup>

O significado da sigla OLED é *Organic Light Emitting Diode*, ou seja, “diodo orgânico emissor de luz”. Em 1987, Tang e VanSlyke<sup>6</sup> desenvolveram o primeiro OLED com potencial comercial na companhia *Eastman Kodak*, tendo as aplicações iniciais voltadas para telas e mostradores. Porém, somente após os anos 2000 que os esforços científicos e tecnológicos obtiveram êxito com a criação de painéis de alta resolução baseados em semicondutores puramente poliméricos.

A partir do ano 2007, as fabricantes de lâmpadas mostraram interesse na utilização desses dispositivos para aplicações em iluminação, tendo como grande diferencial emissão

superficial em grande área, diferente da emissão pontual quando se utiliza, por exemplo, LEDs. A obtenção de OLEDs pode ser conseguida utilizando diferentes substratos, desde vidros até mesmo películas metálicas e plásticas, sendo facilmente obtidos dispositivos altamente flexíveis, dobráveis e transparentes, podendo ser ajustados a diferentes formas e superfícies.

Algo que torna ainda mais atraente a utilização de OLEDs para fabricação de dispositivos de imagem é o menor consumo energético<sup>7</sup> quando comparado a telas de cristal líquido (LCD – *Liquid Crystal Display*) que utilizem a tecnologia LED como *backlights*, “luzes trazeiras”, para iluminação e visualização das imagens. Na utilização dos OLEDs para compor telas, não há necessidade do uso de *backlights*, pois o próprio dispositivo OLED através do processo de eletroluminescência emite por si só luz.

Para a fabricação de dispositivos de imagem é necessária a obtenção de OLEDs que emitam em três regiões distintas, no vermelho, verde e azul, compondo um sistema denominado RGB, do inglês, *Red, Green and Blue*, a partir da modulação dessas três cores é possível a obtenção de qualquer cor do espectro eletromagnético.

Desta forma, este trabalho teve como objetivo a obtenção de complexos luminescentes com alta pureza de cor e alta eficiência quântica de emissão na região do vermelho, podendo servir como potenciais luminóforos a compor a camada luminescente em dispositivos do tipo OLEDs. Para melhor entendimento a dissertação foi dividida em introdução geral e três capítulos, como descrito a seguir:

Na introdução geral são tratados os aspectos teóricos que são de fundamental importância para o entendimento da discussão dos capítulos de 1 a 3. As características estruturais e espectroscópicas dos íons lantanídeos são apresentadas com ênfase no íon Eu(III), também é apresentada uma breve discussão da Teoria de Judd-Ofelt e do *software* LUMPAC que é utilizada na discussão dos resultados. São apresentadas as características estruturais e espectroscópicas do íon Ir(III) seguido da revisão bibliográfica da literatura e do nosso grupo de pesquisa sobre complexos heterobimetálicos de Ir(III)-Eu(III).

O primeiro capítulo foi destinado a síntese e caracterização de complexos monocentrados de Eu(III) e Gd(III), heterolépticos de Ir(III) e heterobimetálicos de Ir(III)-Eu(III) com dois ligantes do tipo ácido carboxílico, **bpdc** – 2,2’ **bipiridina** – 3,3’ ácido dicarboxílico e **bqdc** – 2,2’ **biquinolina** – 4,4’ dicarboxilato dipotássio (os ligantes deste capítulo foram denominados N<sup>N</sup> pois apresentam um segundo sítio coordenante com dois átomos de nitrogênio). Os complexos foram caracterizados estruturalmente utilizando técnicas

espectroscópicas, térmicas e espectrométricas. Neste capítulo, destaca-se o método de síntese adaptado para obtenção de complexos heteroléticos de Ir(III) em condições mais brandas que resultou em diminuição de custos de síntese.

O segundo capítulo é destinado a síntese e utilização de ligantes bases de Schiff do tipo C<sup>N</sup> (os ligantes dos capítulos 2 e 3 são denominados C<sup>N</sup> pois contém um sítio ciclometalante). Foram sintetizados dois ligantes: S1, que já é reportado na literatura e o ligante inédito S2. Após a caracterização estrutural dos ligantes foi realizado um estudo de obtenção das energias dos orbitais de fronteira HOMO, *Highest Occupied Molecular Orbital* (orbital molecular ocupado de maior energia) e LUMO, *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* (orbital molecular desocupado de menor energia), através de cálculos TD-DFT, *Time-dependent density functional theory* (teoria do funcional da densidade dependente do tempo) e por voltametria cíclica (CV), também foi analisado o *band gap* (diferença energética entre o HOMO e LUMO) por esses dois métodos e por espectroscopia de absorção eletrônica na região do Ultravioleta-Visível. No capítulo dois, ainda é apresentada a síntese e caracterização estrutural e luminescente dos complexos heteroléticos de Ir(III) com os ligantes C<sup>N</sup>.

O terceiro capítulo foi destinado a síntese e caracterização do ligante ácido carboxílico ciclometalante (C<sup>N</sup>), Fmpc, e dos complexos monocentrados de Eu(III), Gd(III) e heterobimetálico de Ir(III)-Eu(III) utilizando o ligante Fmpc como ponte entre os centros metálicos. As propriedades luminescentes destes complexos foram estudadas no estado sólido e em solução de acetonitrila.



$f$  são blindados pelas camadas mais externas ( $5s^2$  e  $5p^6$ ) no íon  $3+$  estes são considerados orbitais internos, como está representado na Figura 2<sup>12</sup>.

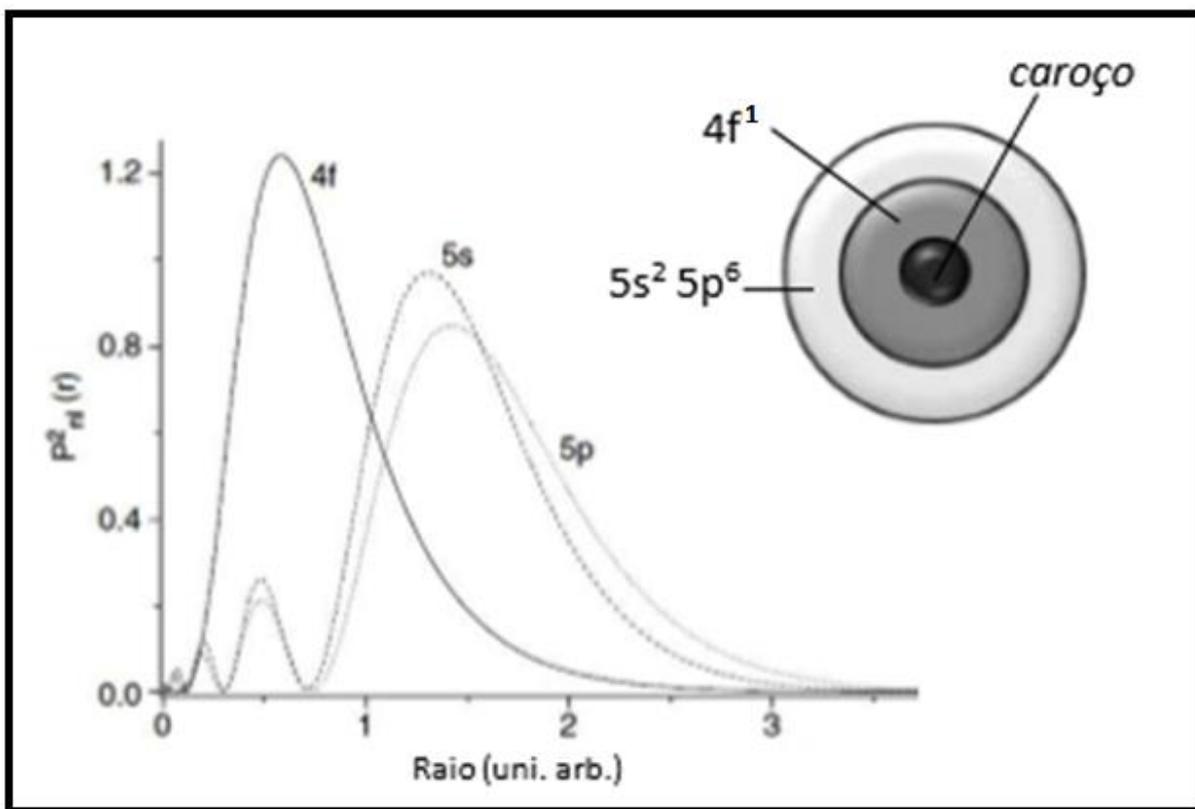


Figura 2: Representação gráfica da distribuição radial de probabilidade das funções de ondas hidrogenóides dos orbitais  $4f$ ,  $5d$  e  $5s$  do cério(III)<sup>13</sup>.

Fonte: Adaptado de <sup>13</sup>.

As transições  $f-f$  nos lantanídeos proporcionam singular propriedade de emissão de luz a estes íons. Os orbitais  $4f$  são blindados do meio externo sofrendo pequena influência do ambiente químico, o que resulta em bandas estreitas de emissão e caracterizam alta pureza de cor<sup>11</sup>. As cores referentes à emissão dos íons lantanídeos variam conforme a posição energética dos níveis que por sua vez depende do preenchimento do orbital  $4f$ , os espectros de alguns íons no estado de oxidação  $3+$  podem ser observados na Figura 3.

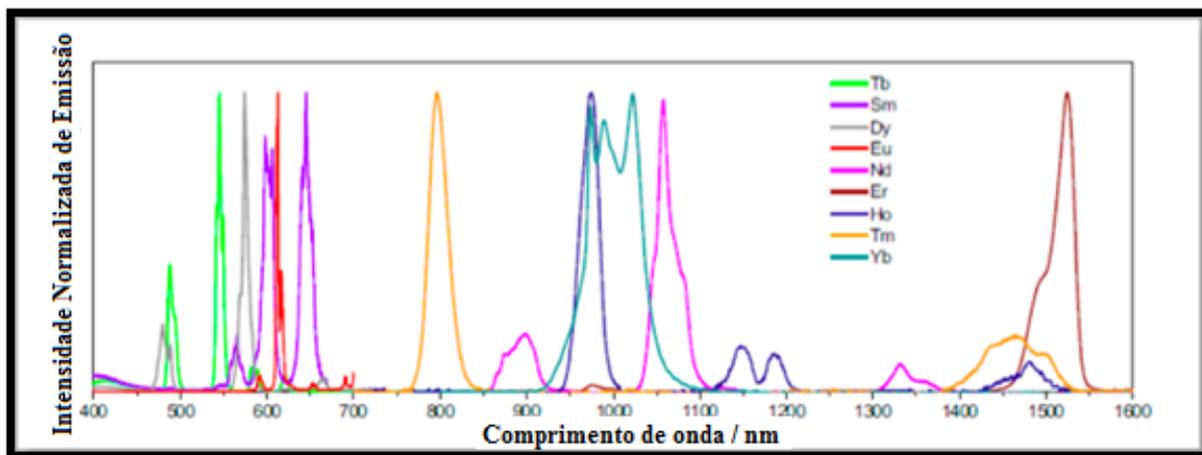


Figura 3: Espectros de emissão de alguns lantanídeos na região do visível e do infravermelho próximo.  
 Fonte: [http://www.pitt.edu/~dave/Lanthanide\\_spec.html](http://www.pitt.edu/~dave/Lanthanide_spec.html), acessado em 14/04/2016

Algo que dificulta explorar as propriedades luminescentes desses íons é a baixa absortividade molar que as transições  $f-f$  apresentam, pois, são proibidas pela regra de seleção de Laporte<sup>10</sup>. As regras de seleção são derivadas da lei de conservação do momento angular, sendo assim, para que uma transição possa ocorrer é necessária formação de um dipolo. Levando-se em consideração os fótons como uma onda eletromagnética, que possui um componente magnético e um elétrico, é necessária que haja um estado polarizado para que a molécula interaja com o campo elétrico do fóton, o que descreve a necessidade de formação de um dipolo. Desta forma quanto maior a força do dipolo formado, maior será a probabilidade de a transição ocorrer.<sup>14</sup>

A regra de seleção de Laporte diz que somente haverá transição eletrônica, quando houver mudança de paridade. Se tratando de moléculas, a paridade é um comportamento de Orbital Molecular (OM) quando este sofre inversão em relação ao seu centro de simetria. Após a inversão, se a função de onda do orbital manter o mesmo sinal será par (*g*, do alemão *gerade*), se o sinal mudar, ímpar (*u*, do alemão *ungerade*).<sup>10,14</sup> Nos íons lantanídeos, onde a transição ocorre nos orbitais atômicos, a mesma regra de seleção descreve a proibição ou não, uma vez que quando o orbital não apresentar centro de inversão o orbital será considerado par, e quando houver ímpar, como mostrado na Figura 4. Desta forma, todos os orbitais  $f$  são considerados ímpares o que implica que transições entre eles sejam proibidas, uma vez que não há mudança de paridade. O mecanismo que explica tais transições nos íons lantanídeos é chamada de dipolo elétrico forçado.<sup>10,14</sup>

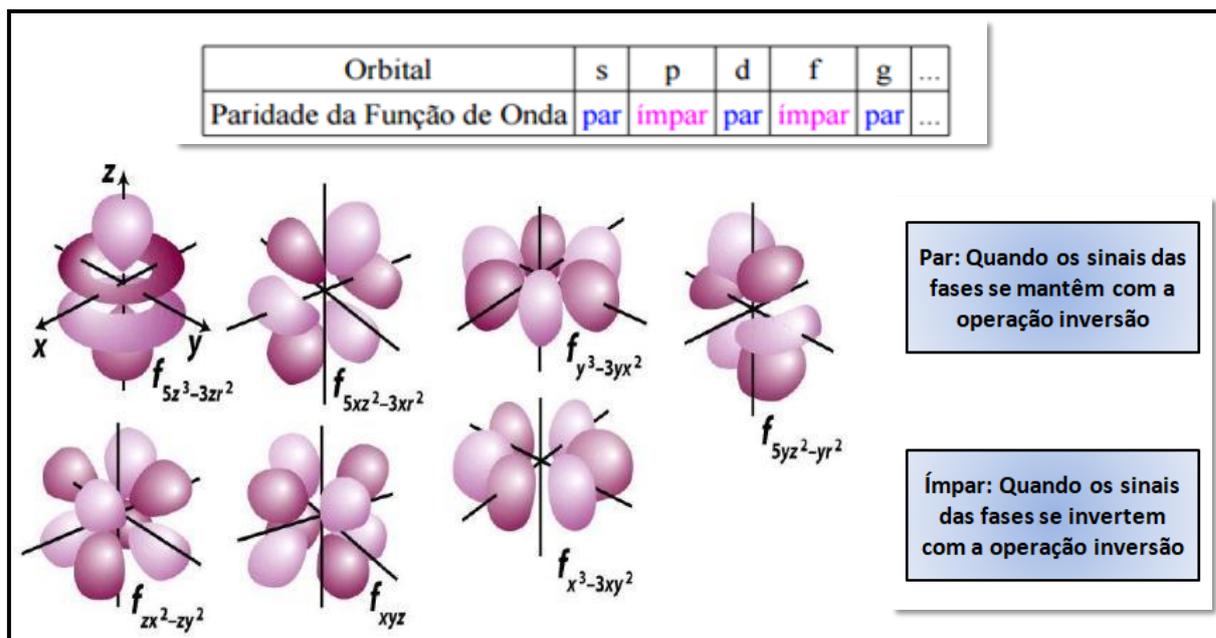


Figura 4: Representação dos orbitais atômicos  $f$  e determinação da paridade segundo a operação de simetria inversão.

Fonte: <https://www.ebah.com.br/content/ABAAAgQNkAC/estrutura-atmica?part=2>

## 2.2 O íon Európio(III)

Devido à blindagem efetiva realizada pelos orbitais mais externos aos orbitais  $4f$  e das regras de seleção que prevalecem sob as transições dos íons lantanídeos, o espectro de emissão desses íon apresentam bandas estreitas de emissão, assemelhando-se a um espectro atômico.

O padrão de desdobramento dos termos espectroscópicos dos íons lantanídeos é dependente da simetria ao qual o íon está inserido. O íon  $\text{Eu(III)}$  apresenta características espectroscópicas ainda mais singulares quando comparado a outros íons lantanídeos, isto se deve principalmente as suas transições proveniente do  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  ( $J = 0, 1, 2, 3, 4, 5$  e  $6$ ) uma vez que tanto o estado fundamental  $^7F_0$  e o estado emissor de menor energia,  $^5D_0$ , são não-degenerados, não sofrendo desdobramento do campo ligante, facilitando a interpretação dos espectros de excitação e emissão de compostos onde este íon está inserido.

Koen Binnemans<sup>15</sup> publicou no ano de 2015 um trabalho de revisão de grande importância para a interpretação de espectros do íon  $\text{Eu(III)}$ , descrevendo os níveis de energia e intensidades das transições  $f-f$ .

A transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  é proibida pela regra de seleção do  $\Delta J$ . Porém, a ocorrência dessa transição pode ser explicada através da mistura de  $J$ 's causada pela perturbação dos

componentes ímpares do campo cristalino causando a mistura de funções de onda de termos com valores de  $J$  diferentes, resultando na participação dos estados  ${}^7F_2$ ,  ${}^7F_4$  e  ${}^7F_6$  no estado final do  ${}^7F_0$ .<sup>16</sup> Como já mencionado o estado excitado e fundamental desta transição é não-degenerado, sendo útil para determinação do número de sítios que o íon Eu(III) está ocupando em determinado composto, já que apenas uma componente é esperada para a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  em cada simetria na região de 577 a 581 nm. O número exato de sítios não pode ser totalmente determinado devido à transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  não ser presente em todas as simetrias. Essa transição somente está presente em sítios com simetria  $C_{nv}$ ,  $C_n$  e  $C_s$ , ou seja, as mais assimétricas que existem, ocorrendo com intensidades normalmente muito fracas nas simetrias que aparece, tendo caráter de dipolo elétrico forçado (DE).<sup>15</sup>

A transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  é governada por dipolo magnético sem contribuição de dipolo elétrico, sua intensidade é independente do ambiente químico ao qual o íon Eu(III) está inserido, sua intensidade normalmente é forte e segundo a regra de desdobramento (número de desdobramento de cada nível =  $2J+1$ ) são esperados até um máximo 3 linhas para cada sítio em que o íon Eu(III) está inserido. Devido ser independente da simetria local, a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  é usualmente utilizada como referencia para estudar a influência exercida pela vizinhança nas demais transições eletrônicas no íon Eu(III).<sup>17-18</sup>

A transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  é denominada hipersensível, pois é extremamente sensível ao ambiente químico ao qual o íon Eu(III) está inserido. Normalmente apresenta intensidade extremamente alta em ambiente com simetrias baixas, tendo a intensidade diminuída quando a simetria aumenta, passando a ter intensidade menor que a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  quando o íon Eu(III) está inserido em um sitio com centro de inversão. Segundo a regra de desdobramento são esperados um máximo de cinco linhas pra cada sítio em que o íon Eu(III) está inserido.<sup>19</sup> Assim como a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ , a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$  é governada por dipolo elétrico forçado. A transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$  apresenta intensidade de média à forte e também é sensível ao ambiente químico ao qual o íon Eu(III) está inserido, segundo a regra de desdobramento são esperado até nove linhas para a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ , sendo esta transição a última proveniente do  ${}^5D_0$  que ocorre na região do visível.

A transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$  e  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_5$  normalmente apresentam baixa intensidade de emissão e assim como  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ , essas transições são proibidas pelos mecanismos de dipolo elétrico, dipolo elétrico forçado e acoplamento dinâmico. Para  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$  é esperado até sete linhas de emissão na região de 640 a 655 nm para cada sítio de simetria ao qual o íon Eu(III) está inserido.

### 2.3 Teoria de Judd-Ofelt

No ano de 1962 Judd<sup>20</sup> e Ofelt<sup>21</sup> em trabalhos separados e simultâneos, descreveram a importância do mecanismo de dipolo elétrico para a intensidade das transições nos orbitais  $4f$ , considerando a mistura entre as configurações fundamentais  $4f^N$ , onde  $N$  é o número de elétrons no orbital  $4f$ , com as configurações dos estados excitados de paridade oposta causado pelo termo ímpar do Hamiltoniano do campo ligante.

Como já dito anteriormente, uma transição permitida por dipolo elétrico só ocorre quando há mudança de paridade entre os estados inicial e final, condição imposta pela regra de seleção de Laporte, devido a isso as transições  $f-f$  são proibidas pelo mecanismo de dipolo elétrico. Quando o íon lantanídeo está inserido em um sítio não centrossimétrico, este sofre influência do campo elétrico estático dos componentes ao redor do íon, induzindo a mistura dos estados eletrônicos de paridades opostas com as funções de onda dos orbitais  $4f$ , tornando as transições parcialmente permitidas<sup>22</sup> devido à relaxação das regras de seleção, tendo este mecanismo o nome de dipolo elétrico forçado.

Na teoria de Judd-Ofelt a força dos osciladores das transições eletrônicas pode ser entendida a partir de três parâmetros que estão representados na equação 1:

$$S_{f \leftarrow i} = e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} |\langle \Psi_f || U^{(\lambda)} || \Psi_i \rangle|^2 \quad (\text{Equação 1})$$

sendo  $S_{f \leftarrow i}$  a força do oscilador da transição eletrônica e  $\Psi_f$  e  $\Psi_i$  as funções de onda dos estados final e inicial da transição eletrônica, respectivamente. Por fim,  $\langle \Psi_f || U^{(\lambda)} || \Psi_i \rangle$  representa os elementos duplamente reduzidos para o acoplamento intermediário, os quais foram tabelados por Carnall para todos os íons lantanídeos no estado de oxidação 3+ em complexos fluoretos.<sup>23</sup>

Ainda em seus trabalhos Judd e Ofelt descreveram um modelo que permitia a parametrização empírica das intensidades dos espectros de íons lantanídeos, conhecidos como parâmetros de Judd-Ofelt,  $\Omega_{\lambda}$ .<sup>24</sup>

## 2.4 Parâmetros de Judd-Ofelt para o íon Európio(III)

As intensidades das transições  $4f-4f$  no íon Eu(III) é normalmente expressa em termos de suas áreas calculadas a partir do espectro de emissão, sendo possível estimar os valores de  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  e  $\Omega_6$  utilizando a equação 2:<sup>25</sup>

$$\Omega_\lambda = \frac{3\hbar c^3 A_{0\lambda}}{4e^2 \omega^3 \chi \langle {}^7F_\lambda \parallel U^{(\lambda)} \parallel {}^5D_0 \rangle^2} \quad (\text{Equação 2})$$

onde  $\chi = n(n+2)^2/9$  é a correção do campo local de Lorentz e  $n$  é o índice de refração do meio (normalmente  $n \sim 1,5$  para a maioria dos complexos sólidos com íon Eu(III)),  $\langle {}^7F_\lambda \parallel U^{(\lambda)} \parallel {}^5D_0 \rangle$  é igual a 0,0032, 0,0023 e 0,00023 para  $\lambda = 2, 4$  e 6 respectivamente.  $\omega$  é a frequência angular do campo da radiação incidente, e  $A_{0\lambda}$  é a taxa de emissão espontânea obtida através da equação 3:

$$A_{0\lambda} = A_{01} \left( \frac{s_{0\lambda}}{s_{01}} \right) \left( \frac{\nu_{01}}{\nu_{0\lambda}} \right) \quad (\text{Equação 3})$$

sendo  $A_{01}$  correspondente a taxa de decaimento espontânea da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  que é permitida por dipolo magnético e serve portanto, de referência,  $s_{0\lambda}$  e  $\nu_{0\lambda}$  é a área e o baricentro da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_\lambda$  ( $\lambda = 2, 4$  e 6). Para os cálculos experimentais o  $\Omega_6$  normalmente não é calculado devido a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$  ser de difícil detecção por ocorrer na região do infravermelho.

De forma geral todos os três parâmetros,  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  e  $\Omega_6$  estão relacionados com a simetria local ao qual o íon Eu(III) está inserido e a polarizabilidade do íon Eu(III), porém, cada fator é mais pronunciado em um determinado parâmetro.<sup>58</sup>

-  $\Omega_2$  é fortemente influenciado pelo acoplamento dinâmico entre os ligantes e o íon lantanídeo, o qual está relacionado às mudanças no campo gerado pelos ligantes em decorrência da luz incidente, podendo relacionar o aumento desse parâmetro com a diminuição da simetria ao qual o íon Eu(III) está inserido.

-  $\Omega_4$  mostra grande relação com a polarizabilidade do íon Eu(III) em relação aos ligantes, podendo o aumento de tal parâmetro sugerir diminuição das ligações entre o íon Eu(III) e os átomos ligantes, mesma interpretação que  $\Omega_6$ , neste último a polarizabilidade é ainda mais pronunciada.

## 2.5 Complexos de lantanídeos e “efeito antena”

Para contornar o problema da baixa absorvidade molar imposta aos íons lantanídeos pelas regras de seleção, a esses íons podem ser coordenadas moléculas orgânicas que apresentem alta absorvidade molar e possam transferir energia de modo eficiente para o íon lantanídeo, esse mecanismo de sensibilização é comumente denominado “efeito antena”.<sup>26</sup>

Na formação de complexos com ligantes orgânicos, os íons lantanídeos atuam como ácidos de Lewis, pois tem a capacidade de receber pares de elétrons das bases de Lewis (ligantes), e pela classificação de Pearson são considerados ácidos duros e preferem bases duras, como moléculas contendo átomos de oxigênio ou nitrogênio para formar uma ligação coordenada, por isso, muitas vezes os complexos também recebem o nome de compostos de coordenação, se referindo à ligação existente entre o íon metálico e os átomos ligantes<sup>10</sup>, embora, a natureza desta ligação tenha um caráter iônico bastante considerável.<sup>27</sup>

Várias classes de ligantes contendo esses átomos são utilizadas para alcançar o maior grau de emissão dos íons lantanídeos, visando uma maior eficiência quântica de emissão e maior pureza de cor (monocromaticidade de emissão) devido às bandas estreitas geralmente observadas para esses íons.

Dentre os ligantes mais comuns estão as  $\beta$ -dicetonas, que são ligantes orgânicos que contem duas carbonilas, uma em posição  $\beta$  em relação à outra; ácidos carboxílicos, que apresentam um grupo carboxila; os piridínicos, que se coordenam pelo átomo de nitrogênio; e ligantes macro cíclicos, como porfirinas, éter coroa e criptatos; as bases de Schiff; entre outros ligantes.<sup>28</sup>

Os ligantes orgânicos que atuam como antenas para captar energia devem essa capacidade aos sistemas conjugados de ligações  $\pi$ ,<sup>29,30</sup> que absorvem fortemente a energia na região do ultravioleta/visível e transferem-na para o íon lantanídeo. Porém, a eficiência deste processo depende da energia do nível tripleto do ligante em relação aos níveis excitados do lantanídeo. Tal processo está simplifadamente representado na Figura 5.<sup>31</sup>

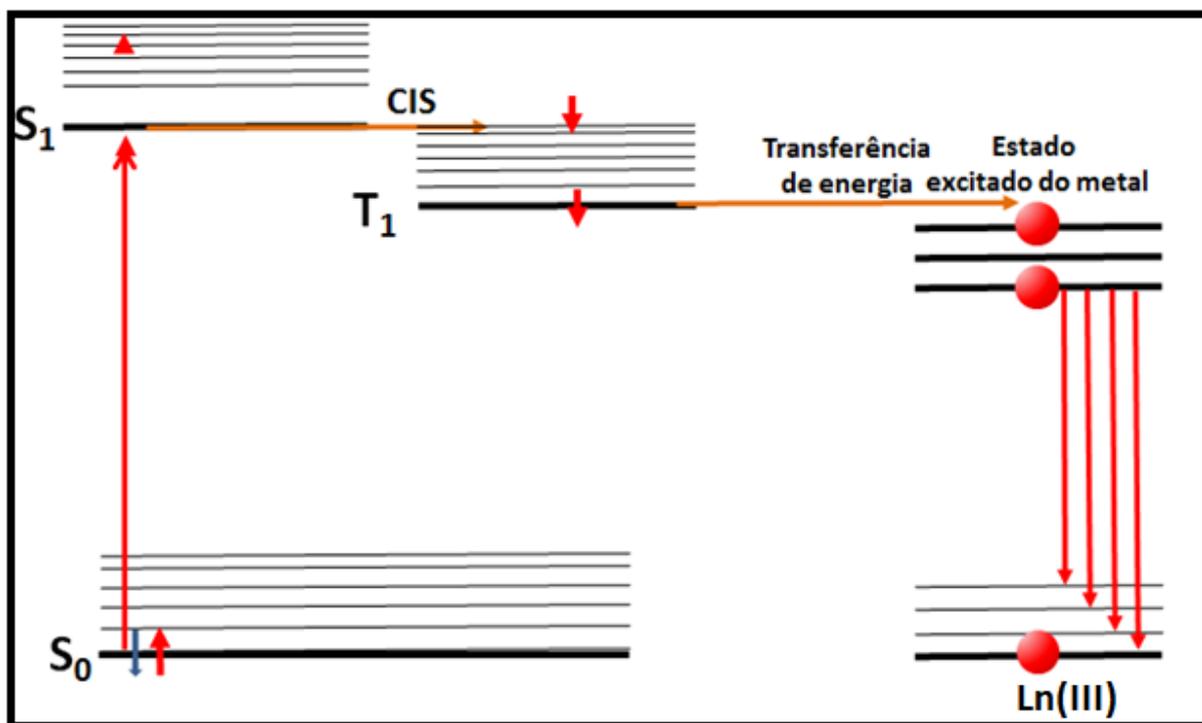


Figura 5: Diagrama simplificado de Jablonski mostrando o efeito antena em íons lantanídeos. CIS (Cruzamento Intersistemas), S para nível singlete, T para nível tripleto, os subscritos 0 para fundamental e 1 para o primeiro nível excitado.

Fonte: Adaptado da referência<sup>32</sup>

Embora a sensibilização possa ocorrer através de outros níveis de energia da molécula, o de maior eficiência é via o nível tripleto<sup>31</sup>. Se o estado tripleto do ligante estiver em um nível energético muito próximo do nível emissor do íon lantanídeo, pode ocorrer uma retrotransferência do íon para o ligante, o que acarretará na emissão não só do lantanídeo, mas também do ligante, diminuindo assim, a eficiência quântica de emissão do íon<sup>31</sup>. Se a energia do nível tripleto for muito maior do que do nível emissor a eficiência quântica será baixa, devido uma baixa probabilidade de transferência de energia<sup>33</sup>. Se a energia do nível tripleto do ligante for mais baixa do que a energia do nível emissor, será observada somente fosforescência do ligante. Desta forma, para evitar processos que causam aumento das taxas de decaimento de forma não radiativa é necessário que a energia do estado tripleto do ligante esteja em uma distância energética ótima, que para as  $\beta$ -dicetonas esse valor é de cerca de  $2000 \text{ cm}^{-1}$  do nível emissor do íon lantanídeo.

Na Figura 6 podemos ver os níveis de energia dos íons lantanídeos no estado de oxidação 3+.

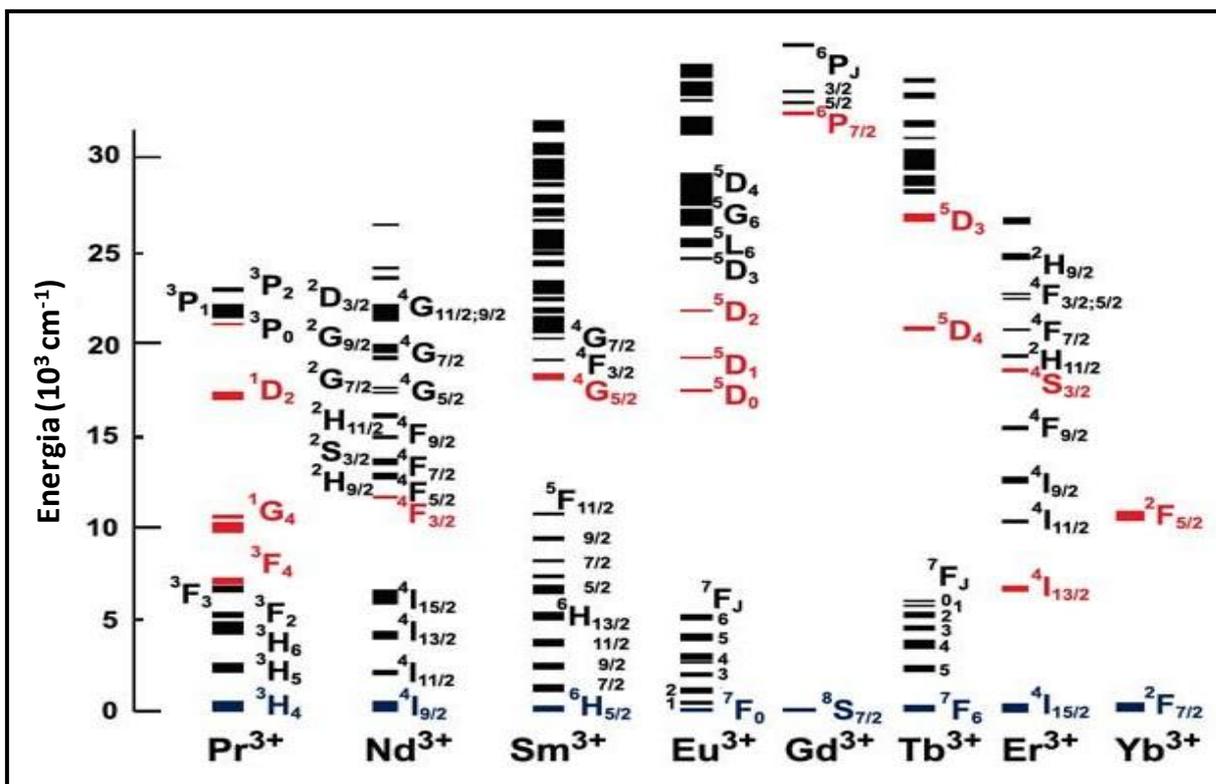


Figura 6: Diagrama parcial com os níveis de energia de alguns íons trivalentes de alguns íon lantanídeos em matriz de LaF<sub>3</sub>.

Fonte: Adaptado da referência.<sup>34</sup>

Outro fator determinante para a eficiência de emissão do íon lantanídeo é a população do nível tripleto do ligante, uma vez que a transferência ocorre preferencialmente deste nível, sendo assim, quanto maior a população do nível tripleto maior a probabilidade de emissão e eficiência quântica do íon lantanídeo. Como vimos anteriormente na representação pelo diagrama de Jablonski a população do nível tripleto é dependente do Cruzamento Intersistemas (ISC) do nível singleto excitado para o tripleto excitado, porém, este processo é proibido por spin, acarretando em baixa população do nível doador (T<sub>1</sub>) e posteriormente comprometendo a população do nível emissor impondo um limite de eficiência quântica de emissão ao complexo.<sup>29</sup>

## 2.6 Complexos bimetálicos *d-f*

Outra regra de seleção muito importante é a regra de seleção de spin.<sup>33,35</sup> Esta regra diz que uma transição será permitida quando não houver mudança de multiplicidade de spin, ou seja,  $\Delta S = 0$ . Nesse contexto é levado em consideração o número quântico momento de

spin total e, conseqüentemente, a multiplicidade ( $2S + 1$ ) do íon. Essa regra de seleção é a principal regra que limita eficientemente a ocorrência do CIS.

Nos dispositivos eletroluminescentes os éxcitons são gerados eletricamente na proporção aproximada de 25 % singletos e 75 % tripletos.<sup>36</sup> Essa proporção ocorre, pois, quando um elétron é excitado, há possibilidade de formação de três estados excitados tripleto e apenas um singlete, como mostrado na Figura 7.<sup>37</sup>

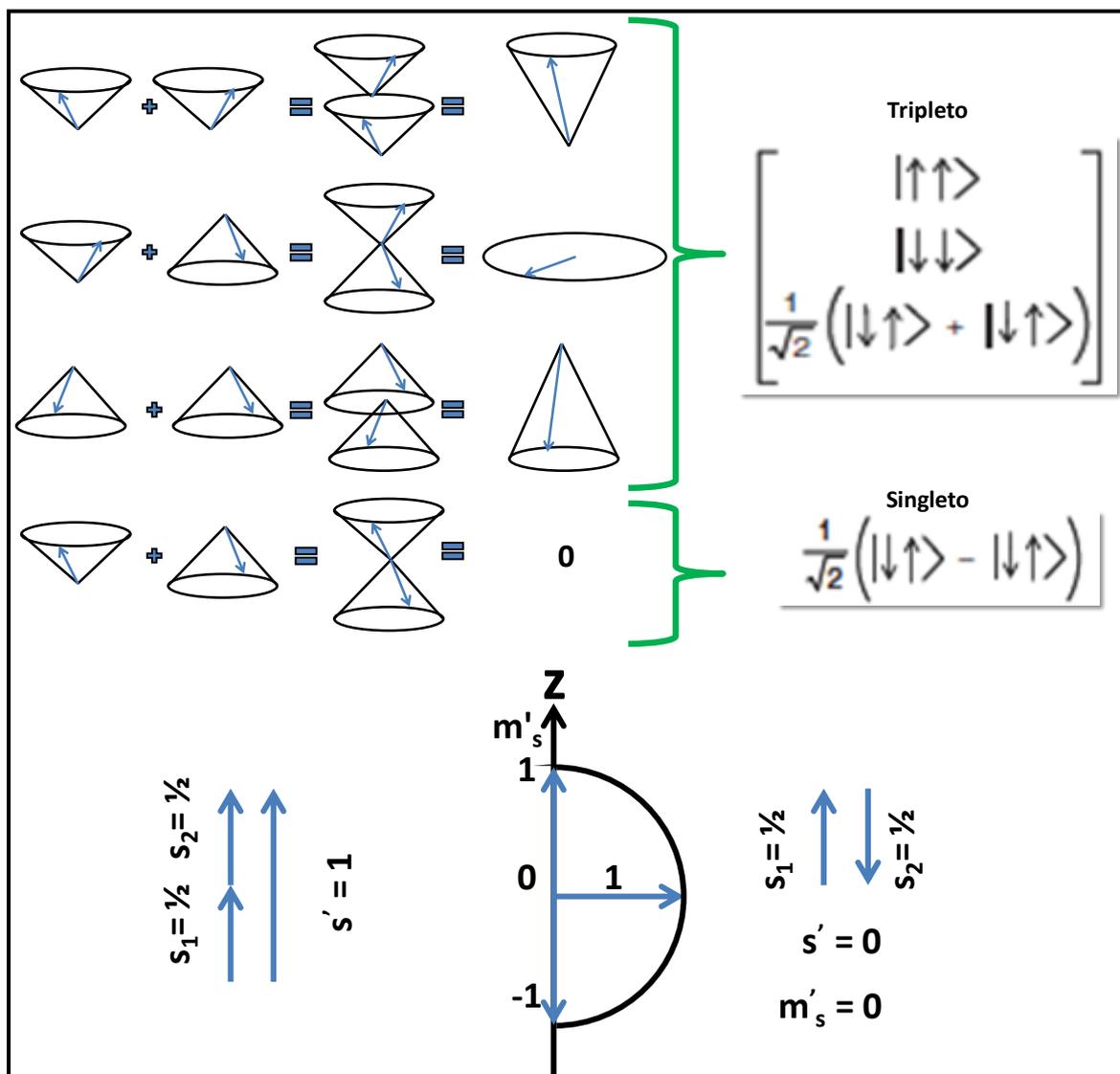


Figura 7: Representação da somatória dos spins para determinação da multiplicidade de spin.  
Fonte: Adaptado referência.<sup>37</sup>

Quando se visa a aplicação destes complexos em dispositivos moleculares conversores de luz do tipo OLEDs, a excitação da camada luminescente ocorre através da combinação elétron-buraco como mostrado na Figura 8, sem haver uma preferência para a

formação de estados excitados, sendo assim, a probabilidade de qualquer um dos quatro estados ocorrerem é a mesma, resultando em 75% de chance de tripleto e 25% singleto.<sup>36,37</sup>

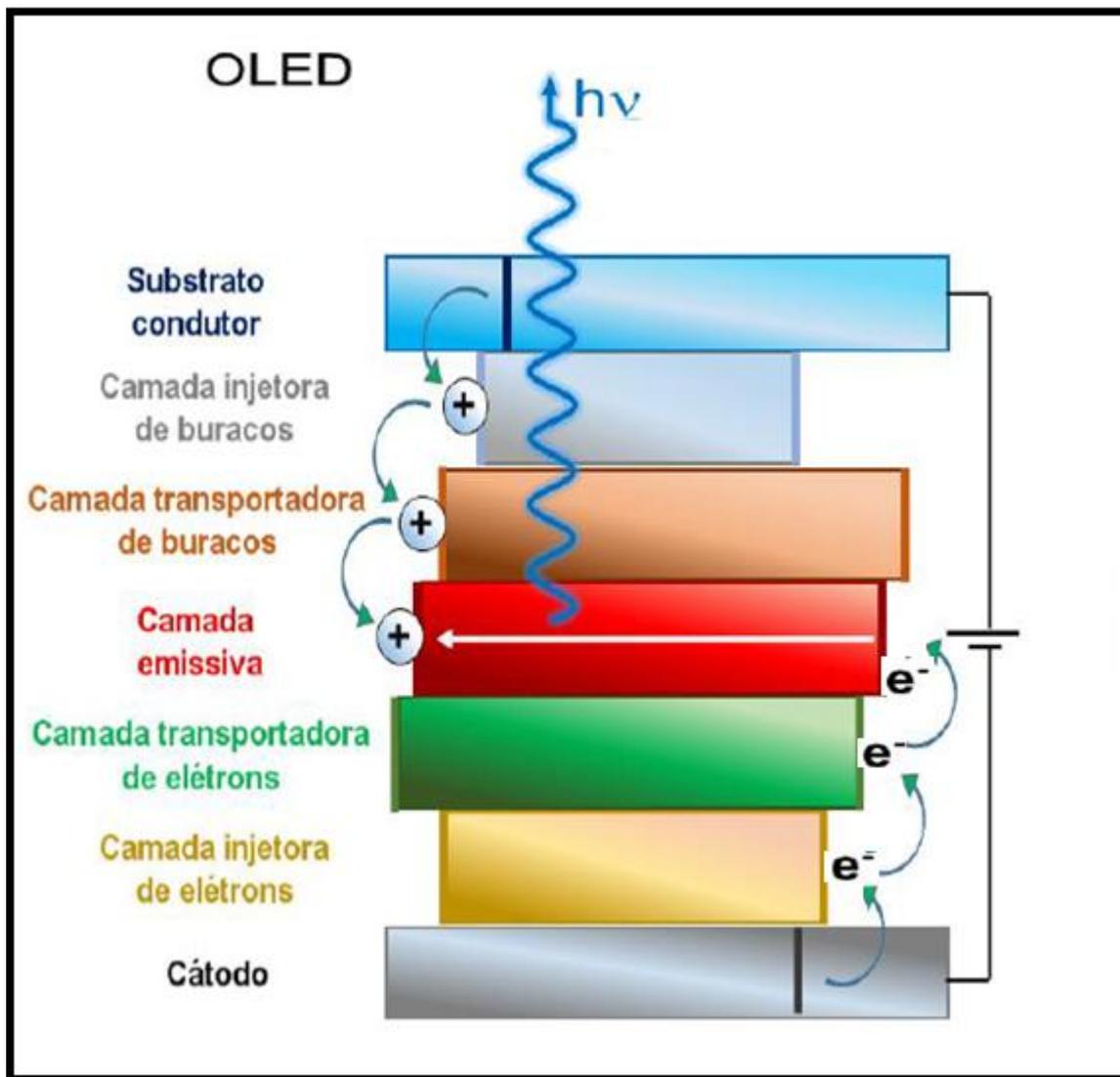


Figura 8: Esquema simplificado de um dispositivo conversor de luz do tipo OLED.  
Fonte: Adaptado da referência.<sup>38</sup>

Se a camada ativa do dispositivo for composta de um material fluorescente a eficiência teórica máxima será de 25 %, uma vez que os éxcitons tripletos não serão aproveitados. Se a camada ativa for de um material fosforescente a eficiência teórica máxima será de 75 %. É possível aproveitar 100 % dos estados excitados tendo a utilização de artifícios que misturem os estados excitados singletos e tripletos, essa mistura dos estados singleto <sup>1</sup>MLCT (Transferência de Carga Metal Ligante) e tripleto <sup>3</sup>MLCT com tripleto centrado no ligante (<sup>3</sup>LC) cria um estado híbrido, o <sup>3</sup>LC-<sup>1,3</sup>MLCT, que relaxa as regras de

seleção por spin, resultando em aumento da população deste estado híbrido predominantemente tripleto favorecendo uma fosforescência altamente eficiente. Essa mistura dos estados pode ser obtida através da coordenação da molécula orgânica a um íon metálico pesado que apresente um grande acoplamento spin-orbita, como o íon irídio(III).<sup>31, 36, 39, 40</sup>

Embora, quando a excitação é feita por fótons essa proporção possa variar bastante, essa mesma estratégia pode ser empregada na construção de uma molécula bimetálica heteronuclear entre um íon lantanídeo e um íon de metal de transição pesado para aumentar a eficiência quântica de emissão do íon lantanídeo pelo aumento na população do nível doador,  $^3L$ , que será facilitado pela maior taxa de CIS.

Desta forma, complexos bimetálicos contendo o íon irídio (III)<sup>41</sup> e íons lantanídeos, têm como função gerar um estado híbrido doador para facilitar o CIS aumentando a população deste nível e conseqüentemente a taxa de transferência de energia intercomplexos resultando no aumento da eficiência quântica de emissão do íon lantanídeo.

O íon európio(III) tem um acoplamento spin-orbita ( $\zeta$ )<sup>42</sup> de  $1326\text{ cm}^{-1}$ , esse valor é consideravelmente alto comparado aos valores dos metais de transição do período 4 e 5<sup>43</sup>, permitindo um acoplamento dos estados singletos e tripletos excitados dos ligantes orgânicos consideravelmente alto, o que acarreta em um aumento da população do estado tripleto do ligante, o que ajuda a explicar a eficiência do efeito antena em complexos de lantanídeos. No entanto, quando comparado ao irídio (III)<sup>44</sup> com o valor de  $\zeta = 4430\text{ cm}^{-1}$ , fica perceptível que compostos com este íon devem apresentar eficiências de CIS maiores, tornando o irídio um ótimo candidato a compor um complexo bimetálico com o íon európio para aumentar a eficiência de emissão deste último.

Abaixo na tabela 1 os valores de acoplamento spin-orbita para íons lantanídeos no estado de oxidação 3+.

Tabela 1: Valores de acoplamento spin-orbital os íon lantanídeos(III)<sup>42</sup>

| Íons Lantanídeo (III) | acoplamento spin-orbital ( $\zeta$ ) (cm <sup>-1</sup> ) |
|-----------------------|--|
| Ce                    | 625  |
| Pr                    | 758  |
| Nd                    | 884  |
| Pm                    | 1000   |
| Sm                    | 1157   |
| Eu                    | 1326   |
| Gd                    | 1450   |
| Tb                    | 1709   |
| Dy                    | 1932   |
| Ho                    | 2141   |
| Er                    | 2369   |
| Tm                    | 2628   |
| Yb                    | 2870   |

O esquema simplificado do diagrama de Jablonski para um complexo heterobimetálico contendo íons Ir(III) e Eu(III) está representado na Figura 9.<sup>41</sup>

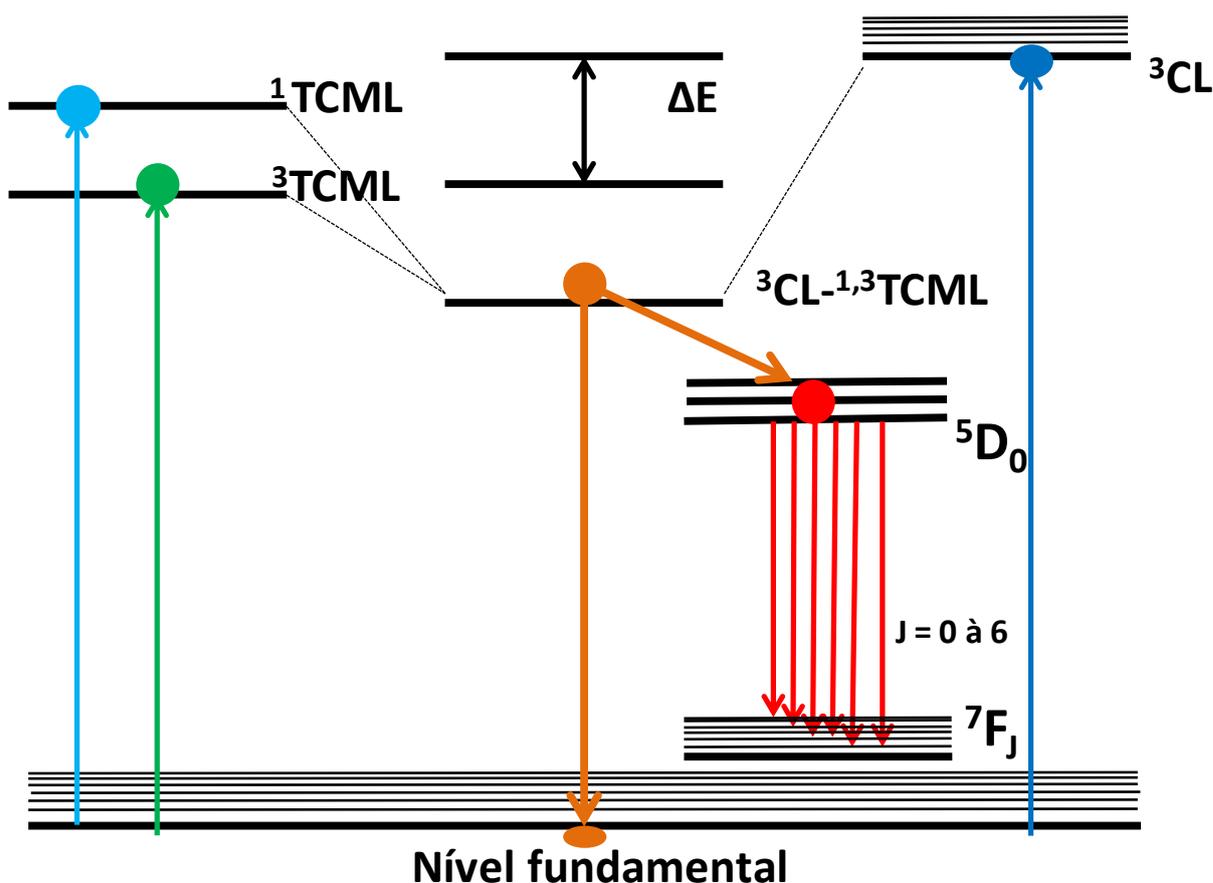


Figura 9: Representação simplificada do efeito antena nos complexos contendo Ir(III) e Eu(III). TCML (Transferência de carga metal-ligante), CL (transição centrada no ligante), 1 para os estados singletos e 3 para os estados tripletos.  $\Delta E$  é a diferença energética entre os estados  $^3CL$  e  $^3TCML$ .  $^3CL-^1,^3TCML$  é o estado híbrido formado devido ao alto acoplamento spin-órbita do íon Ir(III).

Fonte: Adaptado da literatura.<sup>24</sup>

## 2.7 Acoplamento Spin-Orbita

O acoplamento spin-órbita origina-se da interação do dipolo magnético do spin eletrônico e o campo magnético interno de um elétron em um átomo. O campo magnético interno é consequência do momento angular orbital do elétron. Em átomos leves essa interação é relativamente fraca e é responsável, em parte, pela estrutura fina dos estados excitados dos átomos. Nos átomos mais pesados, a interação spin-órbita é muito forte, devido ao campo magnético interno ser muito forte.<sup>37</sup>

Colocando o elétron como referencial fixo, o núcleo carregado move-se ao redor do elétron, desta forma, o elétron encontra-se dentro de um anel de corrente que produz um campo magnético. Assim, o núcleo carregado move-se entorno do elétron com uma velocidade  $-v$ , constituindo uma corrente  $j$ , dada pela equação 4:

$$j = -Zev \text{ (Equação 4)}$$

segundo a lei de Ampère, esta corrente produz um campo magnético  $\mathbf{B}$ , que na posição do elétron equivale a:

$$B = \frac{\mu_0 j \cdot r}{4\pi r^3} = - \frac{Ze\mu_0 v \cdot r}{4\pi r^3} \text{ (Equação 5)}$$

expressando o campo magnético  $\mathbf{B}$  em função do campo elétrico  $\mathbf{E}$  que atua sobre o elétrico, onde o campo elétrico é dado pela lei de Coulomb chegaremos a conclusão final que o campo magnético  $\mathbf{B}$  é dado pela equação 6:

$$B = - \frac{1}{c^2} v \cdot E \text{ (Equação 6)}$$

$\mathbf{B}$  é o campo elétrico experimentado pelo elétron quando este se move com uma velocidade  $v$  em relação ao núcleo e, desta forma, também pelo campo elétrico de intensidade  $\mathbf{E}$  exercido pelo núcleo sobre ele.

Nota-se pela equação 5 que a intensidade do campo magnético é diretamente proporcional tanto a carga nuclear,  $Z$ , quanto à velocidade de rotação. Em átomos pesados, o  $Z$  é consideravelmente alto, e a velocidade de rotação também é aumentada para garantir que

o elétron não se choque com o núcleo devido a forte atração eletrostática existe. Desta forma o aumento dos dois parâmetros leva a um aumento considerável da intensidade do campo magnético.

Se não existisse a interação spin-órbita, os momentos angulares orbital e de spin, **L** e **S**, de um elétron seriam independentes obedecendo a lei de conservação do momento angular, e desta forma, as regras de seleção que proíbem as transições eletrônicas principalmente quando ocorrem com mudanças de spin impediriam que as transições ocorressem.

Em átomos mais pesados o vetor do campo magnético gerado é muito forte, podendo ser comparado ao vetor magnético de spin, assim, estes dois vetores passam a ser somados havendo a junção dos números quânticos de momento angular e spin total, no qual o momento angular total é representado por:

$$J = L + S \text{ (Equação 7)}$$

o momento angular total pode ser denominado como acoplamento spin-órbita, **L** é o vetor de momento angular e **S** o vetor da somatória dos spins dos elétrons desemparelhados.

Devido a esta somatória, o vetor de spin deixa de ser exclusivo, relaxando a regra de seleção de spin, fazendo com que transições que não ocorreriam devido a essa regra sejam possíveis.

## 2.8 Complexos bimetálicos de lantanídeos com metais de transição na literatura

Complexos bimetálicos contendo íons európio e metais de transições como o irídio já foram reportados na literatura, sendo o primeiro estudo divulgado por De Cola et al.<sup>45</sup> no ano de 2005, o sistema relatado consistia na conexão dos íons metálicos através do ligante 2-(5-fenil-4H-[1,2,4]triazol-3-il)-piridina, o qual através do grupo ácido se coordenava ao íon európio e pelo nitrogênio da piridina ocorria a coordenação ao íon irídio. Este complexo apresentava as linhas de emissão características do íon európio na região do vermelho e a emissão na região do azul, referente ao complexo de irídio, essa mistura de emissão proporcionava a formação de cor branca. A cor da emissão é dependente da estequiometria usada. O espectro de emissão pode ser visualizado na Figura 10, assim como a estrutura do complexo obtido.

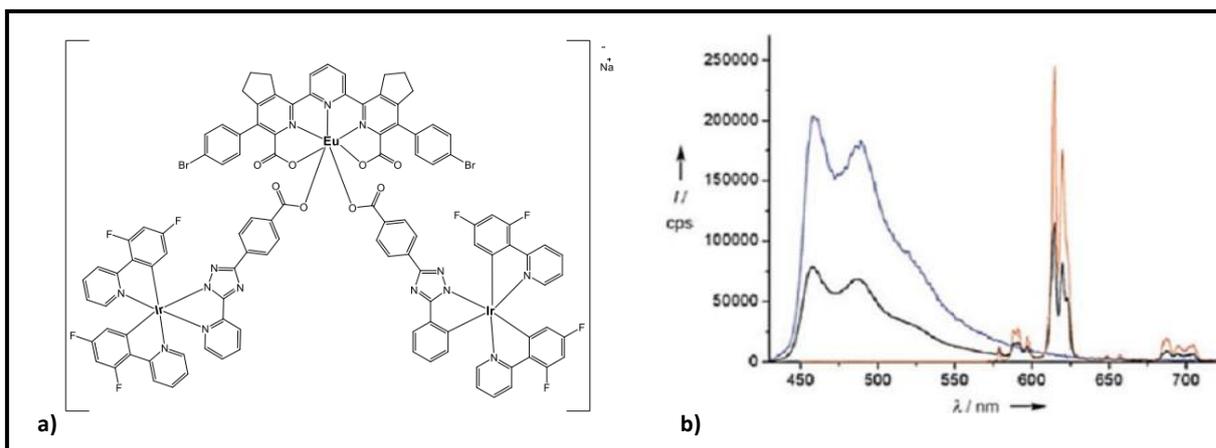


Figura 10: a) Estrutura do complexo bimetalico utilizando como ligante em ponte o 2-(5-fenil-4H-[1, 2,4]triazol-3-il)-piridina; b) Espectros de emissão dos complexos precusores e o complexo de irídio e európio.<sup>45</sup>

Em 2008, Chen et al.<sup>46</sup> relatou novos complexos heterobimetálicos, os complexos relatados apresentavam emissão unicamente do íon európio, mostrando assim que a transferência do estado híbrido  $^3L-^{1,3}TCML$  era totalmente eficiente. Tal feito foi conseguindo utilizando ligantes do tipo  $\beta$ -dicetonas em ponte entre o íon európio e o íon irídio. O primeiro,  $[\{(dfppy)_2Ir(\mu\text{-phen5f})\}_3EuCl]Cl_2$ , consiste em uma estrutura na qual a relação estequiométrica de íons Ir(III) e Eu(III) é de 3 para 1. Os ligantes ciclometalantes ligados ao íon Ir(III) contém átomos de flúor, que resulta em um aumento da energia de emissão por parte do complexo ligante de irídio, o que se soma também a alta energia do estado tripleto do ligante betadicetonato utilizado como ponte, estas características facilitam a transferência de energia para o íon Eu(III) utilizado como centro emissor. A estrutura de um dos complexos e os espectros de excitação e emissão reportado por Chen et al. pode ser visualizada na Figura 11.

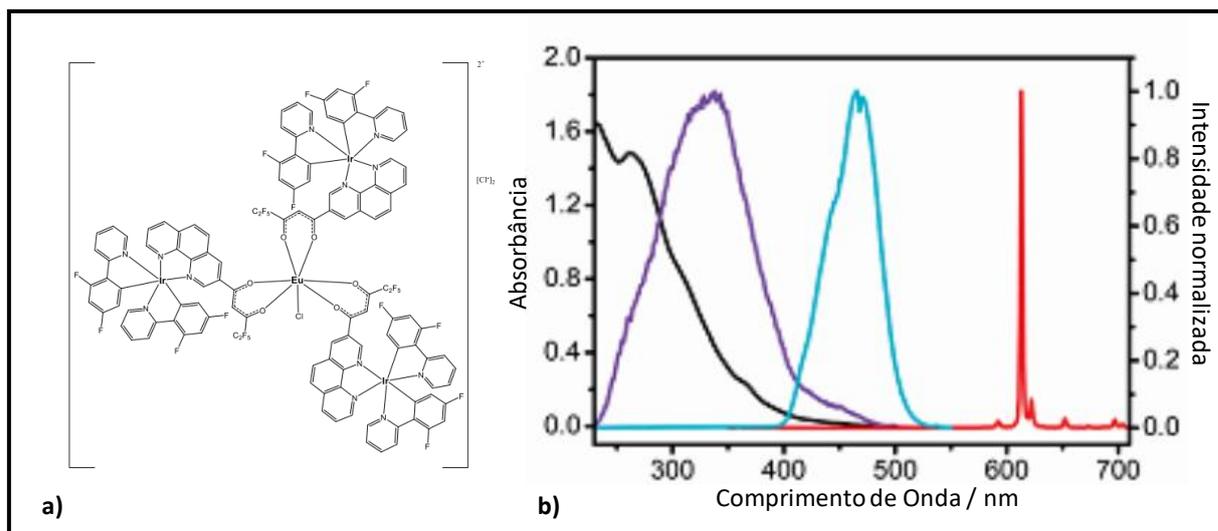


Figura 11: a) Estruturas do complexo  $[(dfppy)_2Ir(\mu\text{-phen5f})_3EuCl]Cl_2$ ; b) Espectros do complexo, sendo que Linha preta: espectro de absorção no ultravioleta-visível; Linha violeta: Espectro de excitação do complexo em solução etanólica  $1 \times 10^{-5}$  mol/L; Linha Azul: Espectro de excitação do complexo em solução etanólica  $1 \times 10^{-3}$  mol/L e; Linha vermelha: Espectro de emissão do complexo.<sup>46</sup>

O segundo complexo relatado por Chen e colaboradores,  $[(dfppy)_2Ir(\mu\text{-phen5f})Eu(TFACa)_3]$ , apresenta uma relação estequiométrica de 1 íon Ir(III) para 1 íon Eu(III). O mesmo complexo ligante de Ir(III) foi utilizado para resultar na formação do complexo heterobimetálico final, porém, ao invés da utilização de cloreto de Eu(III), foi utilizado um complexo tris de  $\beta$ -dicetona para coordenar ao ligante em ponte. Neste, também foi observado apenas as bandas estreitas de emissão do íon Eu(III) como resultado da transferência de energia tanto dos ligantes  $\beta$ -dicetonatos quanto do complexo ligante de Ir(III). Na figura 12 pode ser visto a representação da estrutura molecular da molécula  $[(dfppy)_2Ir(\mu\text{-phen5f})Eu(TFACa)_3]$ , assim como o espectro de excitação e emissão obtidos para o complexo.

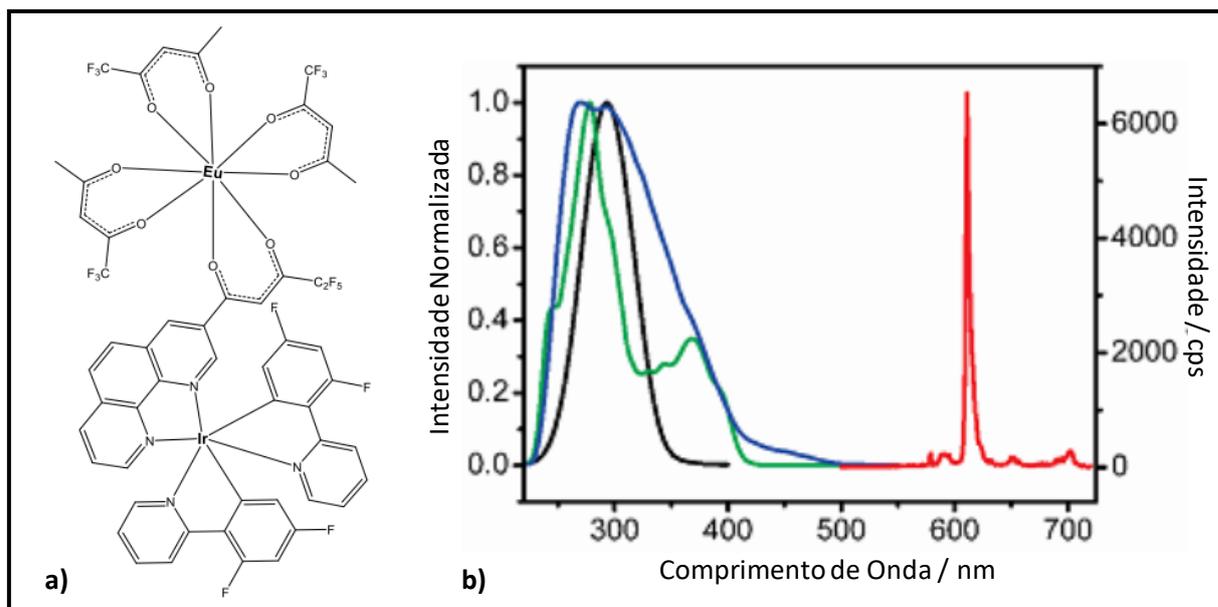


Figura 12: Linha preta: Espectro de excitação do complexo  $[\text{Eu}(\text{TfAcA})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Linha verde: Espectro de excitação do complexo  $[\text{Eu}(\text{phen5f})_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Linha Azul: Espectro de excitação do complexo  $[(\text{dfppy})_2\text{Ir}(\mu\text{phen5f})\text{Eu}(\text{TfAcA})_3]$ . Linha vermelha: Espectro de emissão do complexo  $[(\text{dfppy})_2\text{Ir}(\mu\text{phen5f})\text{Eu}(\text{TfAcA})_3]$ .<sup>46</sup>

Complexos heterobimetálicos contendo íons Ir(III) e outros lantanídeos também já foram reportados. No ano de 2009 Dan Li<sup>47</sup> e colaboradores sintetizaram um complexo contendo íons Ir(III) e Yb(III). O complexo com itérbio consiste em uma estequiometria de um íon Ir(III) para um íon Yb(III), sendo utilizado o ligante 4,4,5,5,5-pentafluoro-1-(1',10'-fenantrolin-2'-il)pentano-1,3-diona (phen5f) como ligante em ponte, sendo o sítio da fenantrolina coordenado ao íon Ir(III) e o sítio  $\beta$ -dicetonato ao íon Yb(III), como apresentado na figura 13. Neste trabalho o complexo heteroléptico de Ir(III) apresentou emissão na região do laranja/avermelhado, com máximo de emissão em 586 nm, já no complexo heterobimetálico a emissão observada apresentou máximo em 918 nm, na região do infravermelho, proveniente das transições do íon Yb(III), com baixa intensidade de emissão. A baixa intensidade de emissão provavelmente se deve ao baixo número de coordenação ao íon Yb(III) por moléculas sensibilizadoras, pois o íon encontra-se coordenado pela  $\beta$ dicetona em ponte, duas moléculas de etanol, uma molécula de água e dois íons cloreto.

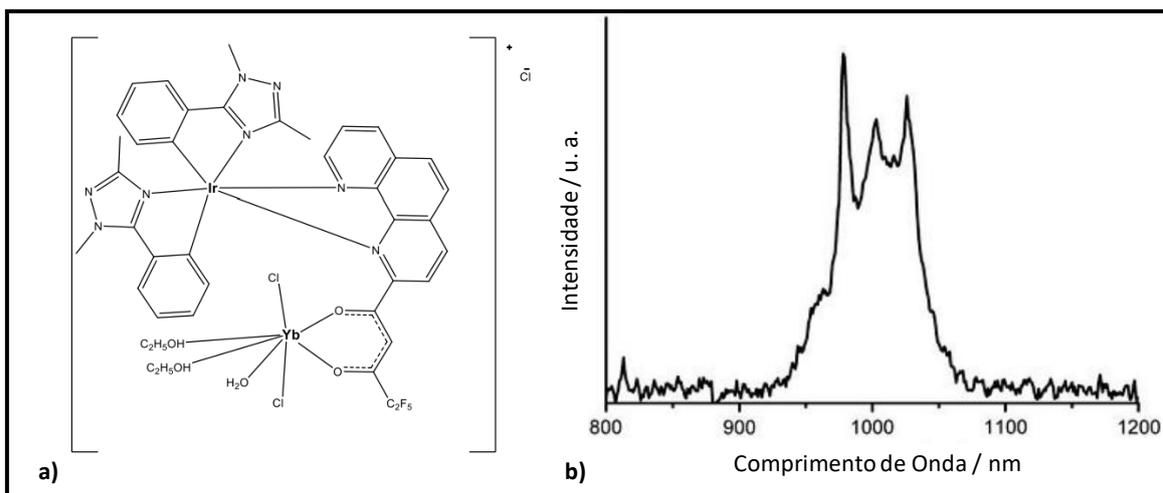


Figura 13: (a) Estrutura do complexo  $[(pdt)_2Ir(\mu\text{-phen5f})YbCl_2(CH_3CH_2OH)_2(H_2O)]Cl$ . (b) Espectro de emissão do complexo  $[(pdt)_2Ir(\mu\text{-phen5f})YbCl_2(CH_3CH_2OH)_2(H_2O)]Cl$ .<sup>47</sup>

Lian<sup>48</sup> e colaboradores no ano de 2011, sintetizaram dois novos complexos com os íons Eu(III) e Ir(III), variando os ligantes ciclometalantes ligados ao íon Ir(III). No primeiro complexo  $[(dfppy)_2Ir(l\text{-pmc})]_3EuCl_3$ , foi utilizado um ligante ciclometalante com átomos de flúor (F) como substituintes no anel aromático, e como ligante em ponte foi utilizado um ácido carboxílico pirimidínico. A complexação ao íon Ir(III) ocorreu através de um átomo de oxigênio do grupo ácido e um nitrogênio do anel, da mesma forma que ao íon Eu(III), porém, no lado oposto. A junção do ligante pirimidínico com os ligantes ciclometalantes ligados ao íon Ir(III) resultou em um estado tripleto suficientemente alto para ocorrer a transferência de energia ao íon Eu(III), sendo possível visualizar apenas a emissão referente as bandas estreitas do íon Eu(III) proveniente do  $^5D_0$ . A estrutura do complexo e os espectros de emissão podem ser visualizado na figura 14.

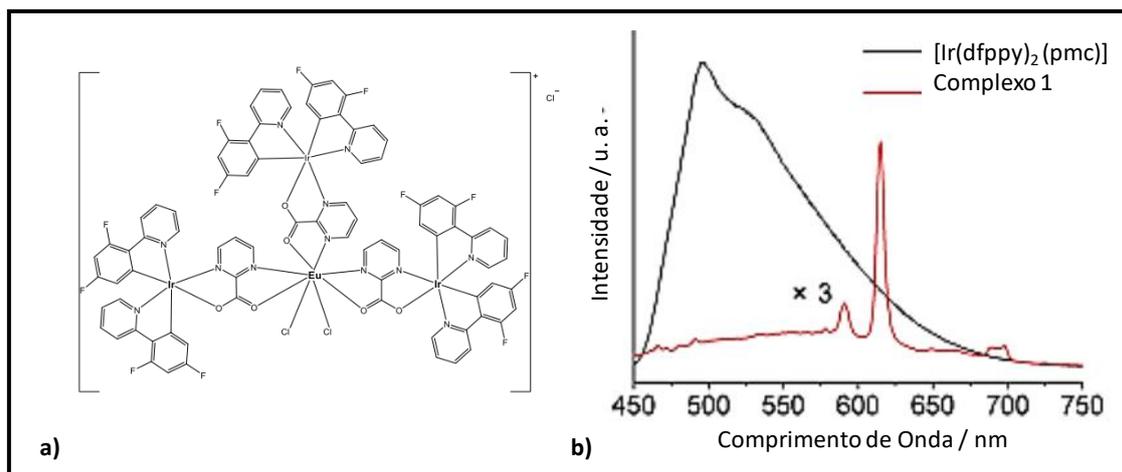


Figura 14 (a) Estrutura do complexo  $[(dfppy)_2Ir(l-pmc)]_3EuCl_2$  (b) Espectros de Emissão dos complexos  $[(dfppy)_2Ir(l-pmc)]_3$  (linha preta) e  $[(dfppy)_2Ir(l-pmc)]_3EuCl_2$  (linha vermelha).<sup>48</sup>

No segundo complexo sintetizado no trabalho,  $[(ppy)_2Ir(l-pmc)]_3EuCl_3$ , os átomos de flúor foram substituídos por átomos de hidrogênio. Essa substituição resultou em diminuição da energia do estado híbrido formado, dificultando a transferência de energia para o estado excitado do íon Eu(III). O complexo não apresentou emissão por parte do íon Eu(III). Na figura 15 é apresentada a estrutura do segundo complexo heterobimetálico sintetizado e a comparação entre os espectros de emissão dos dois complexos heteroléticos utilizados como ligantes ao íon Eu(III). Tal estudo, mostrou que há grande relação entre a energia das moléculas utilizadas como ligantes ciclometalantes ao íon Ir(III), sendo que, a presença de grupos que deslocam a densidade eletrônica do anel para si, atua no aumento da energia do estado tripleto híbrido formado no complexo heterobimetálico final.

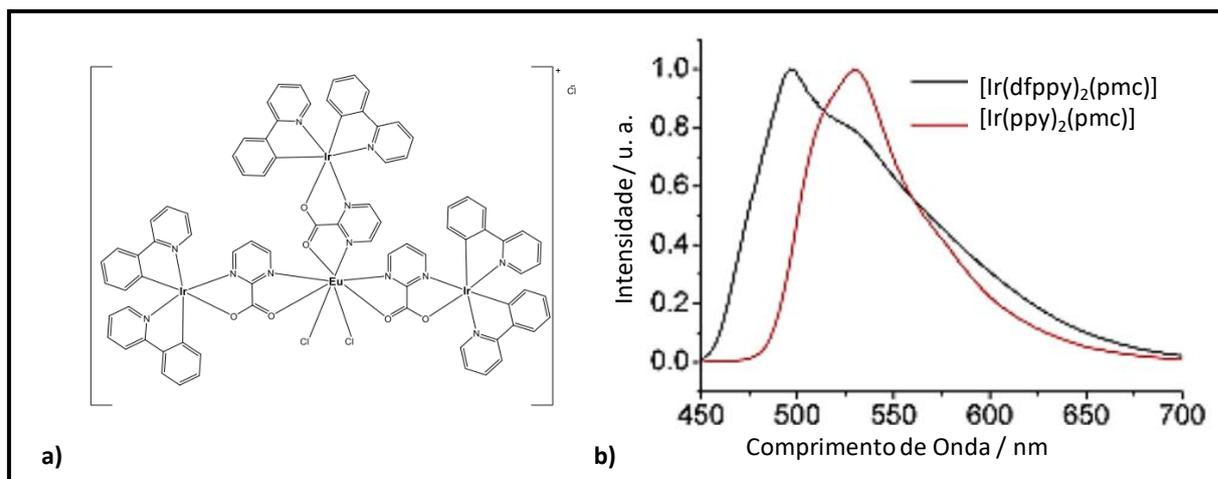


Figura 15: (a) Estrutura do complexo  $[(ppy)_2Ir(l-pmc)]_3EuCl_2$ . (b) Espectros de emissão dos complexos  $[(dfppy)_2Ir(l-pmc)]_3EuCl_2$  e  $[(ppy)_2Ir(l-pmc)]_3EuCl_2$ .<sup>48</sup>

Ainda no ano de 2011 Sykes<sup>49</sup> e colaboradores publicaram um artigo de grande importância para a linha de pesquisa. Eles desenvolveram uma série de complexos heterobimetálicos substituindo os ligantes ciclometalantes ligados ao íon Ir(III) e também o ligante em ponte que liga os dois centros metálicos. Em todos os complexos sintetizados foi mantida a relação estequiométrica de um íon Ir(III) para um íon Eu(III), sendo que ao íon Eu(III) ligantes  $\beta$ -dicetonatos foram ligados para completar a esfera de coordenação e auxiliar no processo de sensibilização.

Nestes complexos foi observada a emissão do íon Eu(III) como resultado da alta energia do estado tripleto formado, que nos complexos heterolépticos apresentam emissão no azul. Ao realizar uma mistura dos complexos heterobimetálicos com os respectivos complexos heterolépticos precursores foi possível observar a emissão de luz branca devido a somatória da emissão na região do azul por parte do complexo de Ir(III) e das bandas estreitas de emissão do íon Eu(III) na região do vermelho. As estruturas dos complexos e os espectros de emissão para ambos podem ser visualizados nas figuras 16 e 17.

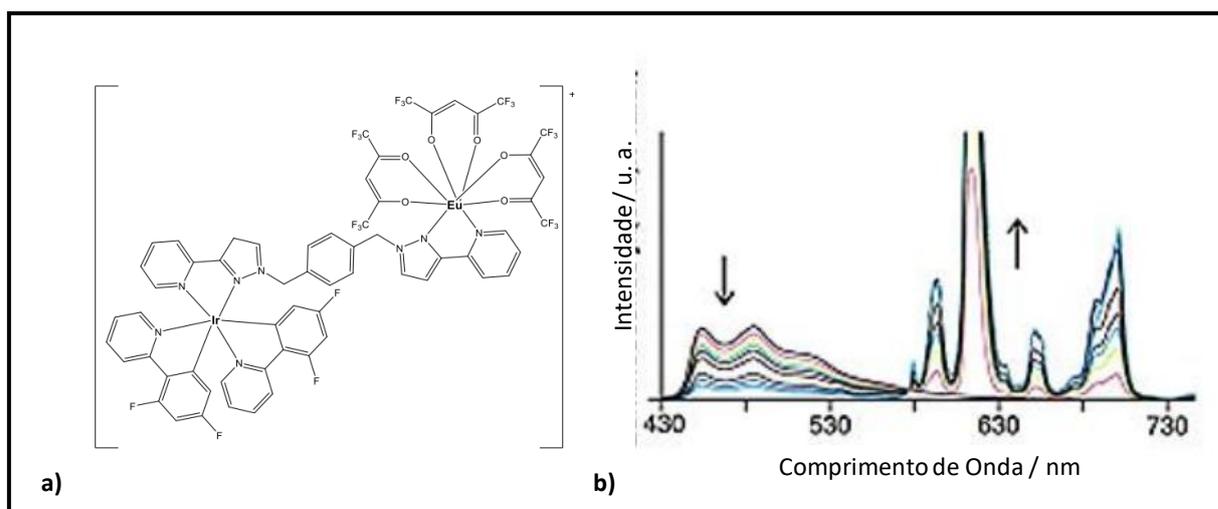


Figura 16: (a) Estrutura do complexo bimetalico com um ligante com grupos fenilpirazol separados por um grupo fenil usado como ponte entre os metais e difluorofenilpiridina coordenado ao irídio. (b) Espectro de emissão do complexo bimetalico formado.<sup>49</sup>

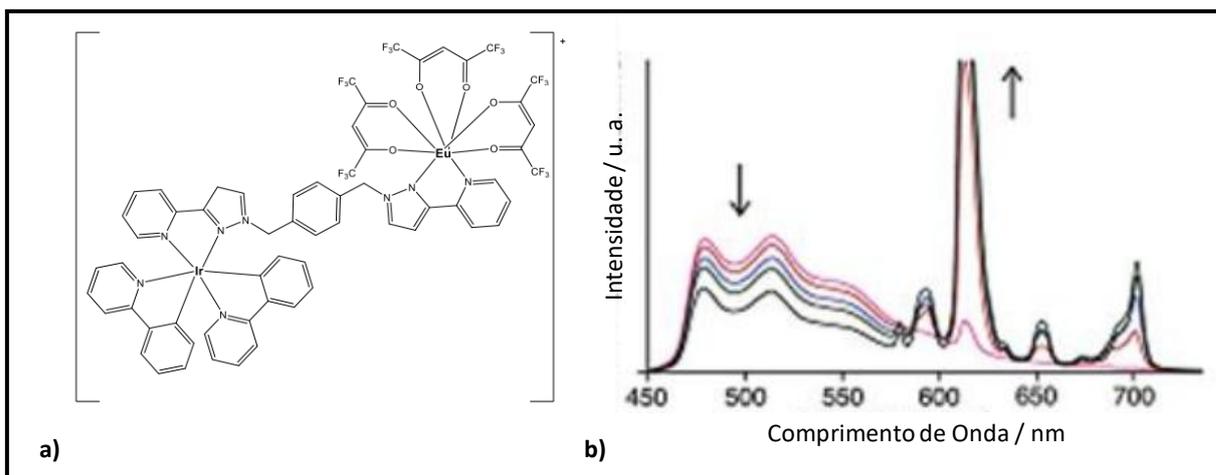


Figura 17: (a) Estrutura do complexo bimetalico com um ligante com grupos fenilpirazol separados por um grupo fenil usado como ponte entre os metais e fenilpiridina coordenado ao iridio. (b) Espectros de emissão do complexo bimetalico formado.<sup>49</sup>

A publicação deste trabalho mostrou que a energia do ligante utilizado em ponte é também de grande importância para a sensibilização do íon Eu(III) no complexo heterobimetalico final, sendo necessário realizar um estudo detalhado para a escolha tanto dos ligantes ciclometalantes coordenados ao íon Ir(III) como do ligante em ponte ligando os dois centros metálicos.

Em nosso grupo de pesquisa alguns complexos heterobimetalicos já foram sintetizados em trabalhos anteriores. Na dissertação de mestrado, Filipe Miranda Cabral relata a síntese dos complexos bimetalicos,  $[\text{Eu}\{\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-bpda})\}_3]$  e  $[\text{Eu}\{\text{Ir}(\text{bzq})_2(\mu\text{-bpda})\}_3]$ , cujas estruturas propostas e simuladas são apresentadas nas Figura 18 a) e b), respectivamente.<sup>50</sup> Ambos os complexos apresentavam um ligante diácido carboxílico como ponte entre os centros metálicos, porém, foi substituído os ligantes ciclometalantes coordenados aos íons Ir(III).

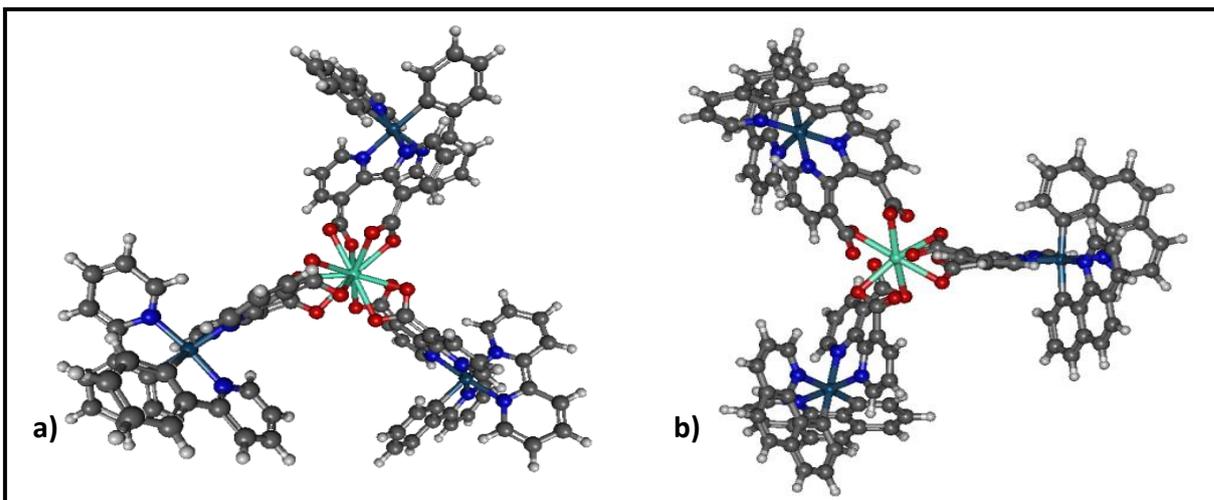


Figura 18: a) Geometria obtida para o complexo  $[\text{Eu}\{\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-bpda})\}_3]$  usando o software MOPAC2012, b) Representação da estrutura do complexo  $[\text{Eu}\{\text{Ir}(\text{bzq})_2(\mu\text{-bpda})\}_3]$  obtida utilizando o software MOPAC2012.

Ambos complexos apresentaram uma banda larga de emissão na região do vermelho com alta pureza de cor, com comprimento de onda dominante em 595 e 597 nm, respectivamente, porém, para a utilização em dispositivos que utilizem o sistema RGB (red, green and blue) para a fabricação de telas é desejável bandas mais estreitas de emissão. Nestes dois sistemas estudados o componente vermelho é resultado de uma banda larga referente ao sistema ligante-irídio com pequenos picos sobrepostos referentes à emissão do íon európio, uma vez que não houve sensibilização completa do íon lantanídeo, devido provavelmente à energia do nível tripleto híbrido do ligante complexo de irídio ser baixo para a sensibilização eficiente.<sup>50</sup>

Na tentativa de aumentar a energia do estado tripleto híbrido Edy Ferreira Santana, em seu trabalho de mestrado, sintetizou dois novos complexos bimetálicos:  $[\text{Eu}\{\text{Ir}(\text{amppz})_2(\text{bpda})\}_3]$  e  $[\text{Eu}\{\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})\}_3]$ , ambos utilizaram o mesmo ligante como ponte, porém substituindo os ligantes auxiliares ppy e bzq por ligantes com energias de tripleto mais altas, o amppz e ppz. Nestes complexos, também, houve uma sobreposição da banda de emissão do complexo de irídio com maior participação de emissão do íon európio que nos casos anteriores. Foram realizadas medidas de luminescência resolvida no tempo e observou-se que a emissão do componente do complexo de irídio é mais rápido que a emissão do európio, podendo ser observada emissão pura do európio após certo atraso de detecção.<sup>51</sup>

## 2.9 Utilização de ligantes ciclometalantes

Muitos grupos de pesquisa utilizam espectroscopia de alta resolução para entender e estudar o estado excitado em complexos de metais de transição e ligantes ciclometalantes. Através destes estudos estabeleceu-se que origem da emissão nestes complexos partem do estado excitado de mais baixa energia, que se trata de uma mistura entre os estado tripleto centrado no ligante ( $^3\text{LC}$ ) com o estado singleto de transferência de carga metal-ligante ( $^1\text{MLCT}$ ), que é causada pelo alto acoplamento spin-orbita nos metais de transição.<sup>52-57</sup>

As misturas entre os estados  $^1\text{MLCT}$  e  $^3\text{LC}$  podem ser tratadas pela aplicação da teoria de perturbação de primeira-ordem, o qual é representada pela equação abaixo.

$$\Psi_{T1} = \sqrt{1 - \alpha^2} |^3\text{LC}\rangle + \alpha |^1\text{MLCT}\rangle \text{ (Equação 8)}$$

Onde  $\Psi_{T1}$  é a função de onda do estado excitado de mais baixa energia gerado e  $\alpha$  é o coeficiente que dá a estimativa do grau do caráter singleto no estado tripleto não perturbado ( $^3\text{LC}$ ).<sup>36-41</sup> O valor de  $\alpha$  pode ser previsto aproximadamente através da Equação 9 abaixo.

$$\alpha = \frac{\langle ^3\text{LC} | \text{HSO} | ^1\text{MLCT} \rangle}{\Delta E} \text{ (Equação 9)}$$

onde  $\langle ^3\text{LC} | \text{HSO} | ^1\text{MLCT} \rangle$  é o acoplamento spin-orbita matrix do elemento, caracterizado pela força do acoplamento entre os estados  $^3\text{LC}$  e  $^1\text{MLCT}$ , e  $\Delta E$  é a diferença de energia entre os dois estados.

Fortes doadores sigmas como  $\text{C}^-$  presentes em ligantes ciclometalantes estabilizam o estado  $^1\text{MLCT}$  e diminui a diferença de energia que o separa do estado  $^3\text{LC}$ .<sup>36</sup> Desta forma a presença de um menor valor no divisor da equação 9, resulta em maior energia da função de onda do estado tripleto misto formado. Vale resaltar que em complexos com ligantes ciclometalantes a emissão é proveniente principalmente de estados  $^3\text{LC}$ , que apresenta energia maior que o estado  $^3\text{MLCT}$ , bastante característico em complexos com ligantes  $\text{N}^-\text{N}$ .

## 2.10 O Pacote LUMPAC

O LUMPAC<sup>58</sup>, *Luminescence package*, foi um projeto desenvolvido no Laboratório de Química computacional da Universidade Federal de Sergipe (UFS) durante o período de

2008 à 2013, tendo como coordenador o Prof. Dr. Ricardo Freire, o pesquisador Diogo Dutra como responsável pelo desenvolvimento e implantação dos métodos químicos e Thiago Bispo foi responsável pela interface gráfica do *software*.

O desenvolvimento do *software* foi motivado devido à ausência de uma ferramenta computacional que continha modelagem das estruturas teóricas já propostas por Sá e colaboradores e também de modelos de transferência de energia em compostos de terras-raras.

Desde a década de 80 diversos modelos teóricos foram desenvolvidos, tentando modelar a transferência de energia, interações do campo ligante, das ligações químicas, otimização da geometria e cálculo dos estados excitados, tendo o Professor Oscar Loureiro Malta, da Universidade Federal de Pernambuco, como contribuidor direto de muito desses modelos.

Porém, devido à alta complexidade da utilização e realização dos cálculos através desses *softwares*, a utilização era restrita, sendo utilizada por poucos grupos de pesquisa. O LUMPAC é um *software* que apresenta uma interface de fácil entendimento, tendo outros *softwares* implementados para a realização dos cálculos de otimização da geometria (MOPAC) e determinação das energias dos estados excitados (ORCA).

A página principal do programa apresenta alguns módulos para diferentes cálculos, sendo o primeiro módulo para a otimização da geometria do estado fundamental utilizando a aproximação do modelo *Sparkle* presente no programa MOPAC. O segundo módulo conta com a utilização do programa ORCA, que possibilita o cálculo dos estados excitados singlete e tripleto do componente orgânico do sistema.

O terceiro módulo é destinado aos cálculos das propriedades luminescentes do sistema contendo íon Eu(III), sendo possível o cálculo de parâmetros experimentais a partir do espectro de emissão e tempo de vida experimentais, obtendo os parâmetros de Judd-Ofelt ( $\Omega_\lambda$ ), taxas de decaimento radiativo ( $A_{\text{rad}}$ ) e taxa de decaimento não-radiativo ( $A_{\text{nrad}}$ ) e eficiência quântica de emissão ( $\eta$ ). Todos os parâmetros descritos acima também podem ser calculados para as estruturas previamente otimizadas no primeiro módulo e realizados os cálculos dos estados excitados no segundo módulo, assim como o rendimento quântico de emissão ( $\Phi$ ) através de modelos desenvolvidos por Malta para gerar os mesmos parâmetros teóricos.

No quarto e último módulo, há uma interface para conversão de diferentes extensões de arquivos para que possam ser lidos pelos diversos *softwares* que a plataforma utiliza.

## 3 Objetivos

### 3.1 Objetivos gerais

O trabalho teve como objetivo sintetizar e caracterizar novos complexos heterobimetálicos de irídio e lantanídeos e estudar os processos fotofísicos comparando com as propriedades dos complexos monocentrados precursores. Para tanto, dois ligantes tipo C<sup>N</sup> foram utilizados como ligantes em ponte pela modificação de suas estruturas: ao ligante amppz foi adicionada a função base de Schiff, e ao ligante Fempc foi adicionada a função ácido carboxílico. Também foi proposta uma rota de síntese adaptada para a obtenção de complexos de irídio com ligantes em ponte do tipo N<sup>N</sup> e posteriormente a síntese dos complexos heterobimetálicos utilizando os ligantes em ponte N<sup>N</sup>.

### 3.2 Objetivos Específicos

#### Capítulo 1:

- Síntese e caracterização dos complexos monocentrados de Eu(III) e Gd(III) com os ligantes do tipo N<sup>N</sup> (bpdc – 2,2' bipyridina – 3,3' ácido dicarboxílico e bqdc – 2,2' biquinolina – 4,4' dicarboxilato dipotássio);
  - Estudo luminescente dos complexos por espectroscopia de fotoluminescência;  
Preparo de filmes de látex com o complexo de Eu(III) e o ligante bpdc, estudo térmico, de superfície e luminescente;
  - Síntese e caracterização dos complexos heterolépticos de Ir(III) com ligantes do tipo N<sup>N</sup> através de uma metodologia adaptada;  
Estudo do comportamento luminescente dos complexos de Ir(III) à temperatura ambiente, ~300K, à 77 K e imobilizado em PMMA;
  - Síntese e caracterização dos complexos heterobimetálicos de Ir(III)-Eu(III) ligados em ponte através dos ligantes N<sup>N</sup>;
  - Comparação das propriedades luminescentes dos complexos monocentrados de Eu(III) e heterolépticos de Ir(III) aos heterobimetálicos.

## Capítulo 2:

- Síntese e caracterização dos ligantes bases de Schiff a partir da condensação da molécula 5 – amino – 3, metil – 1 – fenilpirazol (amppz) com salicilaldeído, modificando o grupo R deste último;
- Estudo fotofísico (determinação das energias dos orbitais de fronteira HOMO e LUMO utilizando cálculos DFT e experimentais indiretos por Voltametria cíclica e UV-vis);
- Estudo luminescente das bases de Schiff;
- Síntese e caracterização dos complexos heterolépticos de Ir(III) e os ligantes base de Schiff sintetizados;
- Estudo luminescentes dos complexos de Ir(III) sintetizados com as bases de Schiff.

## Capítulo 3:

- Síntese e caracterização do ligante ácido carboxílico a partir da molécula Etil-5-trifluoro-1-fenilpirazol-4-carboxilato (Fempc);
- Síntese e caracterização dos complexos monocentrados de Eu(III) e Gd(III) com o ligante ácido carboxílico;
- Estudo luminescente do complexo monocentrado;
- Determinação da estrutura molecular do complexo através de cálculos semiempíricos utilizando o pacote LUMPAC;
- Síntese e caracterização do complexo do heterobimetálico de Eu(III)-Ir(III) com o novo ligante ciclometalante ácido carboxílico, Fmpc.
- Estudo luminescente do complexo heterobimetálico e comparação com os dados obtidos para o complexo monocentrado.

## **4 CARACTERIZAÇÕES**

O procedimento experimental será apresentado nos respectivos capítulos onde se encontram as suas caracterizações para cada ligante e/ou complexo, abaixo se encontram as caracterizações estruturais, de superfície, térmicas e luminescentes que foram utilizadas, sendo comuns a todos os capítulos:

### **4.1 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FTIR)**

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  $\text{cm}^{-1}$ . Este equipamento encontra-se no Laboratório Didático do Departamento de Química e Bioquímica da FCT – UNESP – Presidente Prudente.

### **4.2 Espectroscopia de absorção eletrônica 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 acetonitrila ou diclorometano com concentrações conhecidas ( $\sim 10^{-4}$  mol  $\text{L}^{-1}$ ) e as medidas foram realizadas utilizando cubetas de quartzo com 1 cm de caminho óptico, usando o solvente sem o analito na cubeta de referência. Este equipamento encontra-se no Laboratório Didático do Departamento de Química e Bioquímica da FCT – UNESP – Presidente Prudente.

### **4.3 Análise térmica – Termogravimetria (TG)**

As medidas de Termogravimétricas foram realizadas utilizando um equipamento da marca TA Instruments modelo SDTQ600, o qual opera medidas simultâneas de DSC e TGA. Este equipamento se encontra no Laboratório de Difração de Raios X sob a coordenação do Prof. Dr. Silvio Rainho Teixeira no Departamento de Física da FCT – UNESP – Presidente Prudente

#### 4.4 Espectroscopia de Fotoluminescência (EFL)

Os espectros do **capítulo 1** foram obtidos utilizando o espectrofluorímetro Horiba Jobyn Yvon Fluorolog,, equipado com CW e lâmpadas de Xenônio pulsadas como fontes de excitação. As curvas de decaimento de emissão foram obtidas usando um sistema de canais TCSPC 2048, usando uma lâmpada de Xenônio pulsada de 150 W como fonte de excitação. Este equipamento encontra-se no Instituto de Física de São Carlos (IFSC-USP) sob a responsabilidade da Profa Dra Andréa Stucchi de Camargo.

Os espectros de fotoluminescência do **capítulo 2** foram realizadas em um Espectrofotômetro PerkinElmer, modelo LS-55, equipado com lâmpada de Xenônio pulsante para análise de Fluorescência e de Fosforescência de 9,9 Watts de potência com excitação no intervalo de 200 a 800 nm e emissão no intervalo de 200 a 900 nm com comando de ordem zero selecionável e também uma fotomultiplicadora R928 PMT disponível para toda a escala e sincronicidade de varredura com comprimento de onda constante. As amostras foram acondicionadas em um suporte para amostras sólidas. 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 entre as velocidades de 10 a 1500 nm/minuto. Está também equipado com uma roda de filtros controlada por software no monocromador de emissão, com filtros de 48 interrupções 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, suportes e acessórios encontram-se no Laboratório de Luminescência em Materiais e Sensores (LLuMeS) no Departamento Departamento de Química e Bioquímica da FCT-Unesp, sob responsabilidade da Profa. Dra. Ana Maria Pires e Prof. Dr. Sergio Antonio Marques de Lima.

Os espectros do **capítulo 3** foram obtidos em um espectrofluorímetro da marca Horiba Jobin Yvon Fluorolog-3 sob responsabilidade do Prof. Dr. Eduardo José Nassar (UNIFRAN), com uma lâmpada de Xe contínua (450 W) para excitação, monocromador duplo tanto na excitação como emissão e um fotomultiplicador R 928 Hamatsu. A emissão foi coletada em 90° a partir do feixe de excitação. As curvas de decaimento foram medidas utilizando-se um acessório fosforímetro equipado com uma lâmpada de Xe (5 J / Pulse).

#### **4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

As medidas de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas utilizando um microscópio da marca Carls Zeiss, modelo EVO LS15 utilizando detector de elétrons secundários (SE) em alto vácuo e temperatura constante. A amostra foi metalizada com uma fina camada de ouro utilizando o Sputtering da marca Quorum modelo Q 150 R ES. Este equipamento encontra-se na FCT – UNESP – Presidente Prudente.

#### **4.6 Espectrometria de Massas (MALDI TOF)**

As medidas de MALDI TOF foram realizadas na UFMG – Universidade Federal de Minas Gerais, utilizando matriz de CHCA sob supervisão do Professor Dr. Thiago Verano-Braga.

#### **4.7 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio ( $^1\text{H}$ -RMN)**

As medidas foram realizadas no espectrômetro Bruker Avance III HD 600 (14, 1T). Este equipamento encontra-se no Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear do Departamento de Físico-Química no Instituto de Química – UNESP, Araraquara.

#### **4.8 Análise Elementar**

As medidas de foram realizadas no equipamento Analisador Elementar Flash EA 1112 (Thermo Scientific), podendo determinar carbono, nitrogênio, hidrogênio e enxofre (CNHS). O equipamento encontra-se na Universidade Federal do ABC nas Centrais Experimentais Multiusuários.

#### **4.9 Cálculo dos Orbitais de Fronteira**

Para obter os orbitais de fronteiras foi necessário realizar otimização da geometria do estado fundamental das moléculas.

As moléculas foram desenhadas utilizando o *software HyperChem*, onde também foi realizada uma pré-otimização utilizando métodos de mecânica molecular, neste método é

considerado que os átomos estão ligados através de molas, sendo os átomos acomodados de forma a obter a menor energia para o sistema. Após a pré-otimização foi realizada a otimização da geometria utilizando o modelo *Sparkle/AM1* embutido no *software* MOPAC 2016 na interface LUMPAC, que utiliza a teoria do funcional da densidade (DFT) para obter o estado fundamental de menor energia.

Após obter a estrutura otimizada foi utilizado o *software* AVOGADRO para gerar o arquivo de entrada para realização dos cálculos dos orbitais de fronteira no *software* ORCA.

Para tanto foi utilizada a base de dados def2-SVP, com o método DFT e a função B3LYP considerando a molécula com multiplicidade igual 1 (estado fundamental).

Ao final os orbitais de fronteira foram visualizados no *software* AVOGADRO e o espectro de absorção eletrônica teórico no *software* ChemCraft.

#### 4.10 Cálculos semiempíricos Utilizando o Pacote LUMPAC

Através das caracterizações estruturais realizadas para os complexos de Eu(III) foi desenhada a estrutura que compreendesse as medidas realizadas até então no *software* HyperChem e realizada a pré-otimização através do método de mecânica molecular. O arquivo pré-otimizado foi exportado e realizada a otimização utilizando o modelo *Sparkle/AM1* no *software* MOPAC utilizando a interface LUMPAC. Para a otimização da estrutura foi utilizado o conjunto de palavras chave GNORM=0.25 PRECISE GEO-OK XYZ T=10D ALLVEC SPARKLE BFGS. Através dos cálculos de otimização pelo modelo *Sparkle* foi possível obter os grupos pontuais para as moléculas.

O segundo passo, foi a obtenção das energias dos estados excitados, calculados através do *software* ORCA também na interface LUMPAC. Para realizar os cálculos foi estipulado um total de 25 estados com a obtenção de 20 orbitais moleculares ocupados e 20 não ocupados para cada estado. Através desses cálculos foi possível obter as energias dos estados tripletos e singletos teóricos dos complexos em estudo.

O terceiro passo foi o cálculo dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt ( $\Omega_2$  e  $\Omega_4$ ), as taxas de decaimento radiativo ( $A_{\text{rad}}$ ) e não-radiativo ( $A_{\text{nrad}}$ ), e também das taxas de transferência e retrotransferência de energia entre os estados singleto e tripleto e os níveis  $^5D_4$ ,  $^5D_1$  e  $^5D_0$  do íon Eu(III), os quais foram obtidos utilizando os valores experimentais encontrados para os complexos. Esses cálculos são realizados no *software* LUMPAC.

#### 4.11 Voltametria cíclica

As medidas de voltametria cíclica realizadas para os ligantes bases de Schiff foram realizadas no equipamento Potenciostato PG STAT-204 que está no laboratório de Catálise Organometálica e materiais (LaCOM) no Departamento de Química e Bioquímica da FCT-UNESP, sob responsabilidade da Profa Dra Beatriz Eleutério Góí e do Prof Dr Valdemiro Pereira de Carvalho Júnior. As medidas foram realizadas em solução de acetonitrila a qual foi saturada com nitrogênio gasoso por 20 minutos, foi utilizado hexafluorofosfato de tetrabutílamônio como eletrólito de suporte e o par redox  $\text{FeH}/\text{FeH}^+$  como referência. Os eletrodos de trabalho e referência foram de platina.

#### 4.12 Referências Bibliográficas

- [1] Tsu-Wu Hu, Shin-Tai Chu, Ku-Hsi Chu, A Study on Application of OLED Technology in Development of Product Innovation, Proceedings of IEEE International, Conference on Applied System Innovation IEEE ICASI, 2018
- [2] Amit Kumar, Susmita Dey Sadhu, Rajeev Singh, Nanotechnology: Key for Sustainable Future, Nanotechnology in Environmental Science, 2018
- [3] Fernández, M. R., Casanova E. Z., Alonso, I. G., Review of Display Technologies Focusing on Power Consumption, Sustainability., v. 7, p. 10854-10875, 2015
- [4] DINIZ, J. R. et al. Water-Soluble Tb<sup>3+</sup> and Eu<sup>3+</sup> Complexes with Ionophilic (Ionically Tagged) Ligands as Fluorescence Imaging Probes. Inorganic Chemistry. v.52, p. 10199-10205, 2013
- [5] Belian, M F; Nanopartículas de sílica com complexos de lantanídeos : sondas luminescentes para aplicações em imunoenaios ultra-sensíveis. Universidade Federal de Pernambuco., 2004
- [6] Tang, C. W., VanSlyke, S. A., Organic electroluminescent diodes, Appl. Phys. Lett., v. 51, p. 913, 1987
- [7] Jong-Kun Yoon, Eun-Myung Park, Jae-Sung Son, et. Al., The Study of Picture Quality of OLED TV with WRGB OLEDs Structure, SID Symposium Digest of Technical Papers, v. 44, p. 326-329, 2013
- [8] Oxford Dictionary Of Chemistry, 6° Ed, 2008
- [9] BÜNZLI, J.-C. G. E PIGUET, C. Taking Advantage Of Luminescent Lanthanide Ions. Chemical Society Reviews. v. 34, p. 1048–1077, 2005
- [10] SHRIVER, D. F. Et Al. Química Inorgânica. 4. Ed. Porto Alegre: Bookman.p. 848, 2008
- [11] TRIFONOV, D. N. The Rare-Earth Elements. New York: PERGAMON PRESS, 1963

- [12] VOGLER, A.; KUNKELY, H. Excited State Properties Of Lanthanide Complexes: Beyond Ff States. *Inorganica Chimica Acta.*, v. 359, p. 4130-4138, 2006
- [13] COTTON, S. *Lanthanide And Actinide Chemistry*. Chichester: John Wiley & Sons. p. 263, 2006
- [14] DEICHMANN, V. A. F. Comportamento De Íon Eu(III) Ligados A Poli(Bipiridil-Alt-1,4-Dihexiloxi-Benzeno)Diil, E Em Misturas Com Polivinilcarbazol (Dissertação De Mestrado). UFPR – Universidade Federal Do Paraná. 2005
- [15] BINNEMANS, K. Interpretation of europium(III) spectra, *Coordination Chemistry Reviews*, v. 29, p. 1–45, 2015
- [16] CHENG, M. Q.; MA, L. F.; WANG, L. Y.; WANG, J. G. Synthesis, crystal structure and luminescent properties of a novel zinc(II) complex of N-acetyl-L-glutamic acid and imidazole Ligands, *Chinese Journal of Structural Chemistry*, v. 25, p. 1375–1379, 2006
- [17] BUNZLI, J.-C. G. On the design of highly luminescent lanthanide complexes, *Coordination Chemistry Reviews*, v. 293294, p. 19–47, 2015
- [18] GORLLERWALRAND, C.; FLUYT, L.; CEULEMANS, A.; CARNALL, W. T. Magnetic dipole transitions as standards for Judd-Ofelt parametrization in lanthanide spectra, *The Journal of Chemical Physics*, v. 95, p. 3099–3106, 1991
- [19] KIRBY, A. F.; RICHARDSON, F. S. Detailed analysis of the optical absorption and emission spectra of europium(3+) in the trigonal (C3) Eu(DBM)3.H2O system, *The Journal of Physical Chemistry*, v. 87, p. 2544–2556, 1983
- [20] JUDD, B. R. Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions, *Physical Review*, v. 127, p. 750–&, 1962
- [21] OFELT, G. S. Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions, *Journal of Chemical Physics*, v. 37, p. 511–&, 1962

- [22] BUNZLI, J.-C. G.; ELISEEVA, S. V., “Basics of Lanthanide Photophysics”, English, em: Lanthanide Luminescence, ed. por P. HANNINEN; H. HARMANN, vol. 7, Springer Berlin Heidelberg, ISBN: 978-3-642-21022-8, p. 1–45, 2011
- [23] CARNALL, W. T.; CROSSWHITE, H.; CROSSWHITE, H. M., “Energy level structure and transition probabilities of the trivalent lanthanides in LaF<sub>3</sub>”, tese de doutorado, 1977
- [24] GORLLER-WALRAND, C.; BINNEMANS, K., “Chapter 167 Spectral intensities of f-f transitions”, em: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, ed. por KARL A. GOSCHNEIDNER JR.; E. LEROY, p. 101–264, 1998
- [25] Moura Jr., R. T., Neto, A. N. C., Longo, R. L., et. al. On the calculation and interpretation of covalency in the intensity parameters of 4f–4f transitions in Eu(III) complexes based on the chemical bond overlap polarizability. *Journal of Luminescence*, v. 170, p. 420–430, 2016
- [26] A. D’ALÉO, F. POINTILLART, L. OUAHAB ET AL. Charge Transfer Excited States Sensitization Of Lanthanide Emitting From The Visible To The Near-Infra-Red. *Coordination Chemistry Reviews*. v. 256, p. 1604-1620, 2012
- [27] FORSBERG, J. H. Complexes Of Lanthanide (III) Ions With Nitrogen Donor Ligands. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 10, p. 195-226, 1973
- [28] ALLENDORF, M. D. Et Al. Luminescent Metal-Organic Frameworks. *Chemical Society Reviews*., v. 38, p.1330–1352, 2009
- [29] CHEN, F.-F. Et Al. Sensitized Luminescence From Lanthanides In D–F Bimetallic Complexes. *Coordination Chemistry Reviews*. v. 254, p. 991–1010, 2010
- [30] WEISSMAN, S. I. Intramolecular Energy Transfer The Fluorescence Of Complexes Of Europium. *The Journal Of Chemical Physics*. v. 10, p. 214–217, 1942

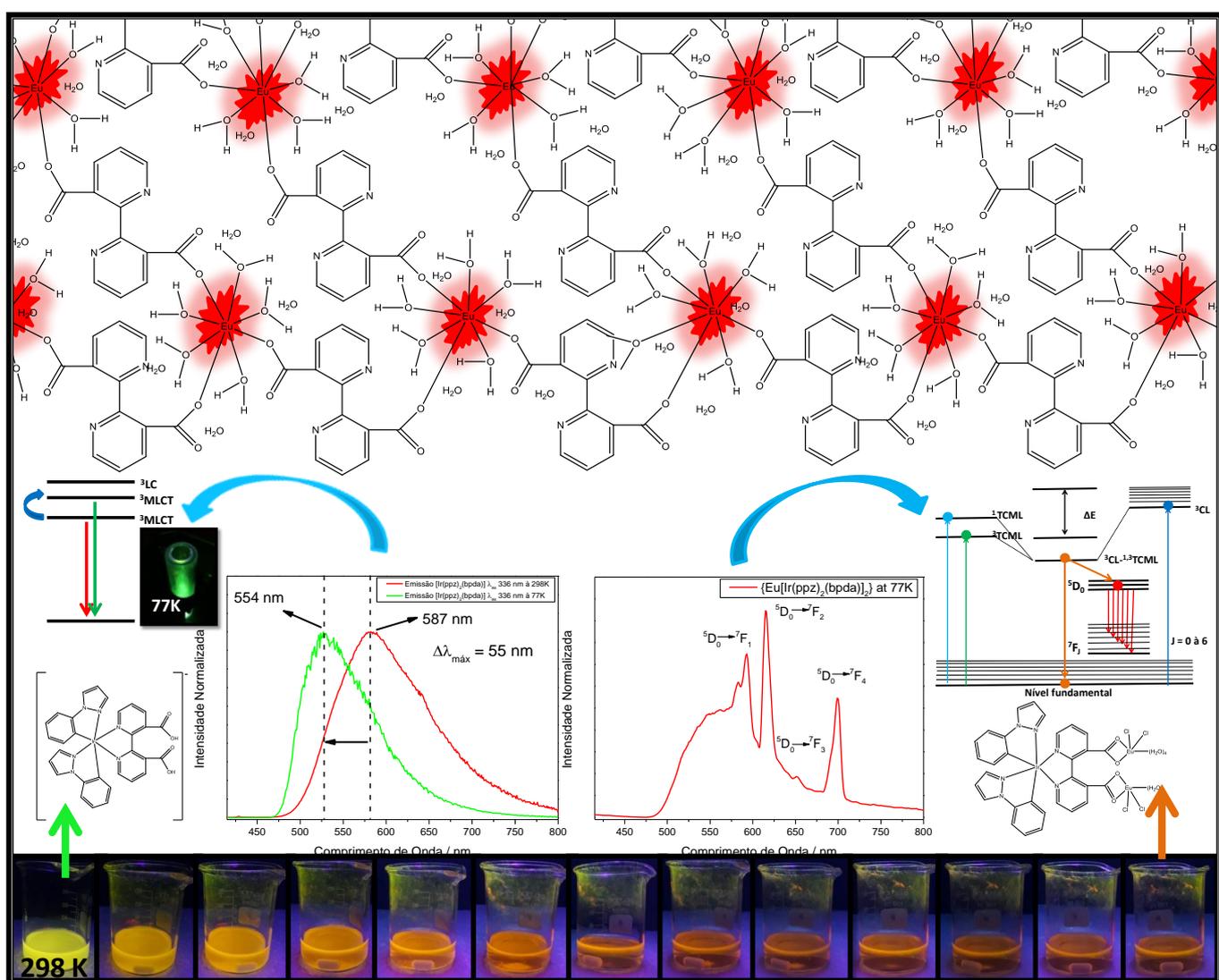
- [31] ELISEEVA, S. V; BÜNZLI, J.-C. G. Lanthanide Luminescence For Functional Materials And Bio-Sciences. Chemical Society Reviews. v. 39, p. 189–227, 2010
- [32] WHAN, R. E. SPECTROSCOPIC STUDIES OF RARE EARTH CHELATES. v. 743, 1961
- [33] MIESSLER, G. L.; FISCHER, P. J.; TARR, DO. A. Inorganic Chemistry. 5. Ed. [s.l.] Pearson, 2014
- [34] LIU, G. Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials. Berlim: Springer, 2005
- [35] BISHOP, D. M. Group Theory And chemistryoxfordclarendon Press, 1973
- [36] THOMPSON, M. E. Et al. Organometallic Complexes for Optoelectronic Applications. In: MINGOS, D. M.
- [37] EISBERG, ROBERT et. Al. Física Quântica de átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas, 1974
- [38] ZANONI, K. P. S. Compostos de coordenação de Ir(III), Re(I) e Ru(II) para aplicação em dispositivos moleculares, Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental. São Paulo, 2016
- [39] Y. YANG; Polymer Electroluminescent Devices. MRS Bull., p. 31-38, 1997
- [40] P.W.M. BLOM, M.J.M. DE JONG, J.J.M. VLEGGAR; Electron and hole transport in poly(p-phenylene vinylene) devices. Appl. Phys. Lett., v. 68, p. 3308–3310, 1996
- [41] YERSIN, H. Highly efficient oleds with phosphorescent materials. Weinheim: Wiley-vch, 2008

- [42] JIANG, S. Et. Al. Advances in Lanthanide Single-Ion Magnets. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. P. 1441 - 1444 2014.
- [43] DUN, T. M. Et. Al. Spin-orbit coupling in the first and second transition sews. The Faraday Society and Contributors. 1961
- [44] ZANONI, K. P. S. Et. Al. Molecular-Engineered [Ir(Fppy)<sub>2</sub>(Mepic)] Towards Efficient Blue-Emission. New Journal of Chemistry
- [45] COPPO, P. Et al. White-light emission from an assembly comprising luminescent iridium and europium complexes. Angewandte Chemie (International ed. In English), v. 44, p. 1806–1810, 2005
- [46] CHEN, F. Et al. Highly Efficient Sensitized Red Emission from Europium ( III ) in Ir - Eu Bimetallic Complexes by 3 MLCT Energy Transfer 2507. Inorg. Chem, v. 47, p. 2507-2513, 2008
- [47] LI, D. et al. Sensitized near-infrared emission of Yb III from an Ir III – Yb III bimetallic complex. Polyhedron, v. 28, p. 897–902, 2009
- [48] 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, p. 5476–82, 2011
- [49] SYKES, D. et al. d → f Energy Transfer in a Series of Ir III / Eu III Dyads : Energy-Transfer Mechanisms and White-Light Emission †. Inorganic Chemistry, v. 50, p. 11323-11339, 2011
- [50] CABRAL, F. M. Complexos intermetálicos de irídio e európio: sensibilização via banda de transferência de carga metal ligante. UNESP – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, 2014

- [51] SANTANA, E. F. Ligantes ciclometalatos 5-5-6 membros em complexos bimetálicos de irídio e terras raras. UNESP – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, 2016
- [52] Morrison, R. T.; Boyd, R. N. Química Orgânica, 13. Ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1996
- [53] Colombo, M. G.; Gudel, H. U. Inorganic Chemistry., v. 32, p. 3081–3087, 1993
- [54] Strouse, G. F.; Gudel, H. U.; Bertolasi, V.; Ferretti, V. Inorganic Chemistry, v. 34, p. 5578–5587, 1995
- [55] Lever, A. P. B. Inorganic Electronic Spectroscopy, 2nd ed.; Elsevier: New York, 1984
- [56] Wiedenhofer, H.; Schutzenmeier, S.; Von Zelewsky, A.; Yersin, H. Journal Of Physical Chemistry, v. 99, p. 13385–13391, 1995
- [57] Schmidt, J.; Wiedenhofer, H.; Von Zelewsky, A.; Yersin, H. Journal Of Physical Chemistry, v. 99, p. 226–229, 1995
- [58] Dutra, J. D. de L., Desenvolvimento e Aplicação do Pacote Computacional LUMPAC, Universidade Federal de Pernambuco (Tese de Doutorado), 2017

# Capítulo 1:

## Síntese e caracterização de complexos heterobimetálicos de Irídio (III) e Európio (III) com ligantes ácidos carboxílicos em ponte do tipo N<sup>N</sup>.



## 5 Capítulo 1: Síntese e caracterização dos complexos com ligantes do tipo N<sup>N</sup>.

### 5.1 Introdução

Nos dois trabalhos de mestrados citados na introdução geral, que foram defendidos em nosso grupo de pesquisa sobre complexos heterobimetálicos de Eu(III)-Ir(III), foram utilizados ligantes ancilares do tipo N<sup>N</sup>, ou seja, que se coordenam ao íon európio(III) através de átomos de nitrogênios.<sup>1,2</sup> Na literatura e nos trabalhos do grupo, as sínteses relatadas para esses complexos são consideradas de alto custo, uma vez que se faz necessário manter a solução de síntese sob atmosfera inerte, refluxo e agitação por aproximadamente 24 horas (o tempo pode variar), sendo normalmente utilizado como solvente o 2-etoxietanol.<sup>3,4</sup>

Neste trabalho foi proposta uma metodologia adaptada que ajuda a reduzir eventuais custos tornando a síntese mais “verde”. Sendo substituído o solvente por uma mistura entre água:metanol:clorofórmio, sem atmosfera inerte e à temperatura ambiente. A metodologia completa utilizada está descrito no tópico 5.2.

Após a síntese dos complexos heteroléticos, seguiu-se com a síntese dos complexos heterobimetálicos de Eu(III)-Ir(III) e dos complexos monocentrados de európio(III) com os ligantes N<sup>N</sup>, os quais tiveram suas propriedades luminescentes comparadas.

## 5.2 Materiais e Métodos

2,2' bipyridina – 3,3' ácido dicarboxílico (bpdc), Sigma Aldrich 97%; Óxido de európio ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ), sigma Aldrich, 99,99%; Óxido de gadolínio ( $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ), Sigma Aldrich, 99,99%; ácido clorídrico (HCl), Synth 35%; Hidróxido de sódio (NaOH), Synth. Os reagentes foram utilizados sem prévia purificação.

**Preparação dos sais de lantanídeos:** Preparou-se os cloretos dos lantanídeos a partir da dissolução do óxido de lantanídeo em solução de HCl em água e sucessivas evaporações e adições de água, a fim de aumentar o pH da solução do cloreto de lantanídeo até obter um valor entre 4 e 5. Ao fim da preparação obteve-se cloretos com as seguintes concentrações,  $0,0477 \text{ mol.L}^{-1}$  para o  $\text{GdCl}_3$ ,  $0,0289 \text{ mol.L}^{-1}$  para o  $\text{EuCl}_3$ , determinadas por titulação complexométrica com EDTA.

**Síntese  $[\text{Gd}(\text{bpdc})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ :** Uma massa de 0,1408 g (5,7 mmol) de  $\text{H}_2\text{bpdc}$  foi dissolvida em 20 mL de etanol. A dissolução ocorreu lentamente. Foi então adicionado uma solução  $0,095 \text{ mol.L}^{-1}$  de NaOH para correção do pH que foi ajustado para  $\sim 7$ . Em seguida 3,55 mL da solução etanólica de  $\text{GdCl}_3$   $0,0477 \text{ mol.L}^{-1}$  (1,7 mmol). 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, obtendo por fim um pó de coloração branca. O rendimento foi de aproximadamente 42%. **Análise elementar – cal/enc.; C: 31.61%/31.17%, N: 6.14%/5.85%.**

**Síntese  $[\text{Eu}(\text{bpdc})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ :** Foi dissolvida uma massa de 0,2646 g (1,1 mmol) de  $\text{H}_2\text{bpdc}$  em 20 mL de etanol, adicionou-se um volume de 11,73 mL de  $\text{EuCl}_3$   $0,02890 \text{ mol.L}^{-1}$ , e após uma solução de NaOH, até o pH chegar em  $\sim 7$ , onde ocorreu a formação e precipitação do complexo. O sistema foi mantido em agitação e aquecimento até redução do volume a metade do volume inicial. O sólido formado foi filtrado e lavado obtendo um pó de coloração branca. O rendimento foi de aproximadamente 48%. **Análise elementar – cal/enc.; C: 31.85%/31.73%, N: 6.19%/5.97%, Eu: 22.39%/22.36% (a porcentagem em massa de íon Eu(III) foi determinada por análise térmica).**

**Síntese  $[\text{Gd}(\text{bqdc})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ :** Uma massa de 0,3425 g (71,4 mmol) de  $\text{K}_2\text{bqdc}$  foi dissolvida em 20 mL de etanol. A solução foi mantida em agitação e aquecimento até

completa dissolução do ligante que ocorreu de forma lenta. Após completa solubilização foi adicionado 4,82 mL da solução etanólica de  $\text{GdCl}_3$   $0,0477 \text{ mol.L}^{-1}$  (23,0 mmol). A formação do complexo começou assim que foi adicionado as primeiras gotas do sal do lantanídeo, o complexo precipitado apresentou uma coloração amarelada e tinha como aspecto um pó fino. 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. Após recristalização a quente em etanol o rendimento foi de aproximadamente 52%. **Análise elementar – cal/enc.; C: 48.11%/48.08%, N: 5,10%/5.36%.**

**Síntese  $[\text{Eu}(\text{bqda})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ :** Foi pesada uma massa de 0,3057g (63,7 mmol) de  $\text{K}_2\text{bqdc}$  o qual foi dissolvida em 20 mL de etanol, a dissolução ocorreu lentamente sob aquecimento, em seguida foi adicionado um volume de 4,25 mL de  $\text{EuCl}_3$   $0,0484 \text{ mol.L}^{-1}$ , a formação do complexo ocorreu rapidamente após a adição do ligante. O sistema foi mantido em agitação e aquecimento até redução do volume a metade do volume inicial. O sólido formado foi filtrado à vácuo, lavado e seco em dessecador obtendo um pó de coloração amarelo claro. Após recristalização a quente em etanol o rendimento foi de 25%. **Análise elementar – cal/enc.; C: 48.42%/48.73%, N: 5.13%/4.90%, Eu: 18.56%/18.15% (a porcentagem em massa de íon Eu(III) foi determinada por análise térmica).**

**Síntese dos complexos heterolépticos  $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpdc})]$  e  $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bqdc})]$ :** Neste trabalho foi proposta uma rota adaptada de síntese para complexos heterolépticos de irídio. Um dos complexos propostos já foi sintetizado em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa pelo método clássico<sup>9,10</sup>, utilizando atmosfera inerte de  $\text{N}_2$  e em solução de 2-etoxietanol.

A síntese desses complexos foi adaptada<sup>11, 12</sup> utilizando como solvente uma mistura 1:1:1 de clorofórmio:água:metanol. O clorofórmio foi utilizado para facilitar a solubilização do dímero precursor utilizado,  $[(\text{ppz})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{ppz})_2]$ , e a água para dissolver os ligantes ácidos carboxílicos, bpdc ou bqdc, e o carbonato de potássio utilizado como base para facilitar a quebra da ponte dicloro no dímero e facilitar a complexação ao ligante N^N em atmosfera de ar à temperatura ambiente. Como clorofórmio e água não são miscíveis visualizou-se duas fases, então, foi adicionado metanol para resultar em uma mistura homogênea. Sendo assim, ao colocar em agitação a reação ocorreu relativamente rápida podendo ser percebida o aparecimento das cores características dos complexos, amarelo alaranjado para o  $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpdc})]$  e vermelho para o  $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bqdc})]$ . Após 30 minutos a reação foi mantida em

agitação e ligou-se o aquecimento em sistema aberto para evaporar da fase orgânica. Os complexos foram filtrados por gravidade e redissolvidos em etanol. As soluções foram passadas para frascos de vidro e deixadas evaporar por duas semanas. O complexo  $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpdc})]$  cristalizou-se na forma de finos bastonetes de coloração amarelada e o complexo  $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bqdc})]$  resultou em um pó de coloração avermelhada como pode ser visto na figura 19 juntamente com o esquema da reação.

### Análises:

$[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpdc})]$ :  $^1\text{H-RMN}$  (600 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  8,47 (2H, s), 8,30 (2H, s), 8,04 (2H, s), 7,46 (2H, d), 7,35 (2H, s), 7,00 (2H, t), 6,79 (2H, t), 6,55 (2H, s), 6,22 (2H, d).  
MALDI-TOF:  $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpdc})+\text{H}]^+$  m/z: 761,08 (MM: 759,84  $\text{g mol}^{-1}$ );

$[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bqdc})]$ :  $^1\text{H-RMN}$  (600 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  8,85 (2H, s), 8,54 (2H, d), 8,37 (2H, d), 8,06 (2H, d), 7,55 (2H, t), 7,42 (2H, d), 7,20 (2H, t), 7,08 (2H, d), 6,95 (2H, t), 6,73 (2H, t), 6,60 (2H, t), 6,04 (2H, d).  $[[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bqdc})]+\text{H}]^+$  m/z: 860,98 (MM: 859,96  $\text{g mol}^{-1}$ ).

Tabela 2: Relação das quantidades de reagentes utilizadas na síntese dos complexos monocentrados.

| Complexo                                 | Ligante (mmol) | $\text{K}_2\text{CO}_3$ (mmol) | Dímero de Irídio (mmol) | Rendimento (%) |
|--|----------------|--------------------------------|-------------------------|----------------|
| $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpdc})]$ | 0,16           | 0,14                           | 0,07                    | 81,5           |
| $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bqdc})]$ | 0,11           | 0,08                           | 0,05                    | 72,8           |

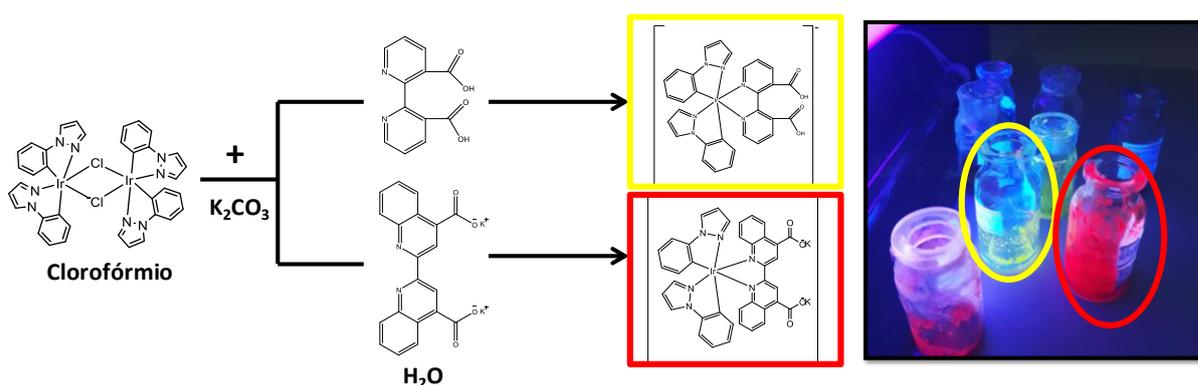


Figura 19: Esquema das sínteses dos complexos heteroléticos de irídio (III) com os ligantes N<sup>^</sup>N.

**Síntese dos complexos heterobimetálicos  $[(\text{Cl})_4\text{Eu}_2(\mu\text{-bpdc})\text{Ir}(\text{ppz})_2]$  e  $[(\text{Cl})_4\text{Eu}_2(\mu\text{-bqdc})\text{Ir}(\text{ppz})_2]$ :** Os complexos heterobimetálicos foram sintetizados em solução de etanol. Uma massa do complexo heterolético foi pesada e dissolvida em etanol, logo após, foi adicionado cloreto de európio de concentração 0,03072  $\text{mol L}^{-1}$  em uma relação

estequiométrica de 2 do complexo heteroléptico para 1 de európio. As quantidades utilizadas na síntese estão na tabela 3.

Tabela 3: Relação das quantidades de reagentes utilizadas nas sínteses dos complexos heterobimetálicos.

| Complexo                           | Complexo Ligante (mmol) | Cloreto de európio (mmol) | Rendimento (%) |
|------------------------------------|-------------------------|---------------------------|----------------|
| $[(Cl)_2Eu)_2(\mu-bpdc)Ir(ppz)_2]$ | 0,04                    | 0,02                      | <b>70,0</b>    |
| $[(Cl)_2Eu)_2(\mu-bqdc)Ir(ppz)_2]$ | 0,05                    | 0,03                      | <b>62,3</b>    |

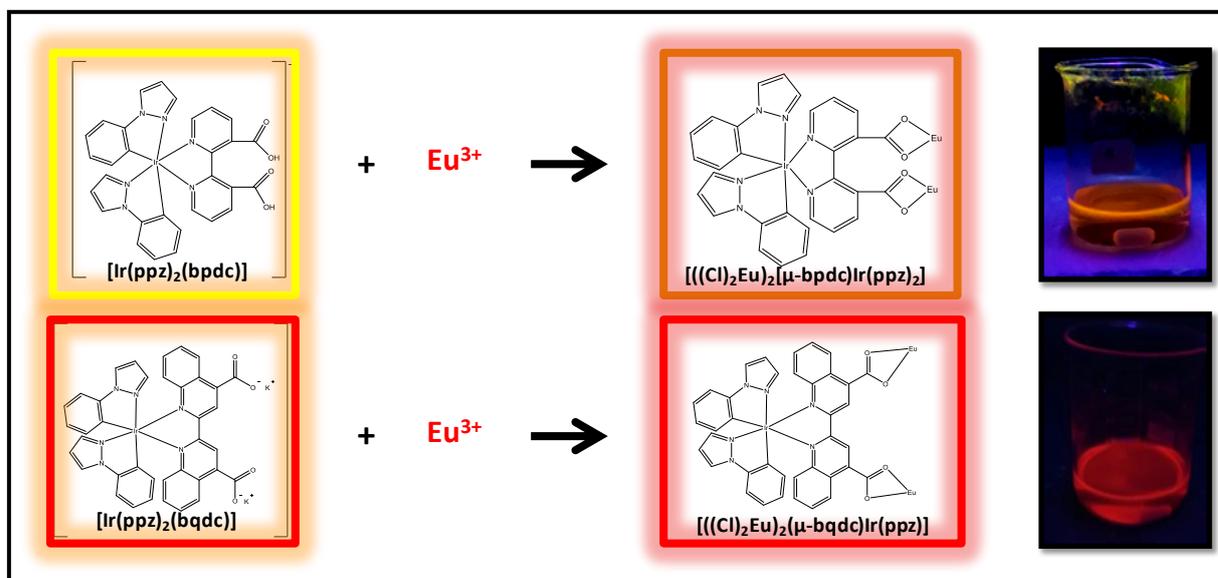


Figura 20: Esquema das sínteses dos complexos heterobimetálicos de irídio (III) e európio (III) com os ligantes N<sup>^</sup>N.

**Análises: MALDI-TOF:  $[(H_2O)_4(Cl)_2Eu)_2(\mu-bpdc)Ir(ppz)_2]^+$  m/z: 1310,323 (MM: 1310,59 g/mol).**

**Preparação dos filmes de látex com o complexo  $[Eu(bpdc)_{1,5}(H_2O)_5] \cdot 4H_2O$ :** O látex foi centrifugado à 6000 rpm a 4 °C, para retirada de impurezas que possam causar supressão da luminescência no complexo de európio. Após, foi retirada uma alíquota de látex de 1,5 mL e misturado a 1,5 mL de água. A mistura foi depositada em lâmina de vidro de tamanho 26,0 mm x 76,00 mm. Para fazer os filmes com o complexo de európio foi solubilizada uma quantidade de 2, 4, 8 e 10 mg do complexo  $[Eu(bpdc)_{1,5}(H_2O)_5] \cdot 4H_2O$  na mistura de água e látex descrita acima, o qual foi utilizado um agitador de tubos AP 56 Phoenix. As lâminas

foram colocadas na estufa a 40 °C por 5 horas para secar.<sup>13</sup> Na figura 21 está esquematizado o processo de preparação dos filmes de látex.



Figura 21: Esquema do processo de obtenção dos filmes de látex.

**Preparação dos filmes de PMMA com os complexos heterolépticos de irídio e heterobimetálicos:** Os filmes com os complexos heterolépticos e heterobimetálicos foram preparados para analisar o efeito rigidocrômico nos estados emissores dos complexos. Para isso, uma massa de 0,5 g de PMMA foi dissolvida em clorofórmio sob agitação e aquecimento, após foi adicionado uma massa de 2 mg do complexo ao PMMA dissolvido, o qual foi deixado em agitação até o solvente ser reduzido a aproximadamente 3 mL. Por fim, a mistura foi depositada sob uma lamina de vidro de tamanho 26,0 mm x 76,00 mm. A lâmina foi colocada para secar a temperatura ambiente em atmosfera saturada de clorofórmio. As massas utilizadas para o preparo de cada filme e a concentração final estão contidas na tabela 4.

Tabela 4: Relação das quantidades de reagentes utilizadas na preparação dos filmes de PMMA com os complexos heterolépticos e heterobimetálicos de irídio com os ligantes N<sup>N</sup>.

| Complexo  | Massa de complexo / g | Massa de PMMA / g | Concentração $\mu\text{mol g}^{-1}$ |
|---|-----------------------|-------------------|-------------------------------------|
| [Ir(ppz) <sub>2</sub> (bpdc)]   | 0,0013                | 0,5325            | 3,21                                |
| [Ir(ppz) <sub>2</sub> (bqdc)]   | 0,0012                | 0,5041            | 2,76                                |
| [((Cl) <sub>2</sub> Eu) <sub>2</sub> ( $\mu$ -bpdc)Ir(ppz) <sub>2</sub> ] | 0,0028                | 0,5004            | 4,27                                |

Na figura 22, é apresentado os filmes de PMMA com os complexos heterolépticos de Ir(III) e na Figura b) os filmes de PMMA com os complexos heterobimetálicos sob luz branca e luz UV (~350 nm).

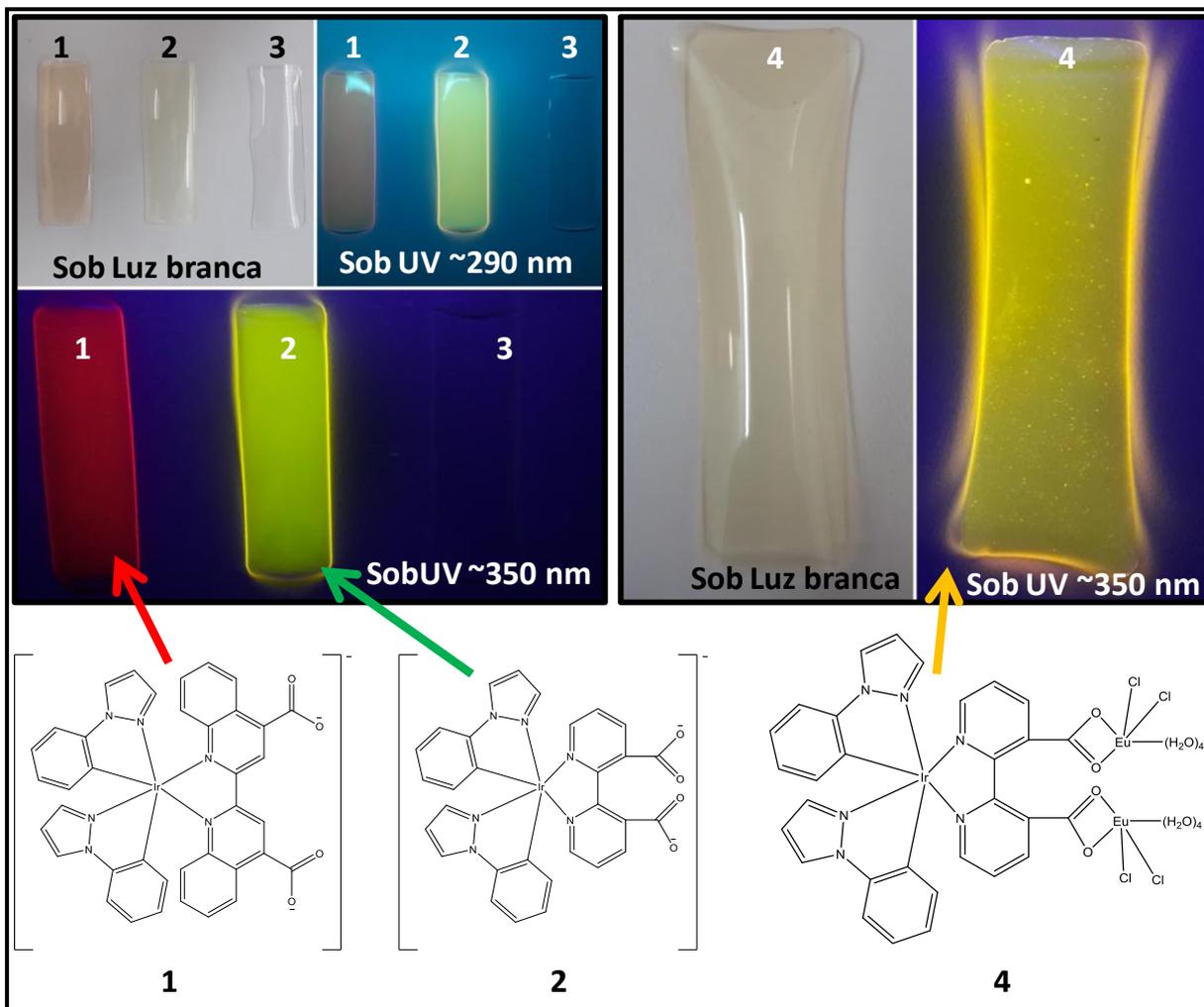


Figura 22: Filmes de PMMA sob luz branca e sob radiação UV com os complexos heterolépticos, 1-[Ir(ppz)<sub>2</sub>(bqdc)], 2-[Ir(ppz)<sub>2</sub>(bpdc)] , 3-branco e o complexo heterobimetalico [(Cl)<sub>2</sub>Eu)<sub>2</sub>(μ-bpdc)Ir(ppz)<sub>2</sub>] em 4.

## 5.3 Resultados e Discussões

### 5.3.1 Caracterização estrutural dos complexos monocentrados

Os complexos foram sintetizados em uma relação estequiométrica de 3 ligantes (bpdc ou bqdc) para 1 íon lantanídeo, porém, através das caracterizações por análise elementar e análise térmica ficou evidente a relação estequiométrica de 1,5 ligantes para 1 íon lantanídeo, obtendo as fórmulas mínimas de  $[\text{Ln}(\text{bpdc})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  quando utilizado o ligante bpdc e  $[\text{Ln}(\text{bqdc})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_5]$ , quando utilizado o ligante bqdc. As moléculas de água de hidratação e coordenação foram estimadas por análises térmicas (TG e DSC).

#### 5.3.1.1 Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho

Os espectros vibracionais na região do infravermelho indicam a coordenação dos ligantes ao íon metálico através do grupo carboxílico, pois, os estiramentos referentes ao anel piridínico no ligante bpdc, figura 23, e quinolínico no ligante bqdc, figura 24, não mostraram modificações.

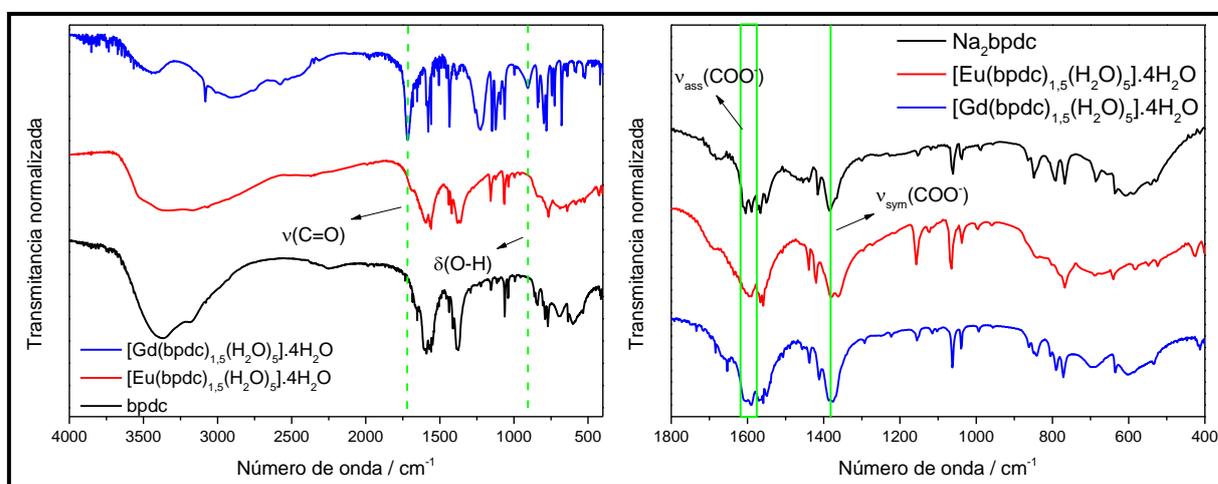


Figura 23: Espectro vibracional na região do IV dos complexos com o ligante bpdc e o ligante livre.

Os complexos sintetizados com o ligante bpdc mostraram o desaparecimento da banda referente ao estiramento da ligação C=O do grupo ácido carboxílico em  $1717\text{ cm}^{-1}$ , e também da banda em  $904\text{ cm}^{-1}$  referente à ligação de hidrogênio,  $\text{O-H} \cdots \text{O}$ , existente nos ácidos carboxílicos livres, mostrando desta forma forte interação do íon lantanídeo com os oxigênios do grupo ácido carboxílico quando formado os complexos<sup>14</sup>. Ao complexarem através do grupo ácido do ligante os modos vibracionais do grupo carboxílico passaram a apresentar os

modos simétricos e assimétricos do grupo carboxilato,  $\text{COO}^-$ . Através da comparação do espectro do sal do ligante ( $\text{Na}_2\text{bpdc}$ ) e os complexos é possível determinar a forma de coordenação do ligante aos íons lantanídeos.

Isso é possível, pois, como a ligação  $\text{Ln-O}$  tem caráter fortemente iônico e é similar a ligação  $\text{Na-O}$  do sal, portanto se os espectros dos complexos forem parecidos com os dos ligantes na forma de sal, os ligantes estão coordenados de forma monodentada<sup>15</sup>. Quando coordenados de forma bidentada, a diferença entre o estiramento simétrico e assimétrico deve diminuir e quando ligado de forma bidentado em ponte há um aumento na diferença de energia.

Desta forma, conclui-se que os ligantes estão coordenados de forma monodentada, pois, não houve mudança significativa na diferença entre o estiramento simétrico e assimétrico nos complexos ( $\Delta_{\text{Eu}^{3+}}=265 \text{ cm}^{-1}$  e  $\Delta_{\text{Gd}^{3+}}=272 \text{ cm}^{-1}$ ) quando comparados ao sal do ligante ( $\Delta_{\text{Na}_2\text{bpda}}=272 \text{ cm}^{-1}$ ), figura 23.

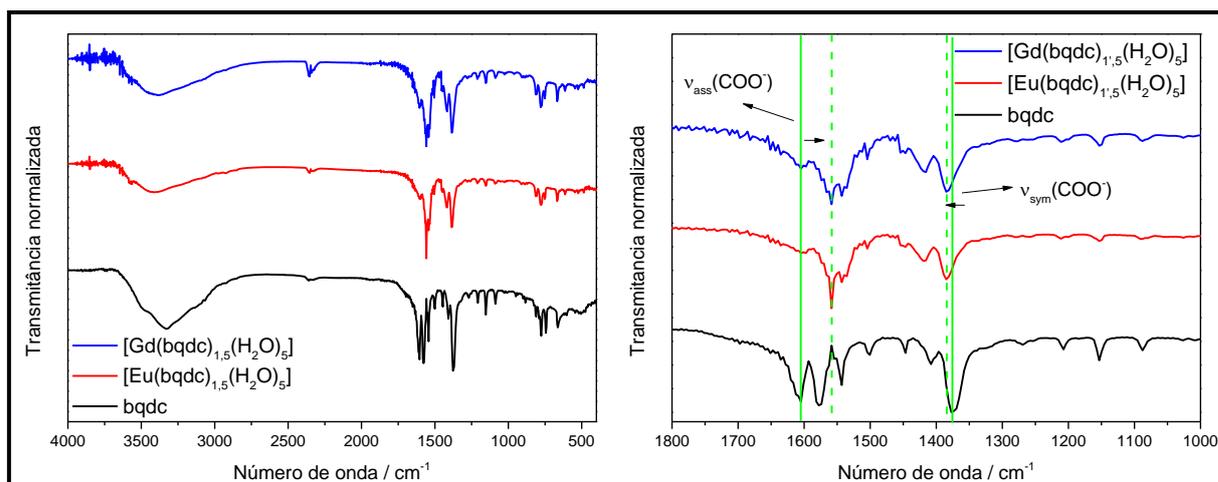


Figura 24: Espectro vibracional na região do infravermelho dos complexos com o ligante bqdc e o ligante livre.

Os complexos sintetizados com o ligante bqdc mostraram significativa mudança na variação das vibrações entre os estiramentos simétrico e assimétrico. No sal do ligante a vibração referente ao estiramento assimétrico encontra-se em  $1577 \text{ cm}^{-1}$  e para o estiramento simétrico da mesma ligação em  $1375 \text{ cm}^{-1}$ , ambas as ligações apresentaram mudanças quando complexadas com os metais. A banda referente ao estiramento assimétrico teve uma queda na energia das vibrações sendo de  $1556 \text{ cm}^{-1}$  para os dois complexos, de  $\text{Eu(III)}$  e  $\text{Gd(III)}$ . A vibração referente ao estiramento simétrico do grupo  $\text{COO}^-$  apresentou um aumento na energia da vibração sendo de  $1385 \text{ cm}^{-1}$  para os complexos de lantanídeos. Esses deslocamentos resultam em diminuição na variação do número de onda entre os estiramentos

simétrico e assimétrico do grupo  $\text{COO}^-$ , mostrando que os ligantes estão coordenados na forma quelato bidentado. ( $\Delta_{\text{Eu}^{3+}}=171 \text{ cm}^{-1}$  e  $\Delta_{\text{Gd}^{3+}}=171 \text{ cm}^{-1}$  e  $\Delta_{\text{lig}}=202 \text{ cm}^{-1}$ ), figura 24.

### 5.3.1.2 Espectroscopia de absorção eletrônica no ultravioleta-visível (UV-vis)

Através dos espectros de absorção eletrônica no ultravioleta-visível obtido para todos os complexos, figura 25, não foi possível observar nenhuma modificação nas bandas de absorção uma vez que as bandas que aparecem nos espectros são as de menor energia sendo referentes principalmente da contribuição das ligações C=C e C=N dos anéis aromáticos de ambos os ligantes utilizados, as bandas que apresentam maior contribuição dos oxigênios do grupo carboxilato estão possivelmente abaixo de 200 nm, pois como os átomos de oxigênio apresentam maior eletronegatividade seus orbitais atômicos estão em energias menores, resultando em um maior distanciamento dos orbitais moleculares criados por esses átomos<sup>54</sup>. Desta forma, é de se esperar que as bandas que apresentam deslocamentos são as provenientes dos orbitais com participação dos grupos carboxilatos, uma vez que há evidências através da análise de FTIR, que a coordenação ocorreu através deste sítio.

Nos espectros de absorção dos complexos obtidos com o ligante bqdc foi possível visualizar o aparecimento da banda de transferência de carga metal-ligante (MLCT)<sup>16</sup> com máximo em 377 nm. Para realizar as medidas nos complexos com o ligante bqdc foi feita uma suspensão, pois os complexos não são solúveis em nenhum solvente testado.

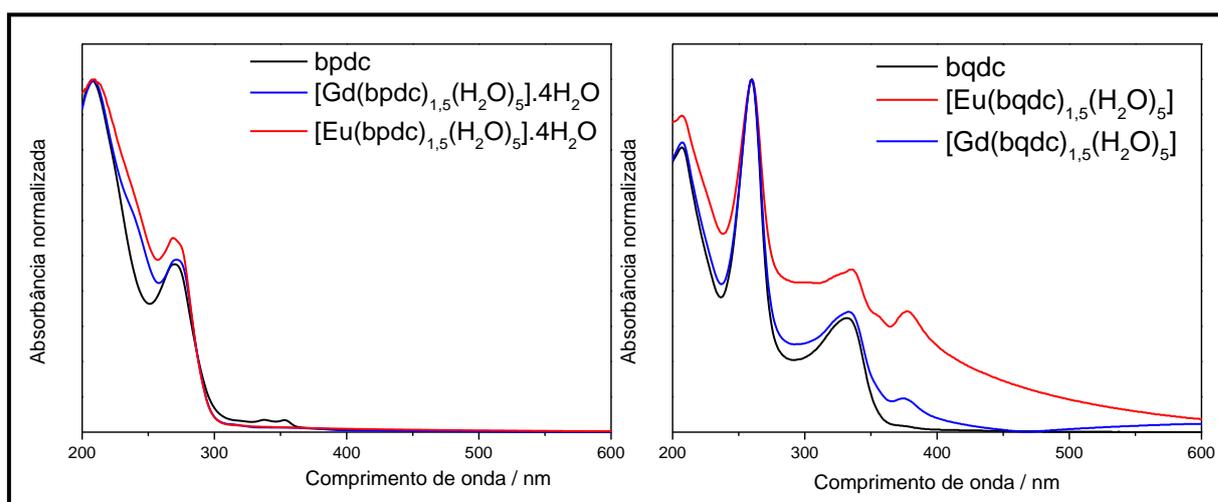


Figura 25: Espectro de absorção no ultravioleta-visível dos complexos com o ligante bpdc e bqdc e dos ligantes livre.

### 5.3.1.3 Análise térmica

A estabilidade térmica dos complexos, temperatura de degradação e a confirmação da estequiometria metal ligante foi realizada através de análises termogravimétricas. Nos complexos sintetizados com o ligante bpdc é possível observar quatro principais eventos térmicos nos complexos de Eu(III) e Gd(III). Os dois primeiros eventos referem-se à saída de moléculas de água de hidratação e coordenação, correspondendo a um total de 9 moléculas de água, figura 26 (a). O terceiro e quarto evento térmico mostra a degradação dos ligantes orgânicos coordenados aos íons lantanídeos, a saída corresponde a uma relação de 1,5 ligantes bpdc por íon lantanídeo, por fim a massa residual dos complexos foi de 25,9% ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ) para o complexo de Eu(III), resultando em uma porcentagem em massa de 22,4% de íon Eu(III) no complexo  $[\text{Eu}(\text{bpdc})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , reforçando a fórmula molecular proposta.

Os complexos sintetizados com o ligante bqdc apresentaram apenas 3 processos de perda de massa, figura 26 (b), sendo os dois primeiros referente a saída de moléculas de água, correspondendo a um total de 5 moléculas, o terceiro processo, o qual mostrou a maior perda de massa corresponde a saída dos ligantes orgânicos, resultando em uma relação de 1,5 ligantes bqdc por íon lantanídeo.

A massa residual encontrada foi de 19,1% em massa no complexo de európio, o que corresponde a uma porcentagem de 18,2% de íon európio (III) no complexo  $[\text{Eu}(\text{bqdc})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_5]$ . No complexo de Gd(III) a massa residual encontrada foi de 24,4% correspondendo à 21,2% em massa de íon gadolínio no complexo  $[\text{Gd}(\text{bqdc})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_5]$ . Os valores encontrados condizem com as estruturas propostas.

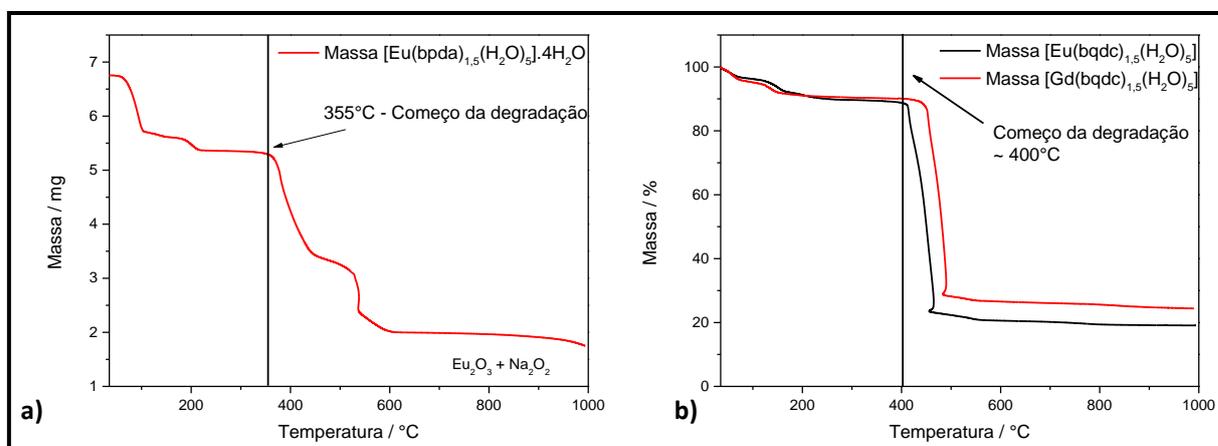


Figura 26: Termograma obtido dos complexos; a) complexos com o ligante bpdc e b) complexos com o ligante bqdc.

Todos os complexos monocentrados sintetizados com os ligantes do tipo N<sup>^</sup>N apresentaram alta estabilidade térmica para complexos, degradação acima de 350°C, o que é de importante interesse quando se visa aplicação na camada emissora em dispositivos luminescentes.

#### 5.3.1.4 Caracterização Fotoluminescente

Os espectros de excitação dos complexos [Eu(bpdc)<sub>1,5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>]·4H<sub>2</sub>O e [Eu(bqdc)<sub>1,5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>] foram obtidos na faixa de 250 à 550 nm monitorando a transição <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>2</sub> do íon európio (III), em 619 e 615 nm respectivamente, à temperatura ambiente (~300 K).

No espectro do complexo [Eu(bpda)<sub>1,5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>]·4H<sub>2</sub>O foi possível observar as transições intraconfiguracionais, tais como <sup>7</sup>F<sub>0</sub> → <sup>5</sup>D<sub>4</sub>, <sup>7</sup>F<sub>0</sub> → <sup>5</sup>L<sub>7</sub>, <sup>7</sup>F<sub>0</sub> → <sup>5</sup>L<sub>6</sub> e <sup>7</sup>F<sub>0</sub> → <sup>5</sup>D<sub>2</sub><sup>17</sup> em 318, 362, 382, 395 e 465 nm, respectivamente, além de uma banda larga de 250 à 311 nm referente a absorção S<sub>0</sub> → S<sub>1</sub> do ligante bpdc. No complexo [Eu(bqdc)<sub>1,5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>] não foi possível observar as transições intraconfiguracionais devida a banda larga de absorção do ligante bqdc que vai de 250 à aproximadamente 500 nm. O deslocamento da banda de absorção para região de menor energia no complexo [Eu(bqdc)<sub>1,5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>] é consequência da estabilização dos níveis energéticos devido ao maior número de aromáticos, levando a absorção desde o ultravioleta ao visível.

Os espectros de emissão dos complexos [Gd(bpdc)<sub>1,5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>]·4H<sub>2</sub>O e [Gd(bqdc)<sub>1,5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] apresentaram uma banda larga, sendo consequência da emissão apenas do estado excitado dos ligantes utilizados, uma vez que devido ao alto valor do primeiro nível excitado do íon gadolínio, <sup>7</sup>P<sub>7/2</sub> em 32000 cm<sup>-1</sup>, não é possível sua sensibilização, resultando em decaimento diretamente do nível tripleto do ligante<sup>18,19</sup>.

Utilizando o método de deconvolução foi atribuída a banda de maior energia à transição zero fônons<sup>20</sup> e por consequência a energia do estado tripleto do ligante, sendo encontrado os valores de 24942 cm<sup>-1</sup> e 21825 cm<sup>-1</sup> para os ligantes bpdc e bqdc respectivamente, mostrando que ambos estão aptos a sensibilizar o nível emissor <sup>5</sup>D<sub>0</sub> do íon európio (III) encontrado em 17227 cm<sup>-1</sup>. Os espectros utilizados para determinação do estado tripleto do ligante foram adquiridos dos complexos na forma de pó.

Os espectros de emissão dos complexos [Eu(bpdc)<sub>1,5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>]·4H<sub>2</sub>O e [Eu(bqdc)<sub>1,5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>] foram obtidos à 300 K na faixa de 450 à 750 nm em amostra sólida para ambos e em água para o complexo [Eu(bpdc)<sub>1,5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>]·4H<sub>2</sub>O pois é solúvel neste solvente.

Em ambos os espectros obtidos através do pó foi possível observar as bandas finas de emissão do íon  $\text{Eu(III)}^{21}$ , sendo representado pelas transições  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  (~581 e 580 nm),  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  (~593 e 596 nm),  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  (~619 e 615 nm),  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$  (654 e 652 nm), e  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$  (~ 699 e 696 nm), respectivamente para os complexos com bpdc e bqdc.

A presença de apenas uma componente na transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  indica que o íon európio está inserido em pelo menos um sítio de simetria do tipo  $\text{C}_{nv}$ ,  $\text{C}_n$  ou  $\text{C}_s$ <sup>22</sup>. Cálculos realizados a partir do pacote LUMPAC<sup>23</sup> reforçam tal afirmação, pois o grupo pontual encontrado é o de maior assimetria possível,  $\text{C}_1$  para ambos os casos. Os cálculos serão melhor detalhados a frente.

Os tempos de vida foram obtidos a temperatura ambiente e utilizados para determinar a eficiência quântica dos complexos de európio sintetizados. Na figura 27 a) encontram-se os espectros de excitação e emissão dos complexos monocentrados de  $\text{Eu(III)}$  e na figura 27 b) os decaimentos exponenciais da transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ .

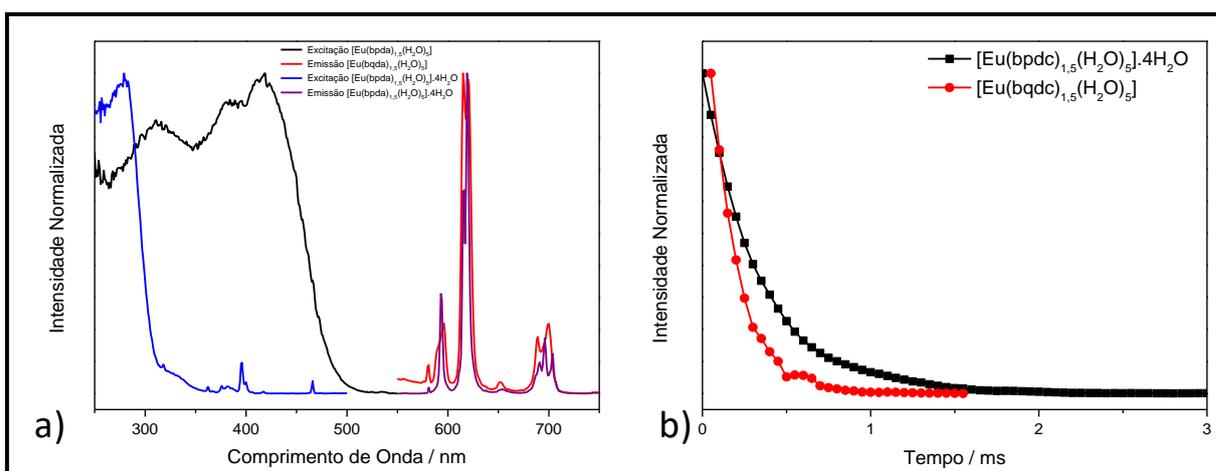


Figura 27: a) Espectros de emissão e excitação dos complexos  $[\text{Eu}(\text{bpdc})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  e  $[\text{Eu}(\text{bqdc})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_5]$ ; b) decaimento exponencial da transição 0-2 nos complexos de európio(III).

O tempo de vida do estado emissor é representado pela equação 10.<sup>24</sup>

$$I = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (\text{Equação 10})$$

O tempo de vida do estado excitado é o tempo necessário para que a população do estado emissor, no caso do íon  $\text{Eu(III)}$  o  ${}^5\text{D}_0$ , decaia a 1/e de sua população inicial. Outra

importante informação que as medidas de tempo de vida podem fornecer é a respeito dos processos competitivos de decaimento radiativo e não radiativo.

O tempo de vida do estado excitado também pode ser dado pela equação 11, sendo constituído das contribuições radiativas e não-radiativas.<sup>25</sup>

$$\tau^{-1} = A_T = A_{rad} + A_{nrad} \text{ (Equação 11)}$$

O cálculo da taxa de decaimento radiativo ( $A_{rad}$ ), que é a parte dos fótons que é emitida na forma de luz é realizada com base nos espectros de emissão sendo a somatória da contribuição da emissão das transições referentes às transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  ( $J = 0, 1, 2, 3$  e  $4$ ) que é calculado através da equação 3 apresentada na introdução geral, e a taxa total de decaimento ( $A_T$ ), o qual representa a somatória do que é emitido como luz ( $A_{rad}$ ) e do que é perdido de forma não-radiativa ( $A_{nrad}$ ), ou seja, que não resulta em emissão de luz, pode ser obtido através do tempo de vida de luminescência, conforme equação 11. Desta forma, a eficiência quântica de emissão do  ${}^5D_0$  dos complexos é determinada a partir da equação 12, sendo uma relação entre a taxa de decaimento radiativo ( $A_{rad}$ ) e a taxa de decaimento total ( $A_{rad}+A_{nrad}$ ).<sup>25-27</sup>

$$\eta = \frac{A_{rad}}{A_{rad}+A_{nrad}} \text{ (Equação 12)}$$

Os tempos de vida encontrados foram de 0,347 ms e 0,167 ms para os complexos com o ligante bpdc e bqdc respectivamente, a partir de ajustes monoexponenciais e as eficiências quânticas encontradas foram de 14% para  $[\text{Eu}(\text{bpdc})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  e de 7% para  $[\text{Eu}(\text{bqdc})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_5]$ .

As medidas realizadas no complexo  $[\text{Eu}(\text{bpdc})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  em água mostrou que há grande distorção nos ligantes coordenados ao íon Eu(III), resultando em um sítio mais simétrico do que quando no pó. Isto é evidenciado através da alta intensidade das transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  e  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$  em relação à transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ .

Através da medida de tempo de vida, o qual foi obtido o tempo de 0,131 ms para o complexo  $[\text{Eu}(\text{bpdc})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  em água, foi possível estimar a eficiência quântica de emissão do  ${}^5D_0$ , sendo de 3,3%, muito menor que no pó. Os espectros de excitação e emissão são apresentados na figura 28.a, e o decaimento exponencial com a determinação do tempo de vida na figura 28.b.

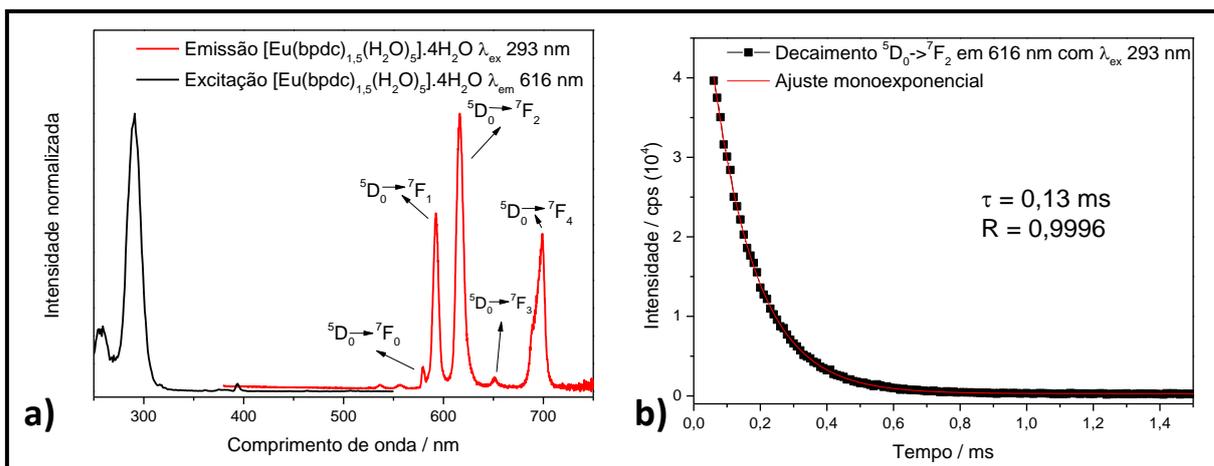


Figura 28: a) Espectro de excitação do complexo  $[\text{Eu}(\text{bpdc})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  em água com fenda de emissão e excitação de 2,5 e  $\lambda_{\text{em}}$  em 616 nm e espectro de emissão com fenda de emissão e excitação em 2,5 nm e  $\lambda_{\text{ex}}$  293 nm; b) decaimento exponencial e ajuste monoexponencial da transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  com fenda de emissão e excitação em 2,5 nm e  $\lambda_{\text{ex}}$  293 nm.

A diminuição da eficiência quântica de emissão do  ${}^5\text{D}_0$  do íon  $\text{Eu}(\text{III})$  é consequência do ambiente altamente desativante em que o complexo se encontra, resultando em um processo de supressão da luminescência através de osciladores OH.

### 5.3.1.5 Estrutura Molecular dos complexos de $\text{Eu}(\text{III})$ obtido pelo modelo sparkle AM1

Como não foi possível obter os complexos na forma de monocristal, utilizou-se a plataforma LUMPAC para otimizar a geometria dos complexos de európio sintetizados.

Para isto foi utilizado os dados obtidos através das caracterizações estruturais para propor a estrutura dos complexos, sendo obtidos as taxas de decaimento radiativo ( $A_{\text{rad}}$ ) e não-radiativo ( $A_{\text{nrad}}$ ), eficiência quântica de emissão ( $\eta$ ), energia do estado tripleto e os parâmetros de Judd-Ofelt ( $\Omega_2$  e  $\Omega_4$ ) através dos cálculos semiempíricos e comparados com os valores experimentais obtidos na forma de pó. Através da proximidade dos valores é possível dizer se a estrutura proposta pode representar bem as reais estruturas dos complexos, sendo os fatores mais determinantes os parâmetros de Judd-Ofelt,  $\Omega_2$  e  $\Omega_4$ , pois estão diretamente relacionados com as interações ao redor do íon európio.

Ambos os complexos apresentam grupo pontual  $C_1$  através dos cálculos semiempíricos, tal dado confirmou a análise dos espectros de emissão o qual apresenta a componente  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ , e juntamente com o alto valor de  $\Omega_2$  é possível dizer que o ambiente é bastante assimétrico.

A partir dos cálculos foi possível obter as distancias interatômicas entre os átomos ligantes e o íon Eu(III), mostrando que as ligações Eu-O referentes às moléculas de água e o íon Eu (III) apresentam uma maior distância que as ligações Eu-O com os átomos de oxigênio provenientes dos ligantes, como indicado na figura 29. Também é possível verificar que as moléculas de água apresentam diferentes distâncias de ligação com o íon Eu (III), justificando os dois processos de saída de moléculas de água em diferentes temperaturas nos termogramas obtidos. Na tabela 5 é apresentada a comparação entre os dados obtidos experimentalmente e através do software LUMPAC, mostrando que as estruturas propostas podem representar a real estrutura dos complexos sintetizados e na figura 22 pode ser visto as estruturas otimizadas através do modelo sparkle/AM1.

Tabela 5: Parâmetros de Intensidade  $\Omega_2$  e  $\Omega_4$ , taxa de decaimento radiativo ( $A_{rad}$ ), taxa de decaimento não-radiativo ( $A_{nrad}$ ), eficiência quântica ( $\eta$ ) e energia do estado tripleto obtido para os complexos com ligante bpdc e bqdc teórico e experimental.

|   | $\Omega_2$<br>/ $10^{-20} \text{ cm}^2$ | $\Omega_4$<br>/ $10^{-20} \text{ cm}^2$ | $A_{rad}$<br>/ $s^{-1}$ | $A_{nrad}$<br>/ $s^{-1}$ | $\eta$<br>/ % | Tripleto<br>/ $\text{cm}^{-1}$ |
|---|---|---|-------------------------|--------------------------|---------------|--------------------------------|
| <b>[Eu(bpdc)<sub>1,5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>] · 4H<sub>2</sub>O</b> |   |   |                         |                          |               |                                |
| <b>Experimental</b>   | 8,66                                    | 5,97                                    | 391,93                  | 2487,93                  | 14            | 24942                          |
| <b>Teórico</b>  | 8,65                                    | 5,96                                    | 399,34                  | 2480,01                  | 14            | 23635                          |
| <b>[Eu(bqdc)<sub>1,5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>]</b>                   |   |   |                         |                          |               |                                |
| <b>Experimental</b>   | 10,92                                   | 4,96                                    | 450,54                  | 5988,61                  | 7,0           | 21825                          |
| <b>Teórico</b>  | 10,91                                   | 4,94                                    | 451,66                  | 5525,63                  | 7,6           | 18742                          |

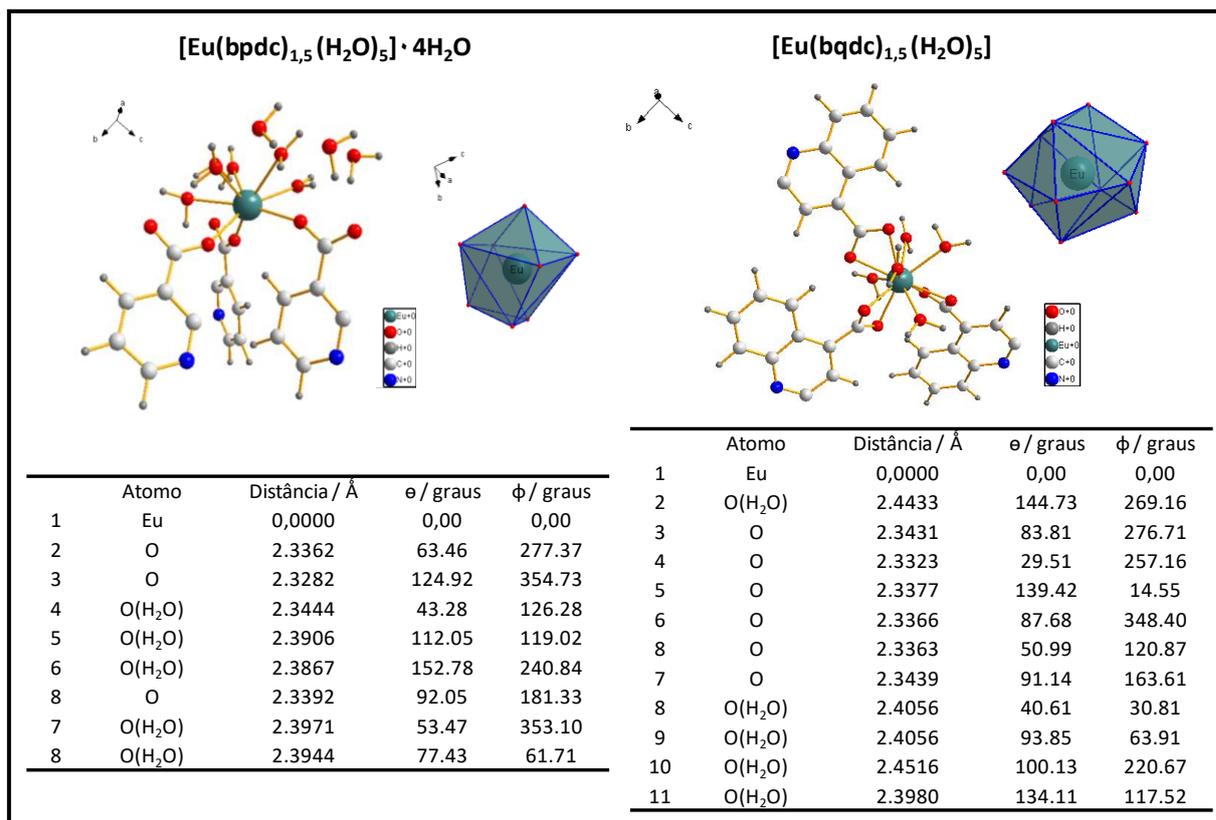


Figura 29: Estruturas otimizadas a partir do modelo sparkle AM1 e distâncias interatômicas entre os átomos ligantes e o íon európio para ambos os complexos.

Através dos cálculos semiempíricos foi possível obter as taxas de transferência de energia, que são apresentadas na tabela 6, e a partir delas esboçar o diagrama de Jablonski para ambos complexos.

O complexo [Eu(bpdc)<sub>1,5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>] · 4H<sub>2</sub>O embora apresente maior número de moléculas de água que atuam como supressor da luminescência, contém o ligante bpdc que apresenta maior energia do estado tripleto que o ligante bqdc do complexo [Eu(bqdc)<sub>1,5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>]. Isso acarreta em diminuição da taxa de retrotransferência de energia do <sup>5</sup>D<sub>1</sub> e <sup>5</sup>D<sub>0</sub> (do íon Eu(III)) para o T<sub>1</sub> (do ligante) resultando em uma maior eficiência quântica.

Outro fator que ajuda a diminuir a eficiência quântica do complexo [Eu(bqdc)<sub>1,5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>] em relação ao [Eu(bpdc)<sub>1,5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>] · 4H<sub>2</sub>O é a maior transferência de energia do nível singleto excitado para o <sup>5</sup>D<sub>4</sub>, favorecendo perdas de energia de forma não-radiativa.

Tabela 6: Taxas de transferência e retrotransferência de energia nos processos intramoleculares envolvendo os estados singlete e tripleto do ligante e os estados  $^5D_J$  ( $J = 0, 1$  e  $4$ ) do íon európio (III).

| Transição   | Taxa de transferência / $s^{-1}$ | Transição  | Taxa de retrotransferência / $s^{-1}$ |
|---|----------------------------------|--|---------------------------------------|
| <b>[Eu(bpdc)<sub>1,5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>] · 4H<sub>2</sub>O</b> |                                  |  |                                       |
| <b>S<sub>1</sub> → <sup>5</sup>D<sub>4</sub></b>                              | <b>1.05x10<sup>1</sup></b>       | <b><sup>5</sup>D<sub>4</sub> → S<sub>1</sub></b> | <b>4.71x10<sup>-21</sup></b>          |
| <b>T → <sup>5</sup>D<sub>1</sub></b>  | <b>2.13x10<sup>3</sup></b>       | <b><sup>5</sup>D<sub>1</sub> → T</b>             | <b>5.37x10<sup>-7</sup></b>           |
| <b>T → <sup>5</sup>D<sub>0</sub></b>  | <b>1.18x10<sup>3</sup></b>       | <b><sup>5</sup>D<sub>0</sub> → T</b>             | <b>7.25x10<sup>-11</sup></b>          |
| <b>[Eu(bqdc)<sub>1,5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>]</b>                   |                                  |  |                                       |
| <b>S<sub>1</sub> → <sup>5</sup>D<sub>4</sub></b>                              | <b>3.87x10<sup>2</sup></b>       | <b><sup>5</sup>D<sub>4</sub> → S<sub>1</sub></b> | <b>1.51x10<sup>-12</sup></b>          |
| <b>T → <sup>5</sup>D<sub>1</sub></b>  | <b>1.10x10<sup>3</sup></b>       | <b><sup>5</sup>D<sub>1</sub> → T</b>             | <b>4.32x10<sup>3</sup></b>            |
| <b>T → <sup>5</sup>D<sub>0</sub></b>  | <b>1.85x10<sup>3</sup></b>       | <b><sup>5</sup>D<sub>0</sub> → T</b>             | <b>1.77x10<sup>0</sup></b>            |

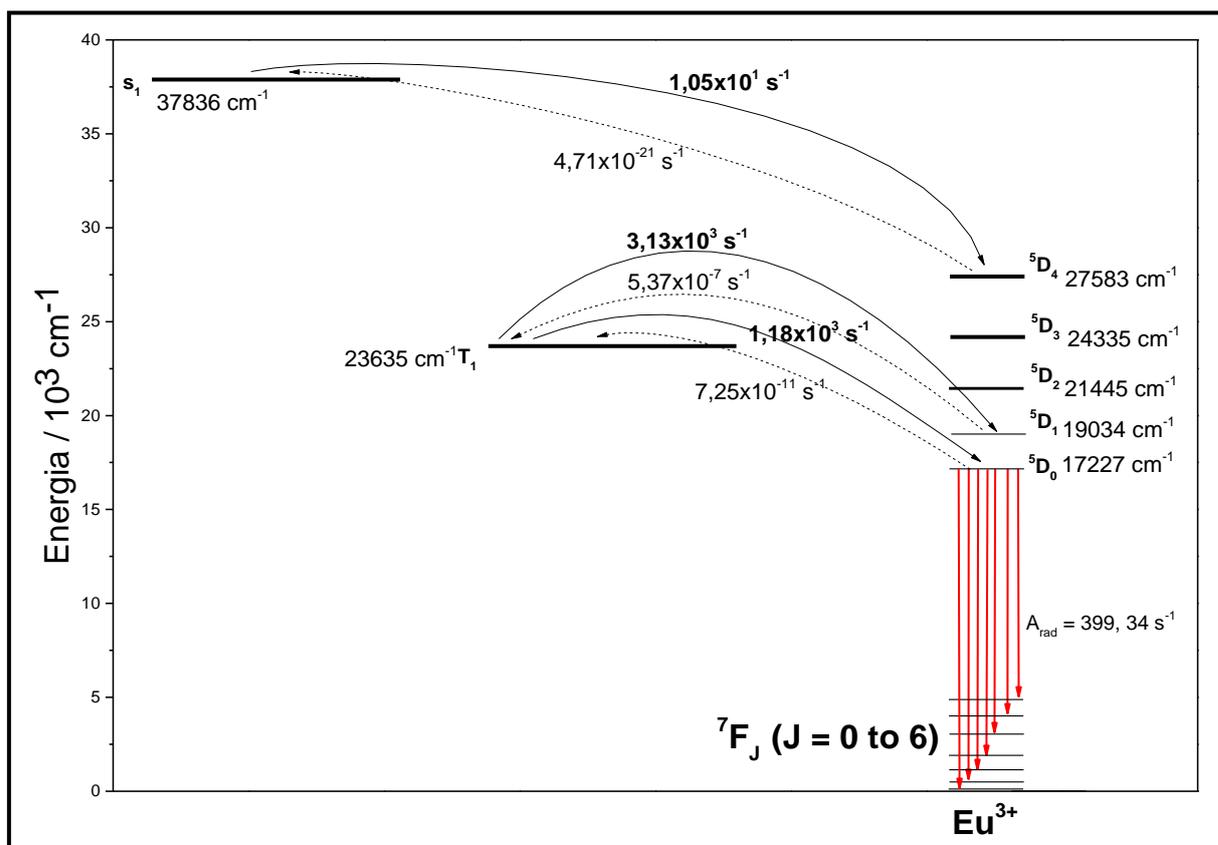


Figura 30: Diagrama de energia obtido para o complexo [Eu(bpdc)<sub>1,5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>] · 4H<sub>2</sub>O utilizando o modelo sparkle/AM1.

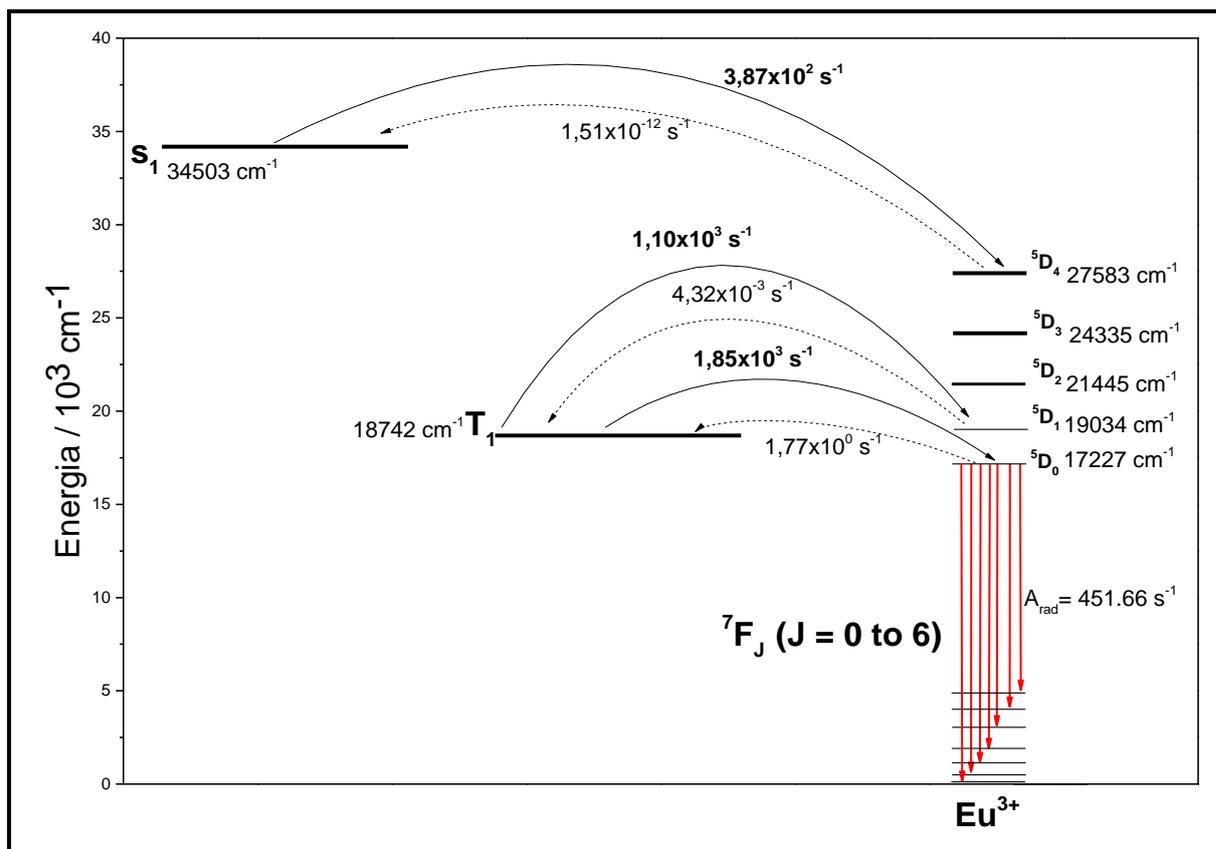


Figura 31: Diagrama de energia obtido para o complexo  $[\text{Eu}(\text{bqdc})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_5]$  utilizando o modelo sparkle/AM1.

### 5.3.2 Caracterização dos filmes de látex com o complexo $[\text{Eu}(\text{bpdc})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Para compor a camada emissora em dispositivos moleculares conversores de luz é necessário que o material emissor, como por exemplo, complexos de íons lantanídeos estejam dispersos na forma de filmes. Uma forma de conseguir esse feito é a utilização de matrizes poliméricas.

A utilização de filmes poliméricos para esses estudos já é bastante difundida na literatura, sendo encontrados estudos contendo polímeros como PHB (Poli(3-hidroxibutirato))<sup>28</sup>, PP (Polipropileno)<sup>28</sup>, PMMA (poli[metacrilato de metila])<sup>29-30</sup>, entre outros. Alguns polímeros naturais para fins de fabricação de filmes também já foram reportados na literatura como látex extraído da *Hevea brasiliensis* – seringueira<sup>31-32</sup>, assim como o da *Hancornia speciosa* – mangabeira<sup>33</sup>.

O látex se trata de uma dispersão estável, no qual micropartículas poliméricas estão dispersas em meio aquoso constituído por micelas de borracha, proteínas, lutóides, partículas

Frey- Wyssling, e apresentando como componente majoritário o cis e/ou trans poliestireno<sup>31-32</sup>.

Conhecendo as propriedades, tanto de complexos luminescentes à base de íons lantanídeos<sup>33</sup>, como as do látex natural, utilizamos a *Hevea brasiliensis* como matriz polimérica e imobilizamos o complexo [Eu(bpdC)<sub>1,5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>] para obter filmes de látex luminescentes analisando o efeito da concentração e rigidez do sistema nas propriedades do material.<sup>34</sup>

Tanto o filme de látex puro quanto o com dispersão do complexo foram submetidos a caracterização térmica, microscópica e luminescente.

Nos termogramas ambos os filmes apresentaram o mesmo perfil de perda de massa e de variação de energia apresentados no DSC. Isso mostra que a pequena quantidade de massa do complexo utilizado na matriz de látex não é suficiente para modificar as propriedades térmicas do material. Tanto o filme puro quanto os com dispersão do complexo de európio apresentaram começo de decomposição em aproximadamente 215 °C com máximo de decomposição em 350 °C e 356 °C para o filme puro e com complexo, respectivamente, os quais podem ser vistos na figura 32 e 33.

Também devido às pequenas quantidades de complexo adicionadas aos filmes, no fim das análises não foi possível verificar nenhum resquício de massa residual, o qual deveria ocorrer se a quantidade de complexo fosse alta, resultando na formação de óxido de európio que poderia ser quantificado. As temperaturas de transição vítrea para os filmes foram de -60,8 °C.

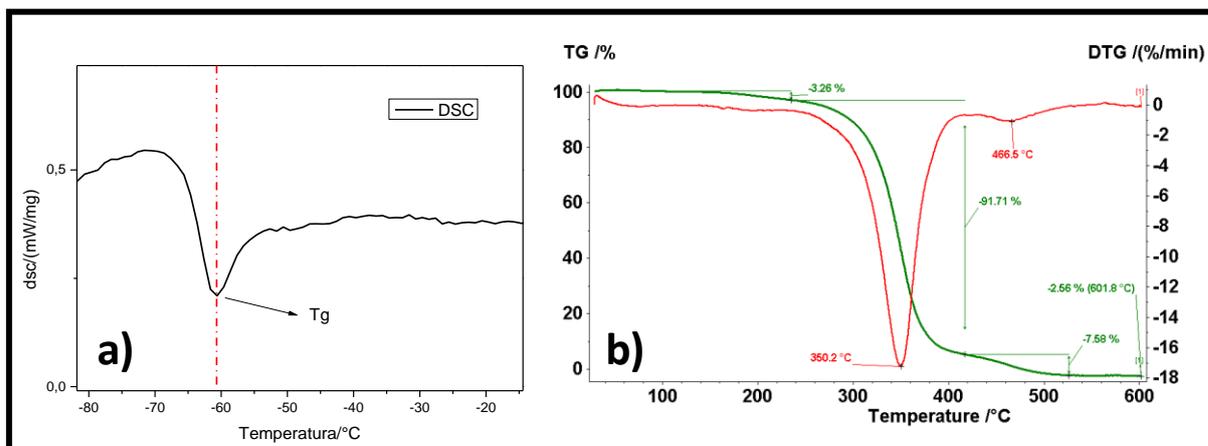


Figura 32: a) DSC e b) TG do filme de látex puro.

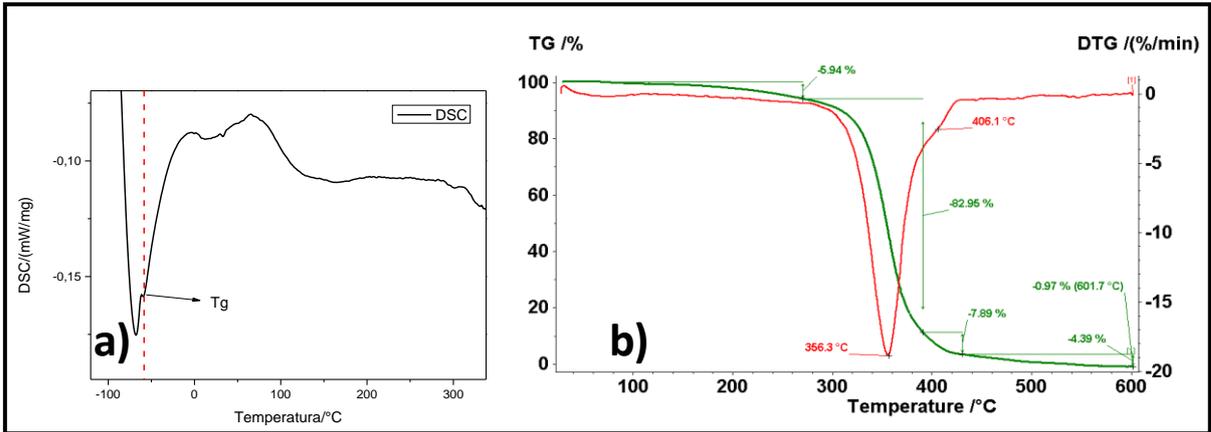


Figura 33: DSC e TG do látex dopado (10 mg) com o complexo de európio.

As imagens dos filmes obtidas por MEV podem ser visualizadas na figura 34, junto com o EDX.

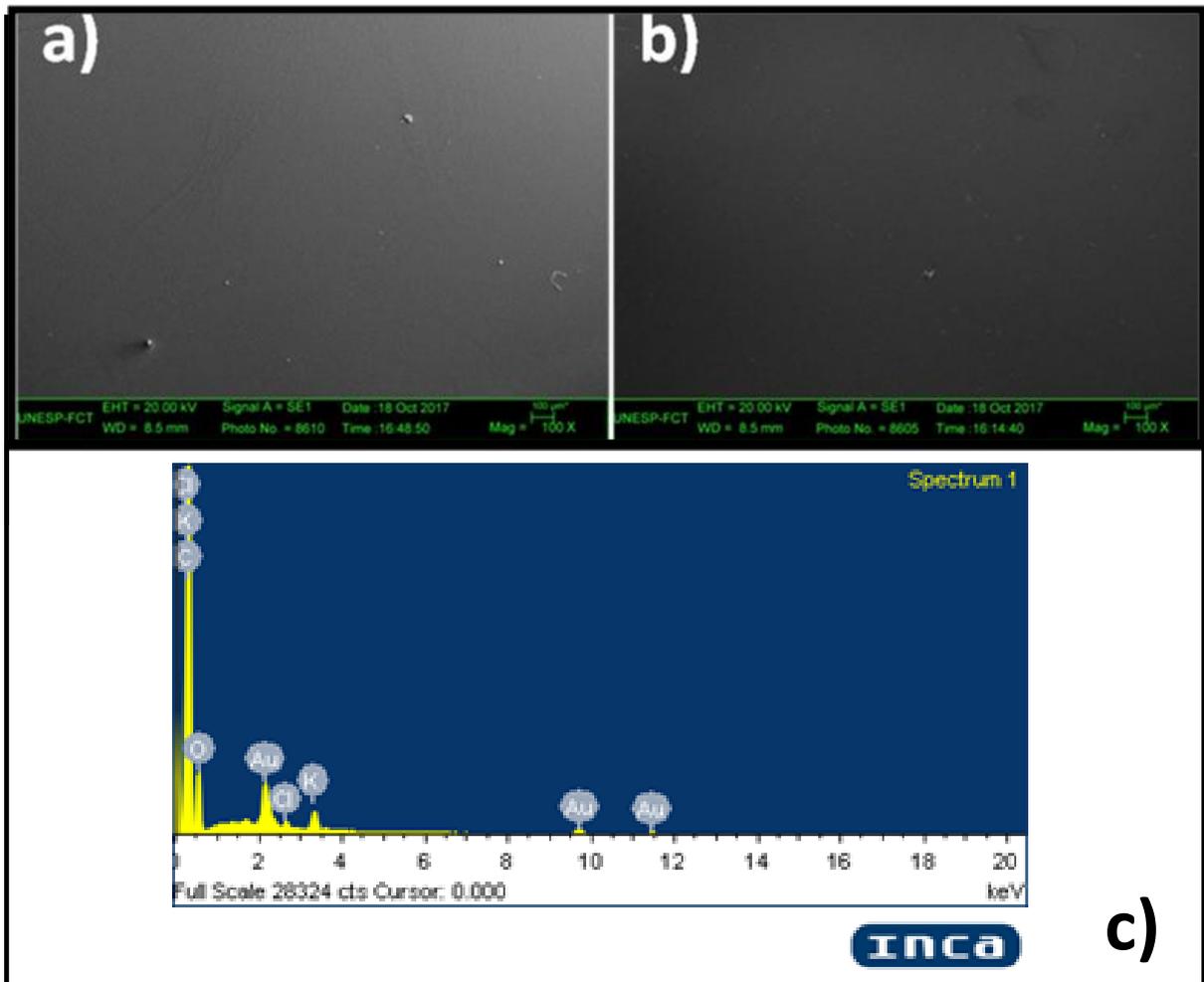


Figura 34: a) MEV do filme de látex puro. b) MEV do filme dopado com 8 mg de complexo. c) EDX obtido para o filme com o complexo de Eu(III).

Pelas medidas de microscopia de varredura (MEV), figura 34, foi possível concluir que o complexo encontra-se espalhado de forma homogênea nos filmes de látex, pois não foi possível observar nenhum aglomerado, como pode ser visto na figura 34 b que é referente ao filme de látex com complexo quando é comparado ao filme de látex puro, figura 34 a. Ainda, através da medida de EDX, foi possível concluir que o complexo encontra-se dentro da matriz polimérica, uma vez que não foi possível a identificação de átomos de Eu na análise, como pode ser visto no gráfico da figura 34 c, lembrando que a penetração do feixe de elétrons no filme não é muito grande e que a análise evidencia mais os átomos da superfície do que os que se encontram no interior da amostra.

Pelas caracterizações luminescentes foi possível constatar que os filmes apresentaram tempo de vida e eficiência quântica de emissão maiores do que o complexo em pó, como pode ser visto na tabela 7.

Na figura 35 pode ser visto os espectros de emissão dos filmes sintetizados, podendo ser percebido a diminuição da banda referente a emissão da matriz de látex, na região do azul/verde, em relação a emissão do íon Eu(III) quando se aumenta a concentração de complexo na matriz.

Tabela 7: Parâmetros de Judd-Ofelt,  $\Omega_2$  e  $\Omega_4$ ; taxa de decaimento radiativo,  $A_{rad}$ ; taxa de decaimento não radiativo,  $A_{nrad}$ ; tempo de vida; e eficiência quântica de emissão,  $\eta$ , para o complexo e os filmes sintetizados.

| Massa   | $\Omega_2 /$<br>$10^{-20} \text{ cm}^2$ | $\Omega_4 /$<br>$10^{-20} \text{ cm}^2$ | $A_{rad} /$<br>$\text{s}^{-1}$ | $A_{nrad} /$<br>$\text{s}^{-1}$ | Tempo de Vida /<br>ms | $\eta /$<br>% |
|---|---|---|--------------------------------|---------------------------------|-----------------------|---------------|
| <b>[Eu(bpda)<sub>1,5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>]</b> | 8,66                                    | 5,97                                    | 391,93                         | 2487,93                         | 0,35                  | 13,6          |
| <b>10 mg</b>  | 7,76                                    | 6,21                                    | 371,42                         | 363,25                          | 1,36                  | 50,5          |
| <b>8 mg</b>   | 6,73                                    | 5,57                                    | 342,87                         | 1321,85                         | 0,60                  | 20,6          |
| <b>4 mg</b>   | 5,50                                    | 4,81                                    | 280,77                         | 1154,57                         | 0,69                  | 19,9          |
| <b>2 mg</b>   | 4,51                                    | 3,70                                    | 239,73                         | 1039,21                         | 0,78                  | 18,7          |

As medidas de luminescência mostraram ainda um aumento da covalência entre o íon metálico aos átomos ligantes conforme se aumenta a massa de complexo imobilizada no filme, o que pode ser evidenciado através do parâmetro de Judd-Ofelt  $\Omega_4$ .

Devido ao efeito rigidocrômico, ou seja, no filme o complexo se encontra em um ambiente mais rígido, isso faz com que diminua a agitação das moléculas e conseqüentemente as perdas de energia de forma não-radiativa.

Devido a grande diminuição da taxa de decaimento de forma não radiativa, quando foi imobilizado 10 mg de complexo, o filme proporcionou um aumento de 371% na eficiência quântica de emissão do íon európio(III).

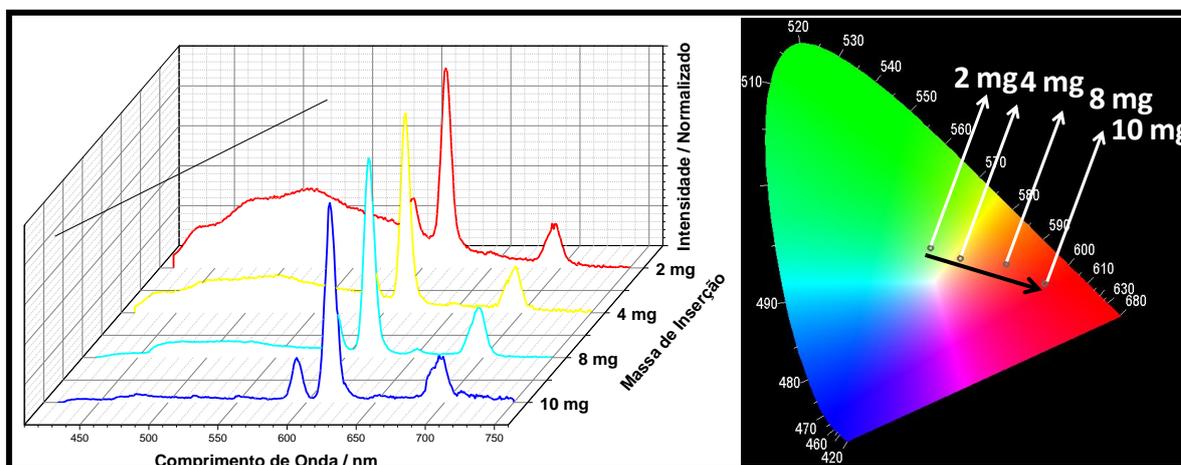


Figura 35: a) Espectros de emissão obtidos para os filmes sintetizados. b) diagrama de cor obtido para os filmes.

### 5.3.3 Caracterizações dos complexos de irídio com os ligantes N^N

Os dois complexos sintetizados utilizando os ligantes do tipo N^N coordenados ao íon Ir(III) foram caracterizados estruturalmente por IV, UV-Vis, MALDI-TOF e <sup>1</sup>H-RMN e foram estudadas as propriedades luminescentes à temperatura ambiente, ~300K, e a 77 K.

#### 5.3.3.1 Caracterização por Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho.

Os espectros de IV de ambos complexos [Ir(ppz)<sub>2</sub>(bpdc)] e [Ir(ppz)<sub>2</sub>(bqdc)] mostraram que os ligantes bpdc e bqdc se coordenaram ao íon irídio através dos nitrogênios dos anéis e não pelos oxigênios dos carboxilatos. Os espectros dos precursores e do complexo [Ir(ppz)<sub>2</sub>(bpdc)] podem ser vistos na Figura 36.a e 36.b.

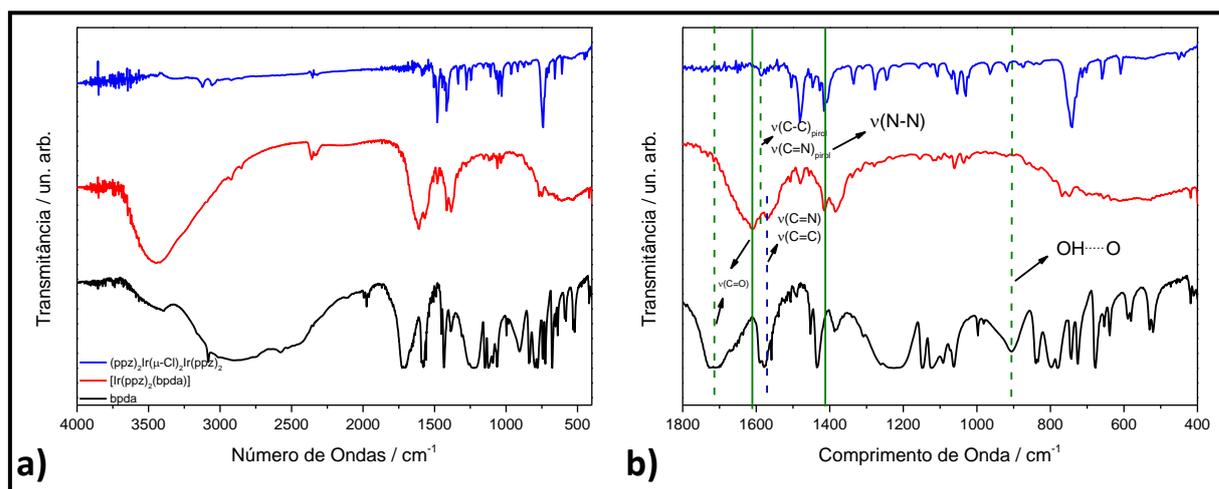


Figura 36: a) Espectros vibracionais no IV do dímero precursor, [(ppz)<sub>2</sub>Ir(μ-Cl)<sub>2</sub>Ir(ppz)<sub>2</sub>], do complexo [Ir(ppz)<sub>2</sub>(bpda)] e do ligante bpda. b) ampliação da região entre 1800-400 cm<sup>-1</sup>.

Através das comparações dos espectros foi possível observar que a banda referente ao estiramento C=O do grupo ácido presente no ligante livre em 1716 cm<sup>-1</sup> apresentou deslocamento para 1613 cm<sup>-1</sup>, isso provavelmente ocorreu, devido à saída do hidrogênio ácido do grupo carboxílico, confirmada através da vibração em 904 cm<sup>-1</sup> referente às ligações de hidrogênio, OH...O, e sendo a vibração em 1613cm<sup>-1</sup> característica do estiramento assimétrico do grupo carboxilato, COO<sup>-</sup>, ainda a mudança no modo de vibração sugere a possibilidade de coordenação através do grupo carboxilato. Porém, a confirmação da complexação através do nitrogênio piridínico se dá através do deslocamento da banda referente aos estiramentos C=C e C=N em 1580 cm<sup>-1</sup> no ligante livre para 1570 cm<sup>-1</sup> no

complexo. Demais bandas que confirmam a formação do complexo são os estiramentos em  $1588\text{ cm}^{-1}$  no dímero de irídio e em  $1589\text{ cm}^{-1}$  complexo, referente aos estiramentos C-C e C-N do anel pirazólico, e do estiramento em  $1414\text{ cm}^{-1}$  da ligação N-N tanto no complexo sintetizado quando no dímero precursor.

O segundo complexo sintetizado,  $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bqda})]$ , mostrou resultados semelhantes, embora o espectro vibracional obtido do complexo tenha apresentado uma baixa resolução e dificultado a atribuição das banda. É possível confirmar a complexação através dos anéis quinolínicos como mostrado na Figura 37.a e 37.b.

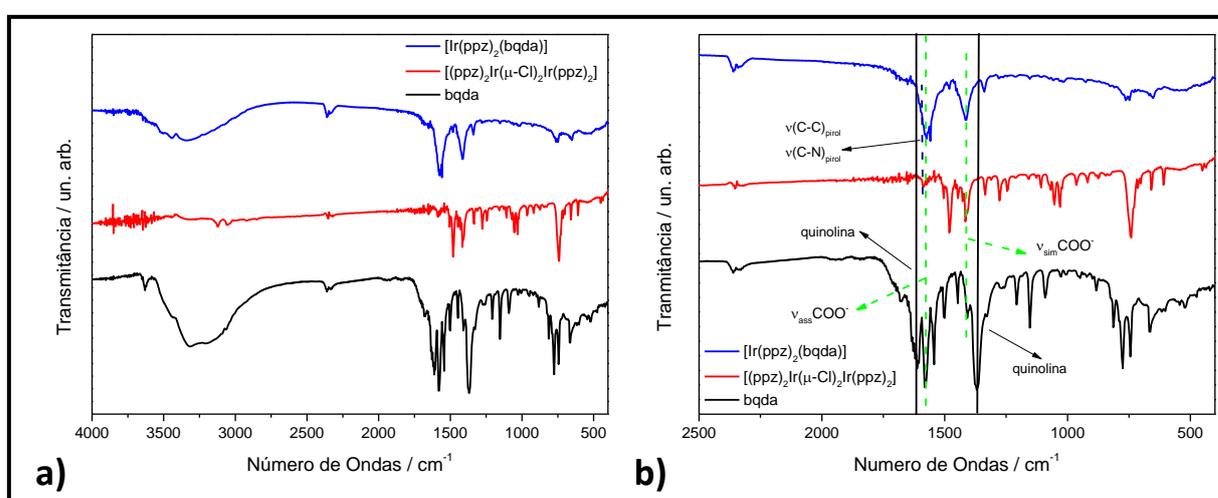


Figura 37: a) Espectros vibracionais no IV do dímero precursor,  $[(\text{ppz})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{ppz})_2]$ , do complexo  $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bqda})]$  e do ligante bqda. b) ampliação da região entre  $2500\text{-}475\text{ cm}^{-1}$ .

Diferente do primeiro ligante utilizado, este estava na forma de sal, portanto é possível visualizar os estiramentos simétrico e assimétrico do grupo carboxilato em  $1578\text{ cm}^{-1}$  e  $1408\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, presentes no espectro do ligante livre e no do complexo  $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bqda})]$ . Embora o estiramento simétrico do grupo carboxilato esteja na mesma região do estiramento da vibração N-N do anel pirazólico do ligante ppz, é possível ver que há um alargamento da banda, possivelmente pela somatória das vibrações, que aparece em  $1412\text{ cm}^{-1}$ . A confirmação que a complexação ocorreu através do nitrogênio quinolínico fica evidente devido ao desaparecimento da banda em  $1616\text{ cm}^{-1}$  referente ao anel quinolínico, que possivelmente se deslocou para menor energia, assim como a banda em  $1367\text{ cm}^{-1}$  também do anel quinolínico presente no ligante e não no complexo sintetizado.

### 5.3.3.2 Caracterização por Espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível

Os complexos  $[(ppz)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(ppz)_2]$  e  $[(ppz)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(ppz)_2]$  foram caracterizados por espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível, sendo obtido os espectros da figura 38.a e 38.b.

Em ambos os complexos é possível observar deslocamentos das bandas na região de 240 nm à 320 nm dos ligantes ácidos carboxílicos quando complexados aos íons irídio(III). Nesta região localizam-se as bandas referentes às transições  $^1LC (\pi-\pi^*)$  nos complexos sintetizados de origem tanto dos ligantes N^N quanto dos ligantes C^N proveniente do dímero precursor. A segunda região, 320 nm à 410 nm, com intensidades um pouco menores das bandas, refere-se às transições do tipo transferência de carga metal-ligante singlete ( $^1MLCT [d\pi(Ir)\rightarrow\pi^*N^N]$ ) e transferência de carga ligante-ligante também singlete ( $^1LLCT [\pi C^N\rightarrow\pi^*N^N]$ ), que são comuns em complexos de irídio (III). Por último as bandas de menor intensidade, apresentada na ampliação em ambos os espectros da Figura 38.a e 38.b, acima de 410 nm, encontram-se as transições proibidas do tipo tripleto sendo  $^3LC$ ,  $^3LLCT$  e  $^3MLCT$ .<sup>36-37</sup>

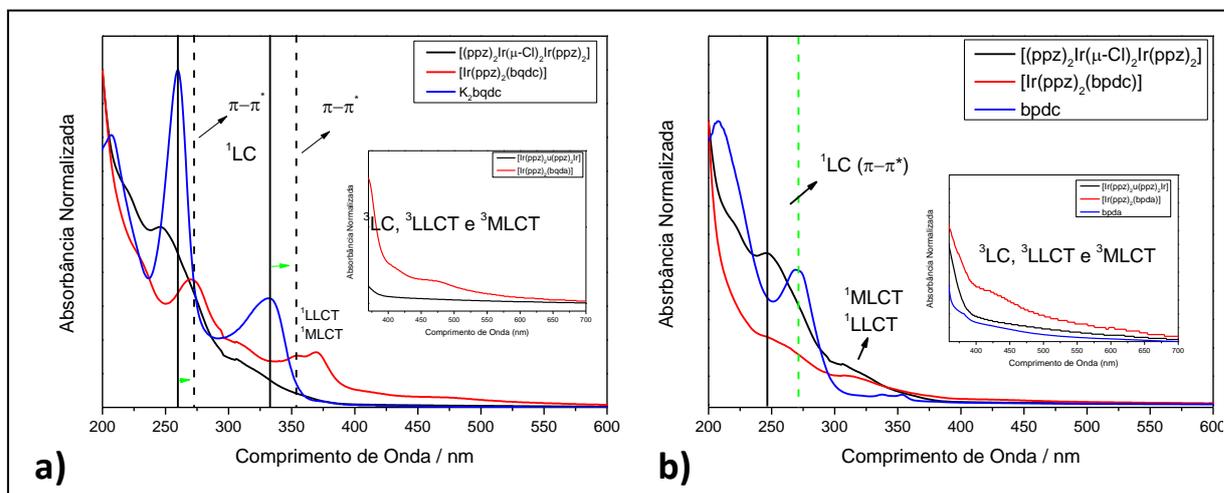


Figura 38: a) Espectros de absorção no UV-vis do  $[(ppz)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(ppz)_2]$ , do complexo  $[Ir(ppz)_2(bpdc)]$  e do ligante bpdc; b) Espectros de absorção no UV-vis do  $[(ppz)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(ppz)_2]$ , do complexo  $[Ir(ppz)_2(bqdc)]$  e do ligante bqdc.

### 5.3.3.3 Análise por MALDI-TOF

Os complexos heteroléticos de Ir(III) tiveram suas massas confirmadas por MALDI-TOF.

O complexo  $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpdc})]$  apresentou pico molecular em  $m/z$  igual à 761, condizendo com a estrutura proposta que apresenta relação  $m/z$  igual à 760,08, a estrutura detectada apresenta uma carga negativa e um íon potássio ( $\text{K}^+$ ) como contra-íon, com massa molar de  $760,85 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

O pico em  $m/z$  igual 723,13 mostra certa estabilidade do complexo na forma protonada devido a relativa intensidade do sinal detectado. Porém, a forma mais estável, ou seja, o pico de maior intensidade encontrada é quando o complexo perde os dois grupos carboxilatos, após ionização, apresentando uma relação  $m/z$  igual à 633,14.

O espectro de massas para o complexo  $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpdc})]$  é apresentado na figura 39, sendo evidenciado o pico molecular e os fragmentos mais estáveis detectados.

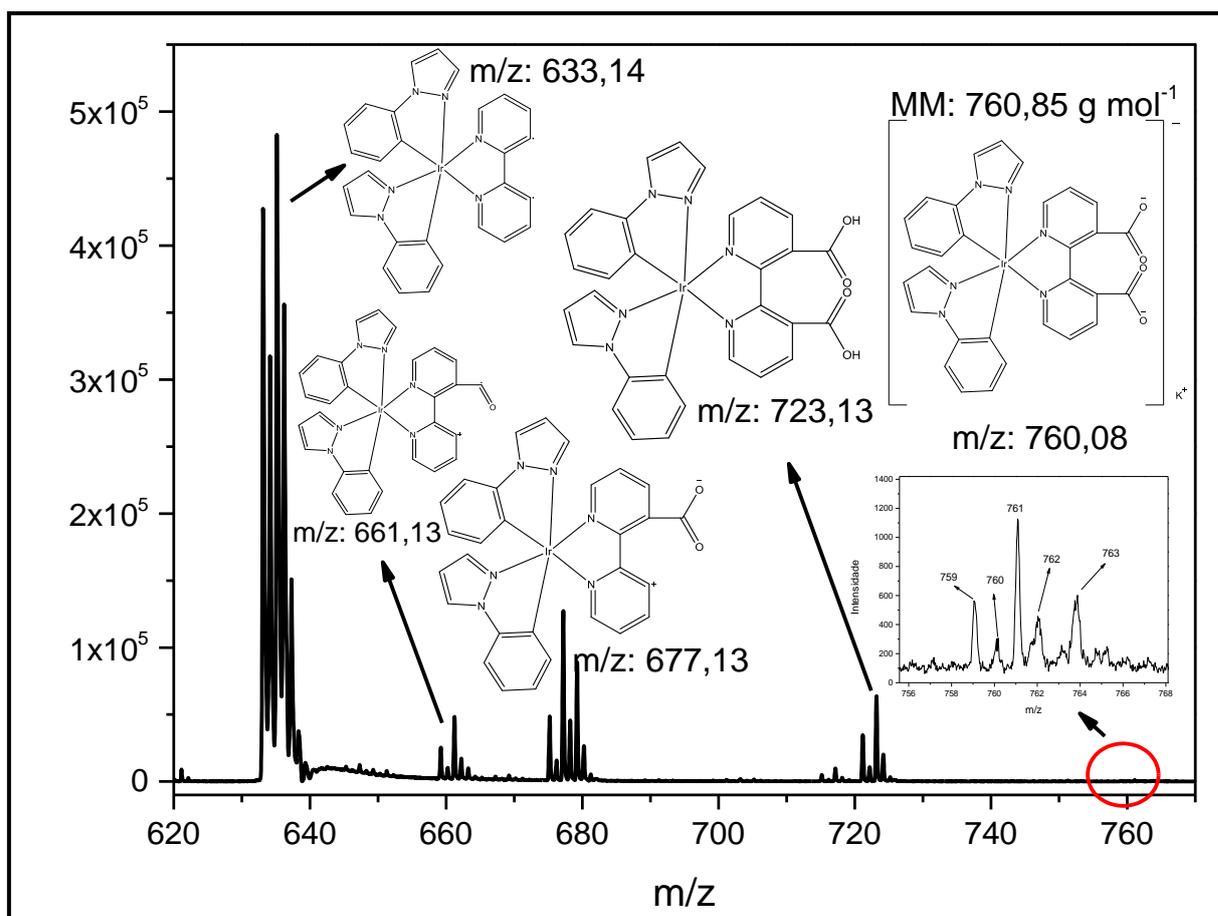


Figura 39: Espectro de massas obtido para o complexo  $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpdc})]$  através de análise MALDI-TOF.

O segundo complexo sintetizado,  $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bqdc})]$ , apresentou o pico molecular com relação  $m/z$  igual à 861, correspondendo ao complexo também com um íon potássio como contra-íon, o qual corresponde uma  $m/z$  de 860,11, o valor acrescido assim como para o primeiro complexo deve-se a presença de um íon  $\text{H}^+$  que o complexo adquiriu no processo de ionização e resultou na detecção do íon molecular.

Da mesma forma que o primeiro complexo o pico mais estável refere-se a estrutura sem os dois grupos carboxilatos, que para esse complexo apresenta relação massa/carga de 733,17.

O espectro de massas obtido por análise MALDI-TOF é apresentado na figura 40, com a representação da estrutura condizente ao pico molecular encontrado e ao pico mais estável.

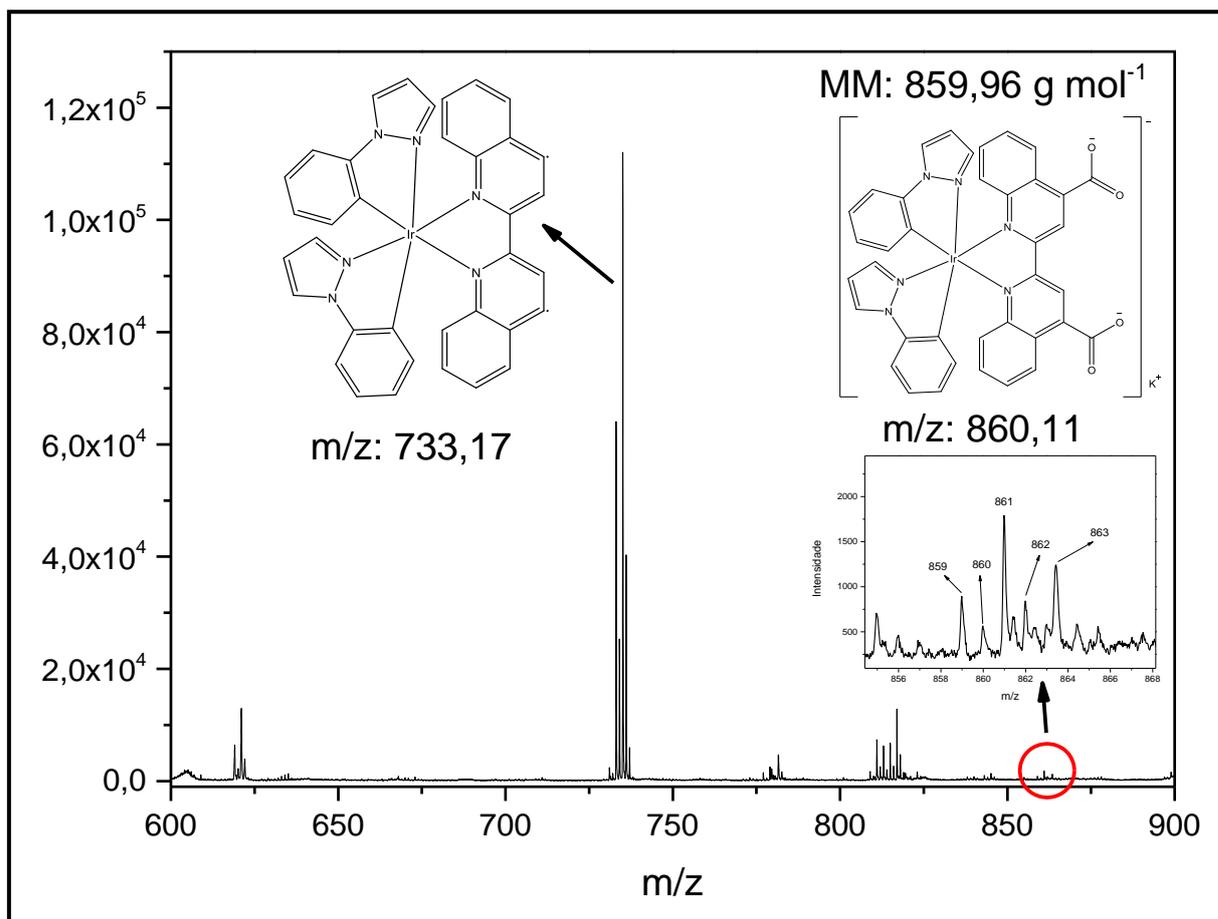


Figura 40: Espectro de massas obtido para o complexo  $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bqdc})]$  através de análise MALDI-TOF.

### 5.3.3.4 Ressonância magnética nuclear de hidrogênio ( $^1\text{H}$ -RMN)

Por ressonância magnética nuclear de hidrogênio foi possível detectar 18 dos 20 hidrogênios presente no complexo  $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpdc})]$ . O átomo de irídio tem uma polarizabilidade relativamente alta, quando a ligação Ir-N se forma, o átomo de nitrogênio tem sua densidade eletrônica diminuída devido a distorção causada pelo átomo de Ir. Para compensar a perda eletrônica, o átomo de nitrogênio desloca a densidade eletrônica dos átomos vizinhos para si, logo, este efeito causa um enfraquecimento entre as ligações existentes entre os carbonos vizinhos a ele e os átomos de hidrogênio, fazendo com que o átomo de hidrogênio apresente uma baixa blindagem e, portanto um grande deslocamento químico. Assim os hidrogênio 5 e 6 não foram identificados, para tanto seria necessário ter realizado a medida até um valor maior de deslocamento químico, aproximadamente 15 ppm.

No complexo  $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpdc})]$ , os hidrogênios provenientes do ligante bpdc mostraram deslocamentos químicos maiores que os do ligante ppz, pois além dos átomos de nitrogênios que são altamente eletronegativos, também apresenta dois grupos carboxilatos que também atuam no deslocamento da densidade eletrônica resultando em menor blindagem dos núcleos dos átomos de hidrogênio.

O espectro de RMN- $^1\text{H}$  obtido para o complexo  $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpdc})]$  está presente na figura 41. Cada átomo de hidrogênio da molécula está correlacionado com a cor do círculo ao entorno do átomo e a barra sobre o sinal presente no espectro.

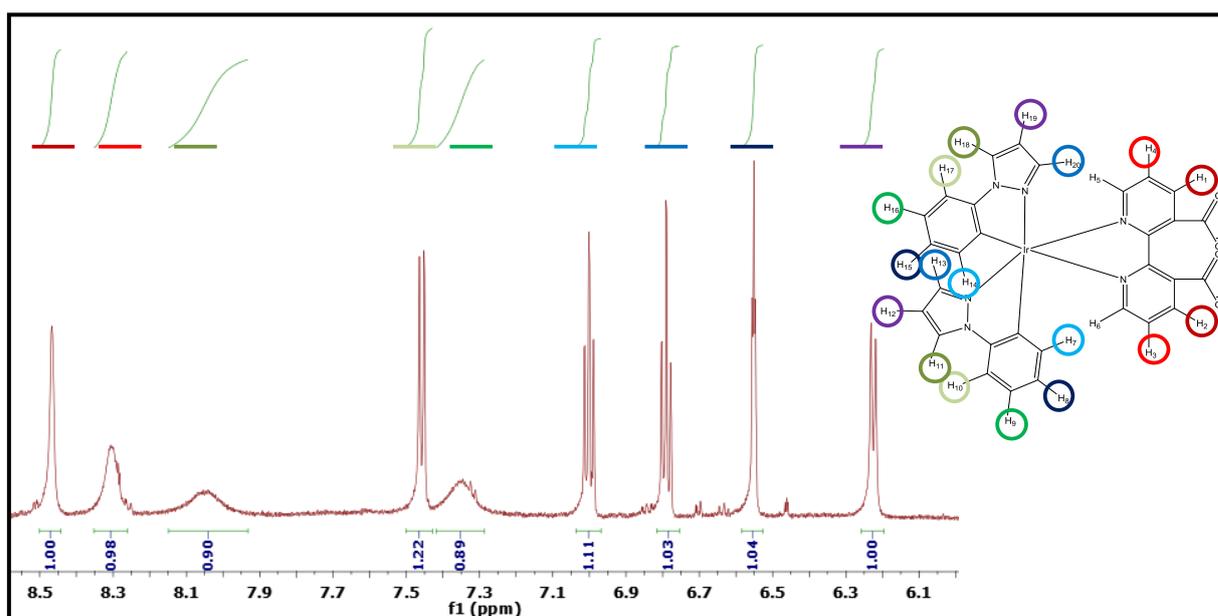


Figura 41: Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN para o complexo  $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpdc})]$ .

No espectro adquirido do complexo  $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bqdc})]$  foram encontrados todos os 24 átomos de hidrogênios presente na molécula. Como o ligante N^N utilizado para sintetizar esse complexo se trata de uma quinolina, não há hidrogênios adjacentes ao átomo de nitrogênio, e portanto nenhum hidrogênio altamente desprotegido.

Como observado para o complexo  $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpdc})]$ , aqui também os hidrogênios provenientes do ligante N^N apresentaram maior deslocamento químico que os hidrogênios do ligante ppz, como resultado da maior deslocalização eletrônica devido aos átomos fortemente eletronegativos.

O espectro de RMN- $^1\text{H}$  obtido para o complexo  $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bqdc})]$  está presente na figura 42. Cada átomo de hidrogênio da molécula está correlacionado com a cor do círculo ao entorno do átomo e a barra sobre o sinal presente no espectro, assim como para o complexo  $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpdc})]$ .

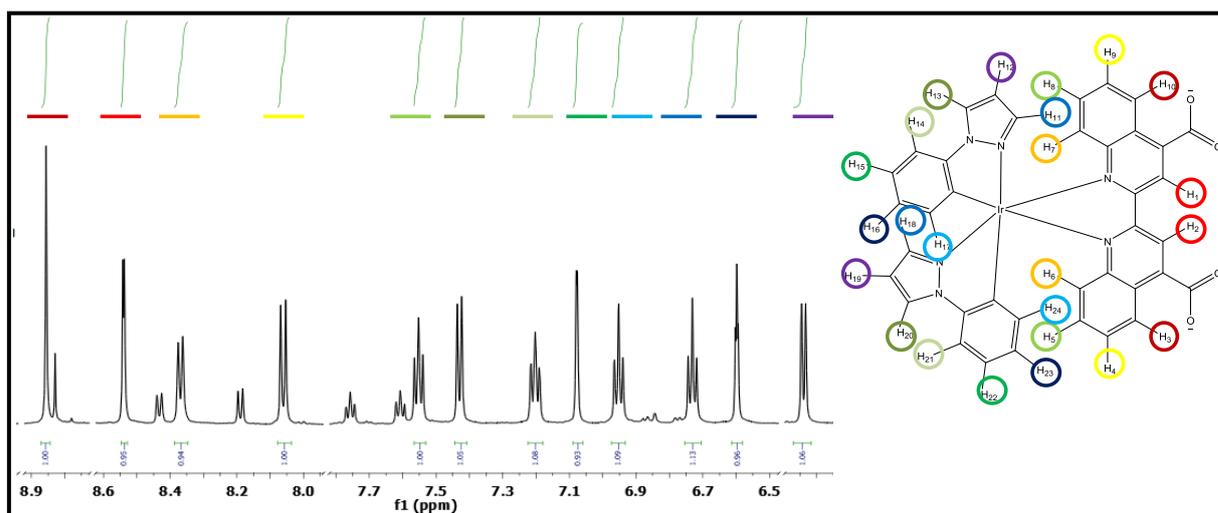


Figura 42: Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN para o complexo  $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bqdc})]$ .

### 5.3.3.5 Caracterização por Espectroscopia de fotoluminescência

Os resultados de espectroscopia de fotoluminescência mostraram que os complexos sintetizados apresentaram bandas largas<sup>33</sup> de excitação e de emissão, como pode ser visto na Figura 43. À 298 K em solução de etanol apresentou uma banda larga de emissão sendo que para o complexo  $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpdc})]$  o  $\lambda$  dominante em 587 nm foi determinado, vide figura 46, com 96,3% de pureza de cor, e para o  $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bqdc})]$  o  $\lambda$  dominante em 624 nm, com aproximadamente 100% de pureza de cor, vide figura 47.

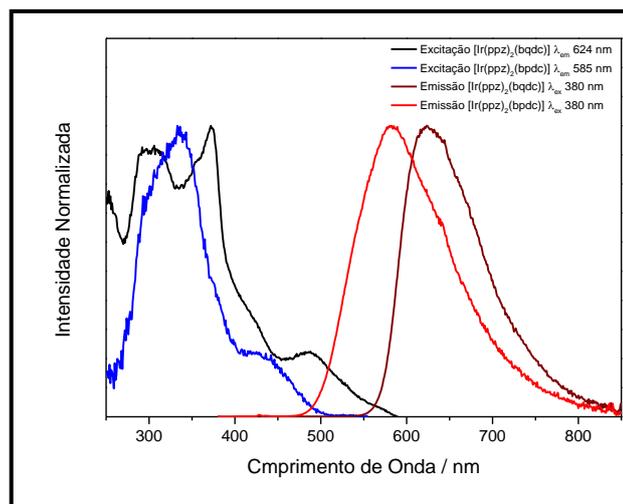


Figura 43: Espectros de excitação e emissão dos complexos  $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpdc})]$  e  $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bqdc})]$ , com fenda de excitação em 1,50 nm e fenda de emissão em 1,50 nm, com filtro de 350 nm.

Foram realizadas medidas de fotoluminescência para os complexos heteroléticos de Ir(III) à 298 nm em solução de etanol, imobilizado em filmes de PMMA e à 77 K em etanol utilizando nitrogênio líquido para congelar a solução pode ser vista nas figuras 44.a e 44.b.

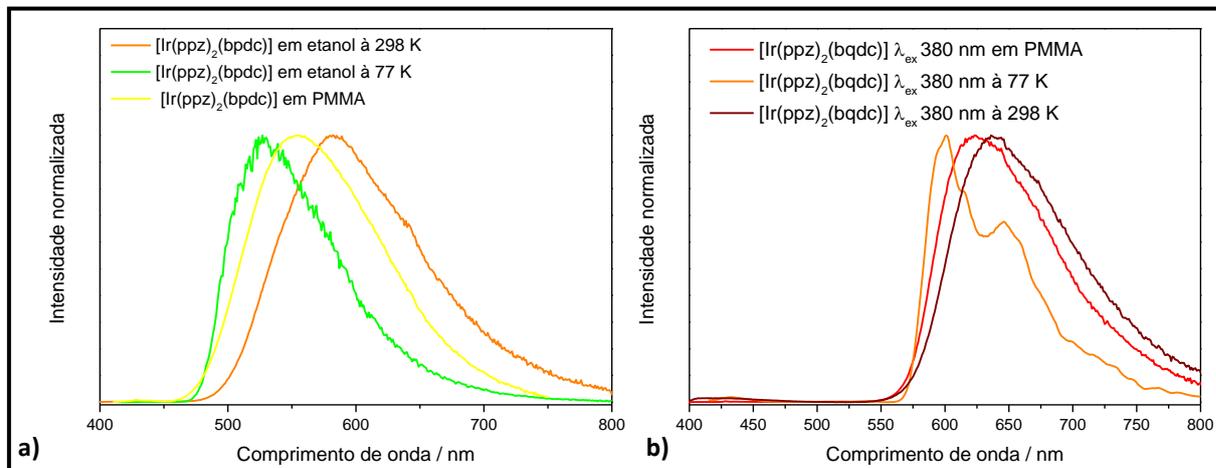


Figura 44: a) Espectros de emissão do complexo  $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpdc})]$  à 298 K (vermelho) em solução de etanol, imobilizado em PMMA (amarelo) e à 77 K (verde) em etanol; b) Espectros de emissão do complexo  $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bqdc})]$  à 298 K (vinho) em solução de etanol, imobilizado em PMMA (vermelho) e à 77 K (laranja) em etanol.

Como pode ser visto na Figura 44 ocorre um deslocamento da emissão do complexo em solução de acetonitrila quando comparada a medida realizada à 77K e também quando o complexo é imobilizado em filme de PMMA para maior energia. Isso se dá devido ao efeito rigidocrômico.<sup>38</sup>

Nos complexos de metais de transição a fosforescência é originária de uma mistura de estados tripletos, cuja função de onda total pode ser dada pela seguinte equação:

$$\Phi_T = a\Phi(LC)_T + b\Phi(MLCT)_T \text{ (Equação 13)}$$

Onde  $a$  e  $b$  são coeficientes normalizados que representam a taxa de participação de cada transição tripleto na função de onda total do estado excitado, sendo  $a$  relacionado à transição  $^3LC$  e  $b$  à  $^3MLCT$ ; e  $\Phi$  representa as funções de onda de cada estado excitado. As transições que sofrem influência por efeito rigidocrômico são as de origem  $MLCT$ <sup>39</sup>, pois em uma  $MLCT$  há uma grande mudança de momento de dipolo devido ao deslocamento de carga do metal para o ligante.

Quando em solução as moléculas do solvente podem reorganizar os dipolos causando uma estabilização da banda de transferência de carga, porém, quando o sistema é enrijecido por abaixamento de temperatura ou por imobilização em filmes, as moléculas de solvente não conseguem se reorganizar de acordo com o novo momento de dipolo, causando aumento da energia da banda de transferência de carga, resultando no deslocando da banda de emissão para o azul. A variação da energia do nível  $^3MLCT$  está representada no esquema da figura 45.

Em ambos os casos ocorreu um deslocamento para maior energia devido a não estabilização da banda de transferência de carga metal-ligante<sup>38</sup>.

No complexo  $[Ir(ppz)_2(bpdc)]$  o deslocamento foi de 55 nm no máximo de emissão quando resfriado à 77 K, levando o complexo a emissão na região do verde, com comprimento de onda dominante em 554 nm com 73% de pureza de cor, sendo proveniente principalmente do estado  $^3MLCT$ . No filme de PMMA o comprimento de onda dominante de emissão passou a ser em 569 nm, também na região do verde com aproximadamente 83% de pureza de cor.

O complexo  $[Ir(ppz)_2(bqdc)]$  não apresentou um deslocamento tão significativo das coordenadas de cor nas três situações analisadas, uma vez que o estado de transferência de carga metal-ligante estava muito próxima em energia do estado  $^3LC$ , sendo assim, ao enrijecer o sistema o estado  $^3MLCT$  passou a ter energia maior que o nível excitado centrado no ligante, como a emissão se dá sempre do estado excitado de menor energia a emissão passou a ocorrer majoritariamente do tipo  $^3LC$ .<sup>40</sup> Um outro fator que corrobora com essa afirmação é que a banda de emissão deste complexo a temperatura de 77 K passou a ter um perfil mais

estruturado típico de emissão originado em estados excitados centrados no ligante em contraposição a bandas largas únicas, característica de emissão originada transferência de carga metal-ligante.

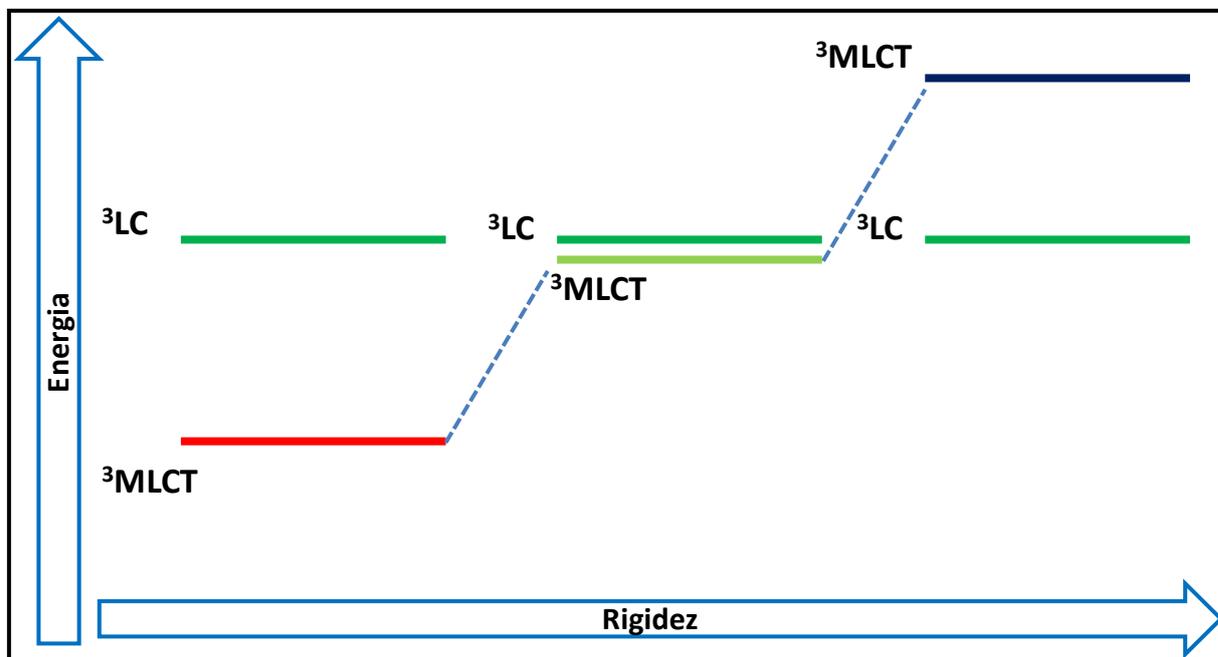


Figura 45: Efeito da rigidez na banda de transferência de carga metal-ligante em complexo de Ir(III). Adaptado da Referência [38]

Na Figura 46, pode ser visto o diagrama de cor do complexo  $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpdc})]$  à 77 K e a temperatura ambiente, as coordenadas de cor, os comprimentos de onda dominantes ( $\lambda_{\text{dom}}$ ) e a pureza de cor em cada temperatura analisada. Os mesmos dados para o complexo  $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bqdc})]$  podem ser visualizados na Figura 47.

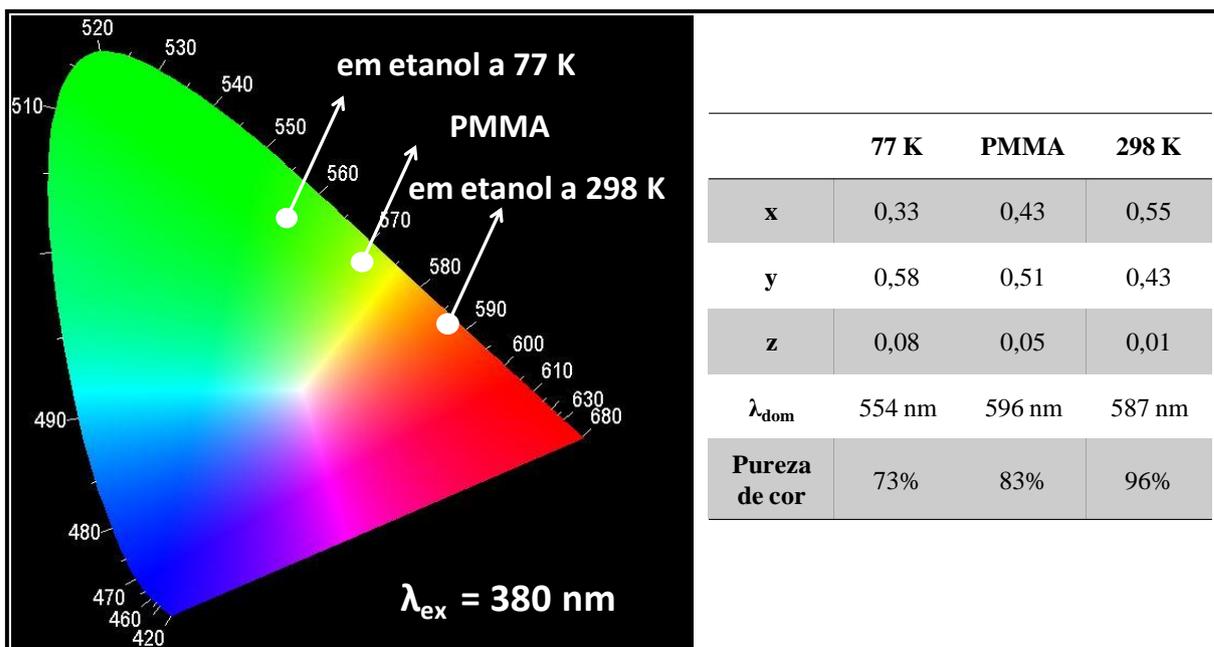


Figura 46: Diagrama de cor indicando a cor observada para as medidas de emissão a 298 K, em filme de PMMA e a 77 K do complexo  $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpdc})]$ , e as coordenadas de cor destes pontos, comprimento de onda dominante ( $\lambda_{\text{dom}}$ ) e pureza de cor.

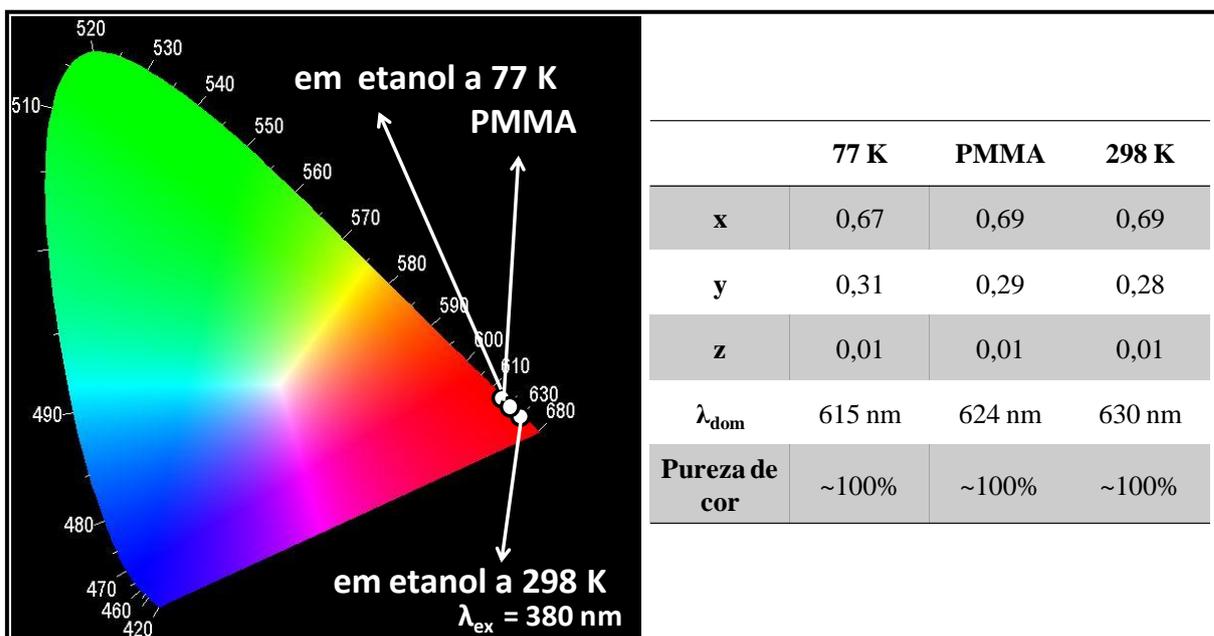


Figura 47: Diagrama de cor indicando a cor observada para as medidas de emissão a 298 K, em filme de PMMA e a 77 K para o complexo  $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bqdc})]$ , e as coordenadas de cor desses pontos, comprimento de onda dominante ( $\lambda_{\text{dom}}$ ) e pureza de cor.

### 5.3.4 Caracterização dos complexos heterobimetálicos de európio e irídio com ligantes do tipo N<sup>N</sup>

#### 5.3.4.1 Caracterização por Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho.

Através das análises por espectroscopia vibracional na região do infravermelho foi possível observar deslocamentos dos grupos carboxilatos nos espectros obtidos para os complexos heteroléticos de Ir(III) e o complexo final heterobimetálico de Ir(III)-Eu(III), sugerindo a coordenação do íon európio(III) a este sítio de coordenação e por consequência a formação do complexo heterobimetálico. O espectro obtido para o complexo  $[(Cl)_2Eu)_2(\mu-bpdc)Ir(ppz)_2]^+$  mostrou um deslocamento do modo vibracional de estiramento assimétrico  $COO^-$  do grupo carboxilato de  $1613\text{ cm}^{-1}$  para  $1627\text{ cm}^{-1}$ . O aumento da intensidade da banda em  $1406\text{ cm}^{-1}$  sugere a somatória da vibração referente ao estiramento simétrico do grupo carboxilato com as vibrações de estiramento da ligação N-N do anel pirazólico dos ligantes ppz, que no complexo  $[Ir(ppz)_2(bpdc)]$  aparece em  $1414\text{ cm}^{-1}$ .<sup>41</sup> Os espectros vibracionais dos complexos  $[Ir(ppz)_2(bpdc)]$  e  $[(Cl)_2Eu)_2(\mu-bpdc)Ir(ppz)_2]^+$  podem ser vistos na Figura 48.a e 48.b.

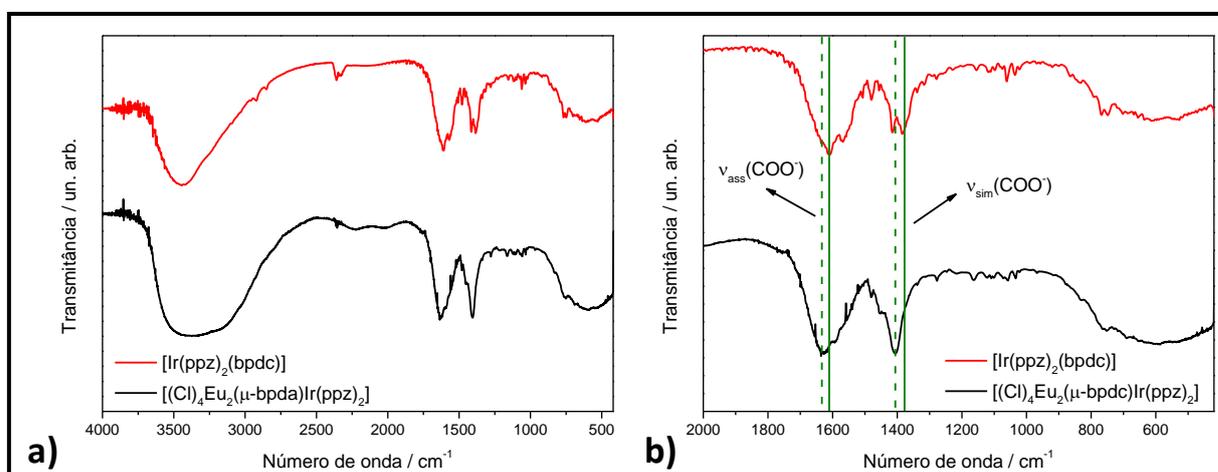


Figura 48: a) Espectros vibracionais no IV do complexo  $[Ir(ppz)_2(bpdc)]$  e do complexo  $[(Cl)_2Eu)_2(\mu-bpdc)Ir(ppz)_2]^+$ ; b) Ampliação da região de 2000 à  $400\text{ cm}^{-1}$ .

O mesmo foi observado para o bimetálico sintetizado com o ligante bqdc. A banda referente ao estiramento assimétrico do grupo  $COO^-$  passou de  $1578\text{ cm}^{-1}$  para  $1557\text{ cm}^{-1}$  e o estiramento simétrico de  $1408\text{ cm}^{-1}$  para  $1404\text{ cm}^{-1}$  como pode ser observado na Figura 49.a e 49.b.

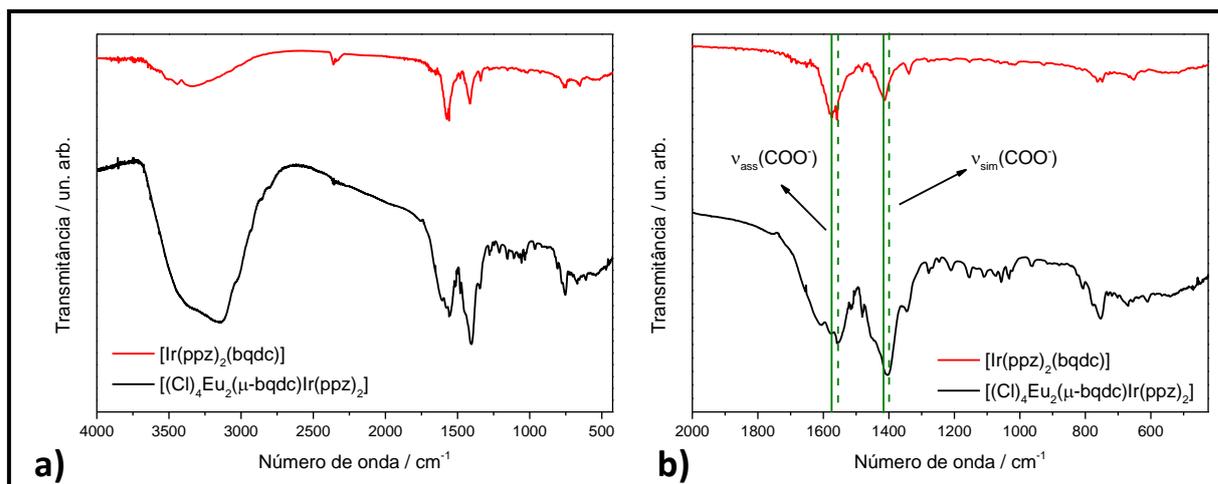


Figura 49: a) Espectros vibracionais no IV do complexo  $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bqdc})]$  e do complexo  $[(\text{Cl})_4\text{Eu}_2(\mu\text{-bqdc})\text{Ir}(\text{ppz})_2]^+$ ; b) Ampliação da região de 2000 à 400  $\text{cm}^{-1}$ .

### 5.3.4.2 Caracterização por Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível

Os complexos heterobimetálicos sintetizados com os complexos de irídio precursores,  $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpdc})]$  e  $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bqdc})]$ , apresentaram as mesmas bandas de absorção no ultravioleta, mostrando pequeno deslocamento batocrômico.

No caso do complexo  $[(\text{Cl})_4\text{Eu}_2(\mu\text{-bpdc})\text{Ir}(\text{ppz})_2]^+$  ocorreu um aumento na intensidade das bandas referentes às transições  $^1\text{LC} (\pi\text{-}\pi^*)$ , 240 nm à 320 nm, e as transições do tipo transferência de carga metal-ligante singleto ( $^1\text{MLCT} [d\pi(\text{Ir}) \rightarrow \pi^*\text{N}^{\wedge}\text{N}]$ ) e transferência de carga ligante-ligante também singleto ( $^1\text{LLCT} [\pi\text{C}^{\wedge}\text{N} \rightarrow \pi^*\text{N}^{\wedge}\text{N}]$ ) na região de 320 à 410 nm. Os espectros podem ser visualizados na figura abaixo.

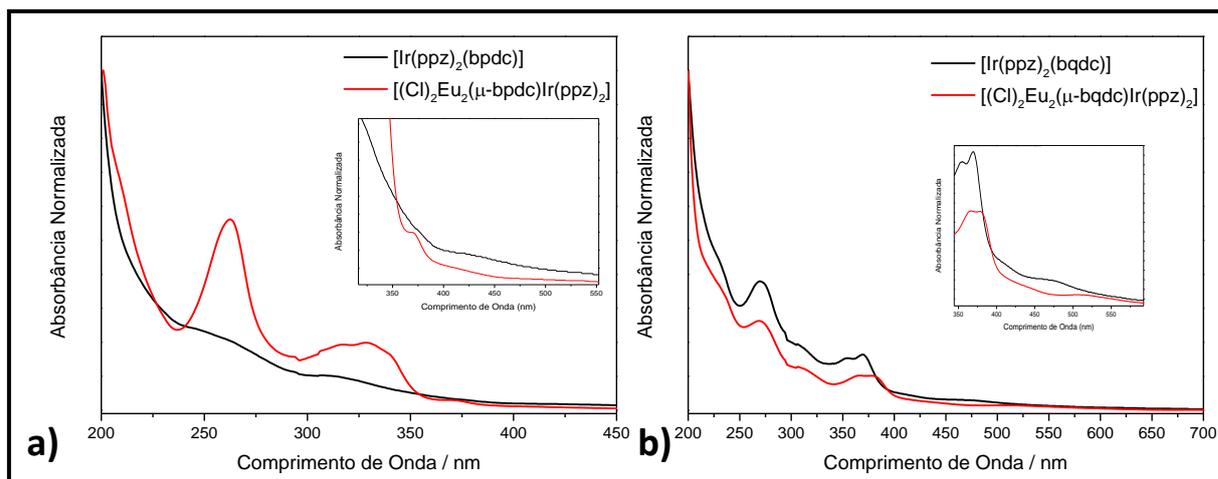


Figura 50: a) Espectros de absorção no UV-Vis do complexo  $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpdc})]$  (preto), e do complexo  $[(\text{Cl})_2\text{Eu}_2(\mu\text{-bpdc})\text{Ir}(\text{ppz})_2]^+$  (vermelho); b) complexo  $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bqdc})]$  (preto) e complexo  $[(\text{Cl})_2\text{Eu}_2(\mu\text{-bqdc})\text{Ir}(\text{ppz})_2]^+$  (vermelho).

### 5.3.4.3 Análise por MALDI-TOF

O complexo  $[(\text{H}_2\text{O})_8(\text{Cl})_4\text{Eu}_2(\mu\text{-bpdc})\text{Ir}(\text{ppz})_2]$  teve sua massa confirmada através da análise de massas por MALDI-TOF. No resto do capítulo as moléculas de água foram retiradas da nomenclatura do complexo para simplificação.

No espectro de massas adquirido para o complexo heterobimetálico utilizando o ligante em ponte bpdc foi possível visualizar o pico molecular em razão massa/carga ( $m/z$ ) igual a 1311, correspondendo a estrutura com relação estequiométrica de 1 íon Ir(III) para dois íons Eu(III), sendo cada íon Eu(III) coordenado por um dos grupos carboxilatos do ligante bpdc de modo bidentado. Para completar a esfera de coordenação foram necessários a entrada de dois íons  $\text{Cl}^-$  para cada íon Eu(III) assim como quatro moléculas de água, como representado na figura 51 juntamente com o espectro de massas.

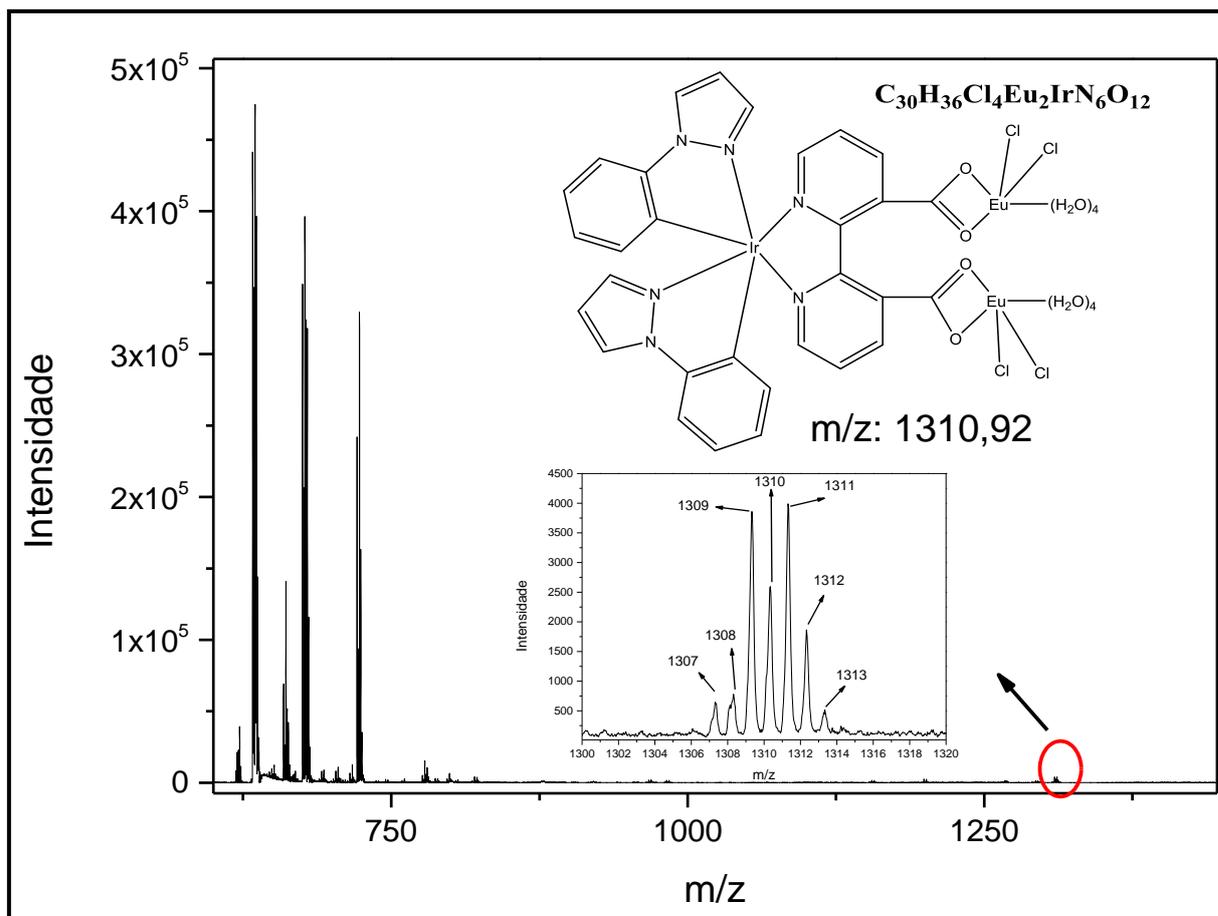


Figura 51: Espectros de MALDI-TOF para o complexo  $[(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Cl})_2\text{Eu})_2(\mu\text{-bpdc})\text{Ir}(\text{ppz})_2]^+$

Vale ressaltar que para elucidação da estrutura do complexo foi utilizada a estrutura proposta por Dan Li e colaboradores<sup>45</sup> para o complexo heterobimetálico de Ir(III) e Yb(III), onde o íon Yb(III) encontra-se coordenado por um ligante  $\beta$ -dicetonato, dois íons cloreto ( $\text{Cl}^-$ ), duas moléculas de etanol e uma molécula de água, sendo esta estrutura confirmada por análise de monocristal. Sendo assim, a coordenação de íons  $\text{Cl}^-$  e moléculas de água ao íon Eu(III) no complexo sintetizado representa bem os resultados experimentais obtidos.

#### 5.3.4.4 Caracterização por Espectroscopia de fotoluminescência

As medidas de fotoluminescência dos complexos heterobimetálicos sintetizados  $[(\text{Cl})_2\text{Eu})_2(\mu\text{-bpdc})\text{Ir}(\text{ppz})_2]^+$  e  $[(\text{Cl})_2\text{Eu})_2(\mu\text{-bqdc})\text{Ir}(\text{ppz})_2]^+$  mostraram resultados divergentes.

Na Figura 52.a, encontram-se os espectros de excitação e emissão do complexo  $[(\text{Cl})_2\text{Eu})_2(\mu\text{-bpdc})\text{Ir}(\text{ppz})_2]^+$  e na Figura 52.b, está a comparação entre o complexo

heteroléptico de irídio,  $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpd})]$ , e o complexo heterobimetálico sintetizado, ambas as medidas realizadas em solução de etanol.

No espectro de excitação é possível ver uma banda larga até 550 nm, sendo possível observar uma das transições de excitação direta do íon  $\text{Eu}(\text{III})$ ,  $^5\text{L}_6 \leftarrow ^7\text{F}_0$ , em 393 nm.

O espectro de emissão apresenta as principais bandas de emissão do íon  $\text{Eu}(\text{III})$ , porém, encontra-se quase que totalmente encoberta por uma banda larga de emissão do ligante complexo de irídio, isso ocorre devido à baixa taxa de transferência de energia ao  $^5\text{D}_0$ , pois a proximidade entre a banda de transferência de carga mista  $^{1,3}\text{MLCT}$  e o nível emissor do lantanídeo resulta em decaimento por parte do nível  $^{1,3}\text{MLCT}$ , também por consequência da proximidade dos estados há retrotransferência do nível  $^5\text{D}_0$  para o  $^{1,3}\text{MLCT}$ .

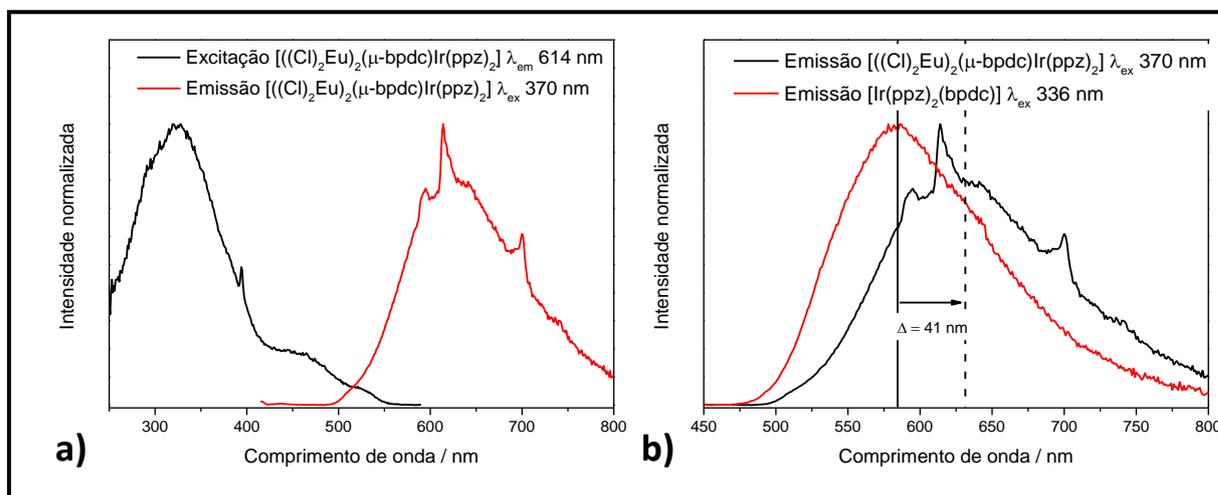


Figura 52: a) Espectros de excitação e emissão do complexo  $[(\text{Cl})_2\text{Eu})_2(\mu\text{-bpd})\text{Ir}(\text{ppz})_2]^+$  à 298 K, com fenda de excitação em 2,00 nm e fenda de emissão em 2,00 nm, com filtro de 350 nm; b) Comparação entre os espectros de emissão do complexo  $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpd})]$  à 298 K e  $[(\text{Cl})_2\text{Eu})_2(\mu\text{-bpd})\text{Ir}(\text{ppz})_2]^+$ .

Um ponto a ser destacado na Figura 52.b, é que a coordenação de outro íon metálico com alta constante de acoplamento spin-órbita, além do  $\text{Ir}(\text{III})$ , resulta em uma diminuição na energia do estado híbrido  $^{1,3}\text{MLCT}$  gerado, acarretando em um deslocamento da banda de emissão para o vermelho. No caso em questão o máximo de emissão passou de 584 nm no complexo heteroléptico de  $\text{Ir}(\text{III})$  para 630 nm no complexo heterobimetálico, essa diminuição da energia do nível sensibilizador dificulta ainda mais o processo de transferência de energia para o íon  $\text{Eu}(\text{III})$  cujo nível emissor tem energia igual à  $17227 \text{ cm}^{-1}$ , correspondente a aproximadamente 580 nm.

O segundo complexo heterobimetálico sintetizado utilizando ligantes do tipo  $\text{N}^{\wedge}\text{N}$  não apresentou transferência de energia detectável no espectro sem atraso de detecção para o íon

europio. Os espectros de excitação e emissão obtidos para o complexo  $[\text{((Cl)}_2\text{Eu)}_2(\mu\text{-bqdc})\text{Ir}(\text{ppz})_2]^+$  e a comparação entre a emissão dele e a do complexo  $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bqdc})]$  pode ser visualizada nas Figuras 53.a e 53.b, respectivamente.

O espectro de excitação do complexo heterobimetálico apresentou duas bandas de excitação mais significativas, sendo a mais intensa em aproximadamente 270 nm e a segunda em 370 nm. O espectro de emissão mostrou também uma banda larga com comprimento de onda dominante em 660 nm com aproximadamente 100% de pureza de cor. Quando comparado ao complexo heteroléptico de Ir(III), é possível ver um deslocamento de 37 nm para menor energia no comprimento de onda máximo de emissão, passando de 623 nm para 660 nm.

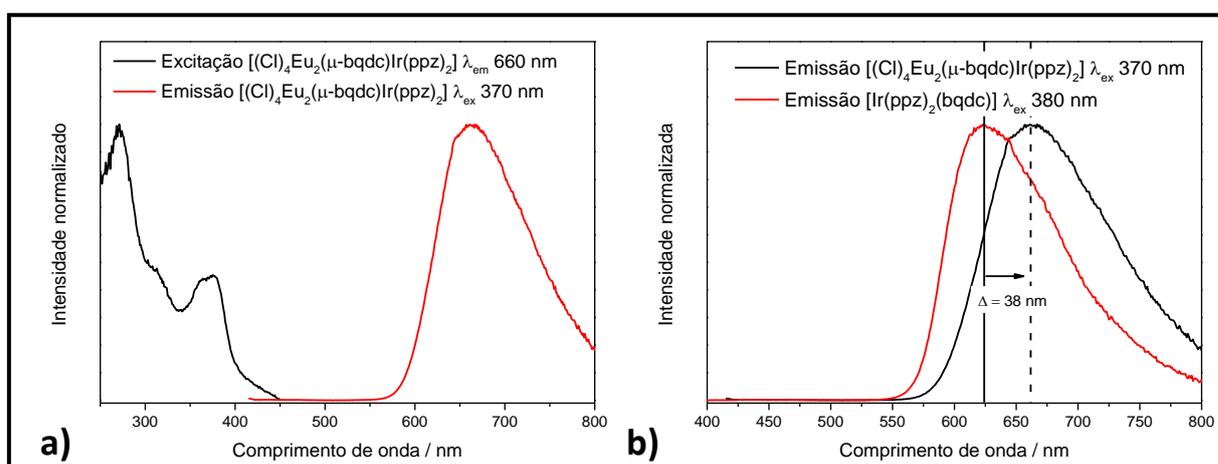


Figura 53: a) Espectros de excitação e emissão do complexo  $[\text{((Cl)}_2\text{Eu)}_2(\mu\text{-bqdc})\text{Ir}(\text{ppz})_2]^+$  à 298 K, com fenda de excitação em 2,00 nm e fenda de emissão em 2,00 nm, com filtro de 350 nm; b) Comparação entre os espectros de emissão do complexo  $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bqdc})]$  à 298 K e  $[\text{((Cl)}_2\text{Eu)}_2(\mu\text{-bqdc})\text{Ir}(\text{ppz})_2]^+$ .

O diagrama de cor obtido para os complexos  $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bqdc})]$  e  $[\text{((Cl)}_2\text{Eu)}_2(\mu\text{-bqdc})\text{Ir}(\text{ppz})_2]^+$  pode ser visualizado na Figura 54 assim como encontram-se as coordenadas de cor obtidas o comprimento de onda dominante e a pureza de cor para cada complexo.

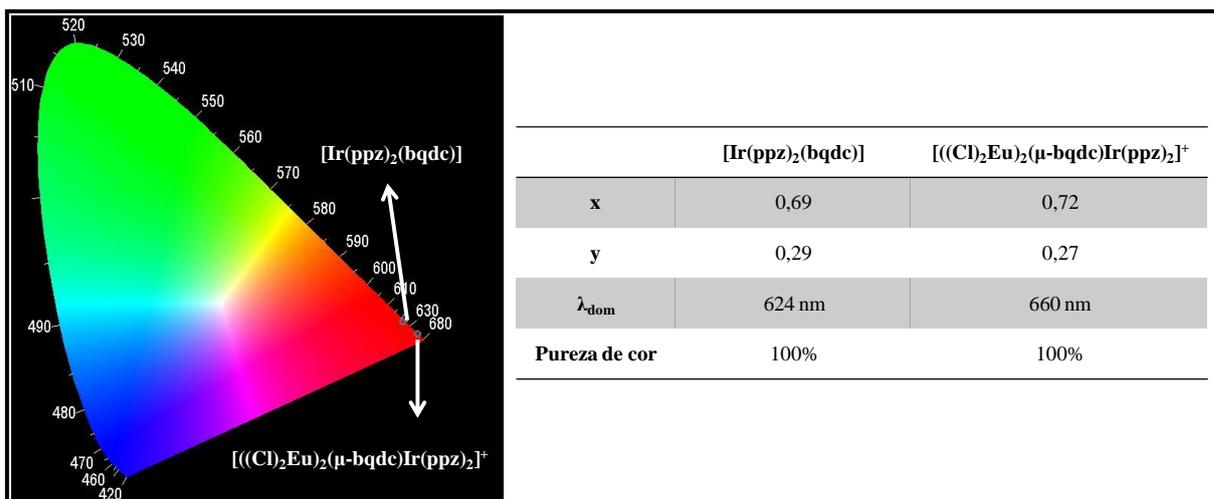


Figura 54: Diagrama de cor obtido para as medidas a 298 K dos complexos [Ir(ppz)<sub>2</sub>(bqdc)] e [((Cl)<sub>2</sub>Eu)<sub>2</sub>(μ-bqdc)Ir(ppz)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> e coordenadas de cor obtidas para as medidas à 298 K para o complexo [Ir(ppz)<sub>2</sub>(bqdc)] e [((Cl)<sub>2</sub>Eu)<sub>2</sub>(μ-bqdc)Ir(ppz)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, comprimento de onda dominante (λ<sub>dom</sub>) e pureza de cor.

Medidas resolvidas no tempo foram realizadas para ambos os complexos bimetálicos e podem ser vistas na figura 55.a para [((Cl)<sub>2</sub>Eu)<sub>2</sub>(μ-bpdc)Ir(ppz)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> e 55.b para [((Cl)<sub>2</sub>Eu)<sub>2</sub>(μ-bqdc)Ir(ppz)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>. O complexo [((Cl)<sub>2</sub>Eu)<sub>2</sub>(μ-bpdc)Ir(ppz)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> mostrou que após um atraso de 0,2 ms é apenas detectável emissão do íon európio, sendo evidenciado as principais bandas de emissão referentes ao nível emissor <sup>5</sup>D<sub>0</sub>.

O complexo [((Cl)<sub>2</sub>Eu)<sub>2</sub>(μ-bqdc)Ir(ppz)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> após atraso de 0,2 ms mostrou intensidade de emissão quase em zero quando comparado à emissão sem atraso, porém, quando ampliada a região de 500 à 700 nm é possível observar as transições <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>1</sub> e <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub> do íon Eu(III) quase como ruídos, mostrando que a transferência de energia ao íon Eu(III) não é eficiente por parte do estado híbrido <sup>1,3</sup>MLCT, resultado da baixa energia deste estado frente ao nível emissor do európio.

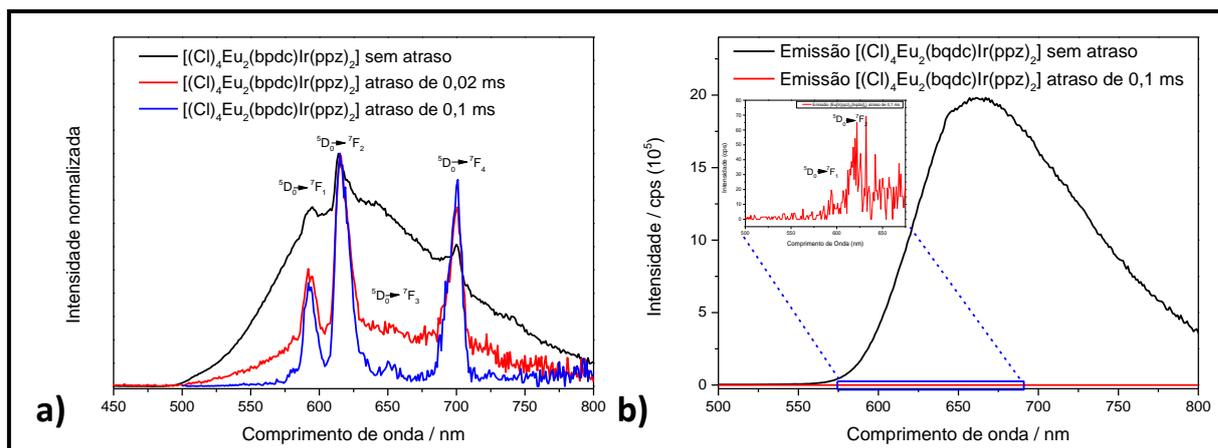


Figura 55: a) Medidas de fotoluminescência com atraso na detecção para o complexo  $[(Cl)_2Eu)_2(\mu\text{-bpdc})Ir(ppz)_2]^+$  e; b) para o complexo  $[(Cl)_2Eu)_2(\mu\text{-bqdc})Ir(ppz)_2]^+$ .

Mesmo não apresentando resultados satisfatórios para a sensibilização do íon Eu(III), os resultados de fotoluminescência mostraram que o complexo  $[(Cl)_4Eu_2(\mu\text{-bqdc})Ir(ppz)_2]$  se enquadra na classe de emissores “deep red”, termo usado para descrever compostos que emitam na região do vermelho e infravermelho próximo. Este complexo apresentou comprimento de onda dominante em 660 nm com aproximadamente 100% de pureza de cor.

Compostos com essas propriedades luminescentes são frequentemente buscados para serem utilizados em terapia fotodinâmica no tratamento de câncer. A terapia fotodinâmica é um processo que utiliza a luz como agente terapêutico.<sup>42,43</sup> Após ser inserido um fotossensibilizador, a região afetada é irradiada pelo comprimento de onda próximo ao máximo de excitação do corante, o fotossensibilizador por sua vez transfere a energia absorvida ao oxigênio presente no meio que passa a um estado singlete e provoca a necrose celular através da reação direta com proteínas, lipídeos e ácidos nucleicos. Os comprimentos de onda entre 700 nm e 950 nm penetram a pele mais facilmente que comprimentos de onda na região do visível, que podem ser absorvidos pela pele e sangue.<sup>44</sup> Desta forma, uma perspectiva futura seria a substituição do európio por outro lantanídeo mais barato, pois não houve transferência de energia ao íon európio, e que apresente características luminescentes semelhantes quando compuser o sistema heterobimetálico.

Por fim, o complexo  $[(Cl)_2Eu)_2(\mu\text{-bpdc})Ir(ppz)_2]^+$  foi imobilizado em filme de PMMA para analisar o efeito rigidocrômico no sistema, os resultados de análise por espectroscopia de fotoluminescência foram equivalentes ao observado para a medida do complexo à baixa temperatura, 77 K. Os espectros de emissão obtidos para o complexo em PMMA sem atraso e com atraso de 0,2 ms podem ser visualizados na Figura 56.a e na

Figura 56.b estão os espectros de emissão obtidos à 77 K, imobilizado em PMMA e em solução de acetonitrila à 298 K.

Assim como os complexos heteroléticos de Ir(III), quando o complexo foi resfriado à 77 K ou imobilizado em PMMA a banda referente à emissão do estado  $^{1,3}\text{MLCT}$  é deslocada para energias maiores. Devido a este deslocamento a sensibilização ao íon európio é mais efetiva, resultando em bandas de emissão melhor definidas do íon Eu(III) referentes a emissão do nível  $^5\text{D}_0$ .

Como pode ser visto, ao enrijecer o sistema ocorre um deslocamento do comprimento de onda dominante para o verde, mesmo que as bandas de emissão do íon európio sejam melhor perceptíveis, isso acontece devido ao deslocamento sofrido pelo estado  $^{1,3}\text{MLCT}$  para maior energia, diminuindo a taxa de retrotransferência do Eu(III) para o nível sensibilizador, no entanto, como não há transferência total a cor resultante é uma somatória da contribuição da banda larga referente ao estado  $^{1,3}\text{MLCT}$  e da emissão do íon Eu(III).

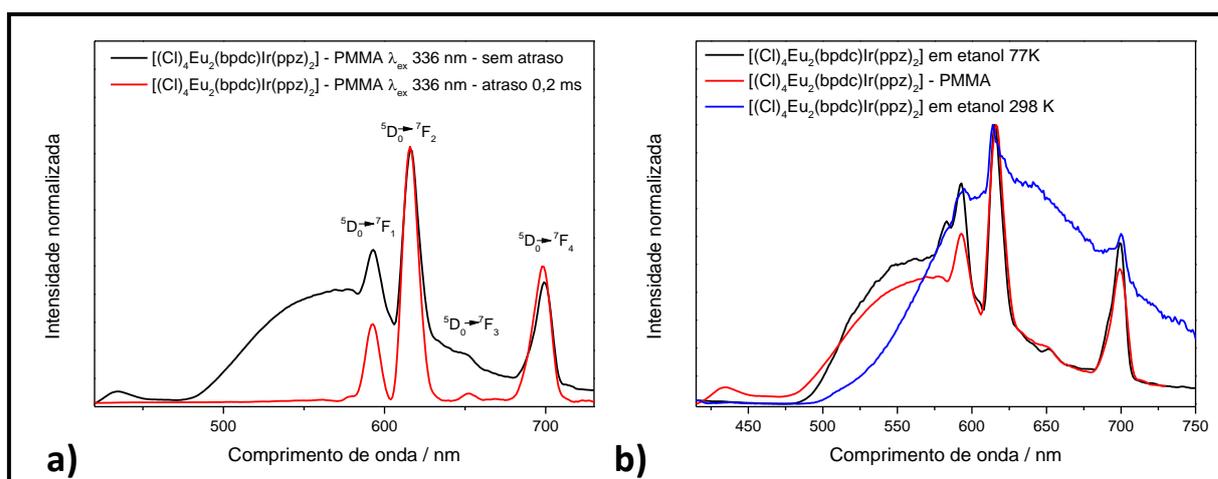


Figura 56: a) Medidas de fotoluminescência sem e com atraso na detecção para o complexo  $[(\text{Cl})_2\text{Eu}_2(\mu\text{-bpdc})\text{Ir}(\text{ppz})_2]^+$  imobilizado em filme de PMMA e; b) comparação entre os espectros de emissão do complexo à 77 K, imobilizado em filme de PMMA e em solução de etanol à 298 K.

Como discutido anteriormente o tempo de vida do estado excitado  $^{1,3}\text{MLCT}$  é menor que tempo de vida de estado excitado do nível  $^5\text{D}_0$  do íon Eu(III), após um atraso de 0,2 ms é possível ver apenas as bandas estreitas de emissão do európio, como mostrado na Figura 56.a. Na Figura 57, encontram-se as coordenadas de cor para o complexo heterobimetálico,  $[(\text{Cl})_2\text{Eu}_2(\mu\text{-bpdc})\text{Ir}(\text{ppz})_2]^+$ , nas três condições estudadas, assim como o comprimento de onda dominante e a pureza de cor para cada situação.

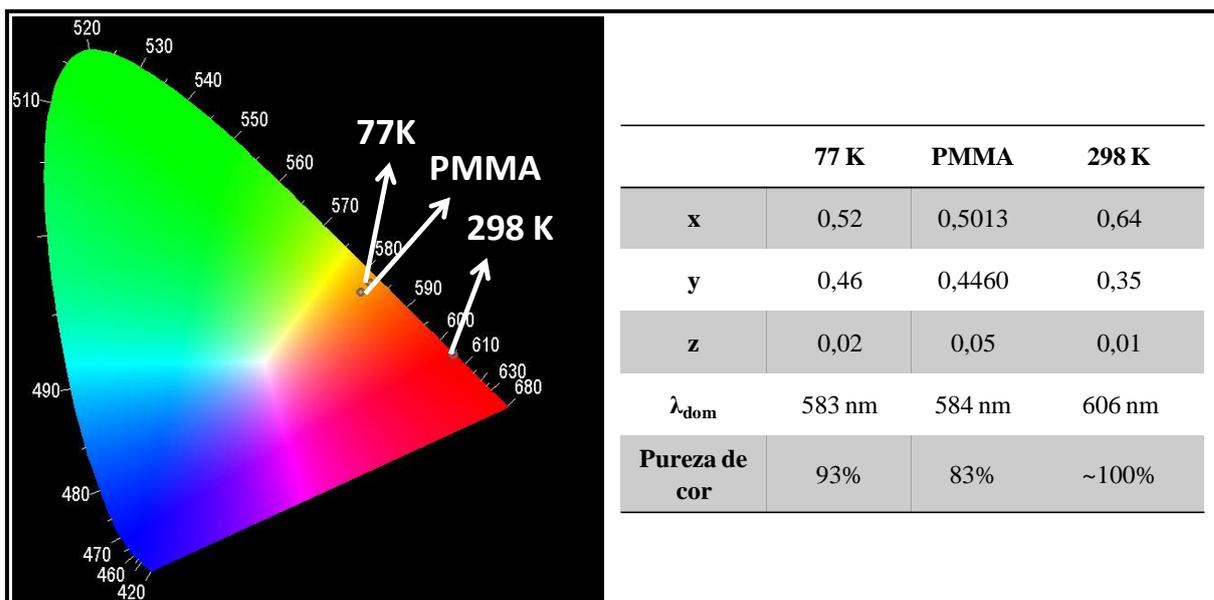


Figura 57: Diagrama de cor obtido para as medidas de emissão a 298 K em etanol, em filme de PMMA e à 77 K do complexo  $[(\text{Cl})_2\text{Eu}_2(\mu\text{-bpd})\text{Ir}(\text{ppz})_2]^+$ , Coordenadas de cor, comprimento de onda dominante ( $\lambda_{\text{dom}}$ ) e pureza de cor.

Foram realizadas medidas para determinar o tempo de vida no complexo em solução de acetonitrila à 298 K e imobilizado no filme de PMMA. Como pode ser visto nas Figuras 58.a e 58.b e 59.a e 59.b, sendo as figuras **a** o decaimento biexponencial do complexo e as figuras **b** o ajuste linear mostrando a existência de dois tempos de vida no complexo analisado.

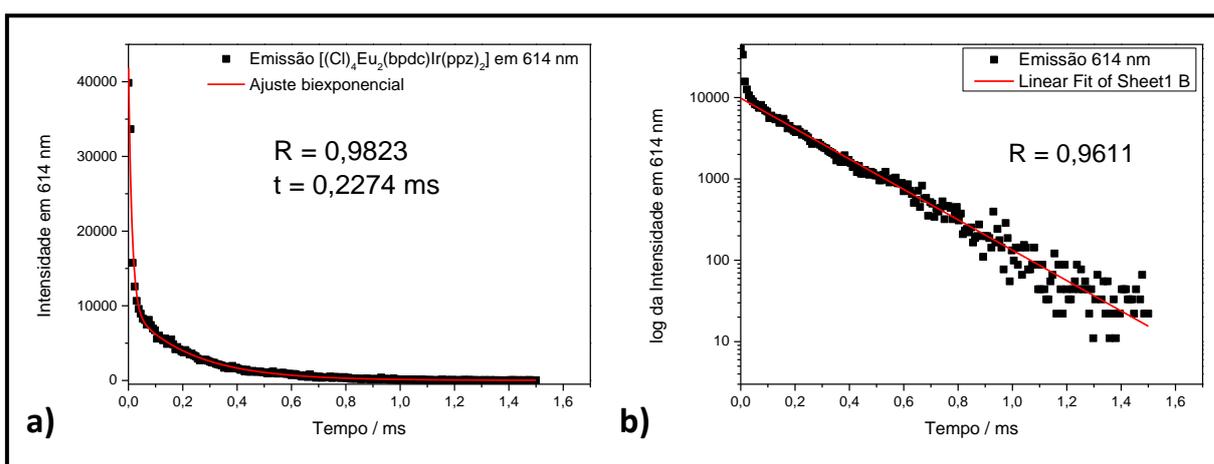


Figura 58: a) Decaimento exponencial da intensidade da transição 0-2 do íon Eu(III) no complexo  $[(\text{Cl})_4\text{Eu}_2(\mu\text{-bpd})\text{Ir}(\text{ppz})_2]$  e determinação do tempo de vida em solução de etanol; b) linearização da intensidade no tempo do complexo  $[(\text{Cl})_4\text{Eu}_2(\mu\text{-bpd})\text{Ir}(\text{ppz})_2]$  em solução de etanol.

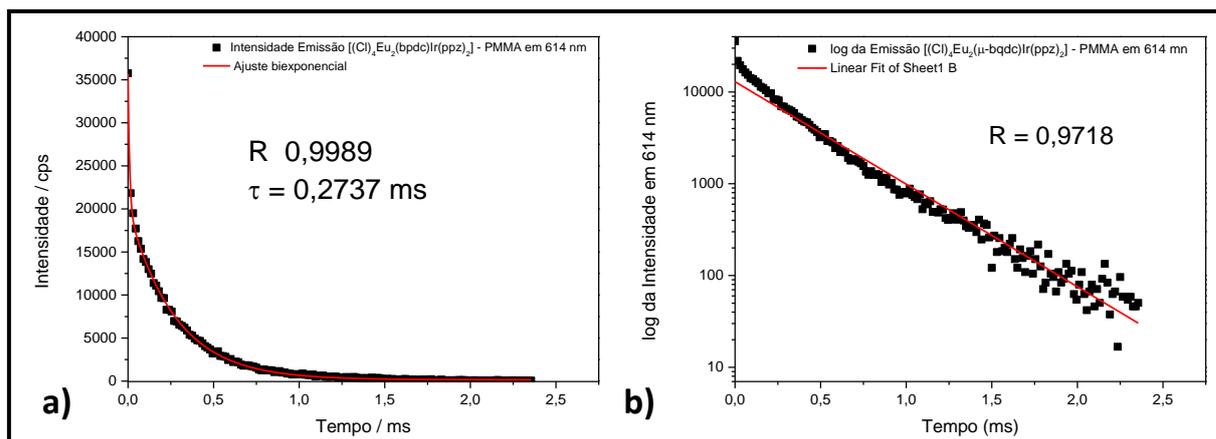


Figura 59: a) Decaimento exponencial da intensidade da transição 0-2 do íon Eu(III) no complexo  $[(Cl)_4Eu_2(\mu-bpdc)Ir(ppz)_2]$  e determinação do tempo de vida no filme de PMMA; b) linearização da intensidade no tempo do complexo  $[(Cl)_4Eu_2(\mu-bpdc)Ir(ppz)_2]$  no filme de PMMA.

O complexo mostrou existência de dois tempos de vida em ambas as situações analisadas. O primeiro tempo de vida foi desconsiderado por ser muito pequeno, podendo representar o decaimento do estado emissor  $^1,3MLCT$  que tem tempo de vida na faixa de microssegundos, sendo de 13  $\mu s$  na medida em solução de acetonitrila e 9,3  $\mu s$  no filme de PMMA. O segundo tempo de vida encontrado refere-se à emissão do nível  $^5D_0$  do íon európio.

Nos casos estudados foram observados tempos de vida diferentes, passando de 0,23 ms no complexo em solução de acetonitrila à 298 K para 0,27 ms quando imobilizado em filme de PMMA. Este aumento no tempo de vida refletiu na eficiência quântica de emissão encontrada para o complexo quando imobilizado em filme de PMMA.

Os dados obtidos de tempo de vida, parâmetros de Judd-Ofelt, e eficiência quântica de emissão podem ser observados na Tabela 8, tanto para o complexo  $[(((Cl)_2Eu)_2(\mu-bpdc)Ir(ppz)_2)]^+$  à 298 K e à 77 K quanto para o complexo monocentrado com o ligante bpdc,  $[Eu(bpdc)_{1,5}(H_2O)_5] \cdot 4H_2O$ .

Tabela 8: Parâmetros de Judd-Ofelt, taxas de decaimento radiativo ( $A_{rad}$ ) e não-radiativo ( $A_{nrad}$ ), tempo de vida e eficiência quântica de emissão obtido para o complexo  $[Eu(bpdc)_{1,5}(H_2O)_5] \cdot 4H_2O$ ,  $[(((Cl)_2Eu)_2(\mu-bpdc)Ir(ppz)_2)]^+$  e  $[(Cl)_4Eu_2(\mu-bpdc)Ir(ppz)_2]$  - PMMA.

|                                    | $[Eu(bpdc)_{1,5}(H_2O)_5] \cdot 4H_2O$ | $[(((Cl)_2Eu)_2(\mu-bpdc)Ir(ppz)_2)]^+$ | $[(((Cl)_2Eu)_2(\mu-bpdc)Ir(ppz)_2)]^+$<br>- PMMA |
|------------------------------------|--|---|---|
| Lifetime (ms)                      | 0,35                                   | 0,23                                    | 0,27  |
| $\Omega_2 (10^{-20} \text{ cm}^2)$ | 8,66                                   | 4,51                                    | 6,04  |
| $\Omega_4 (10^{-20} \text{ cm}^2)$ | 5,97                                   | 8,83                                    | 10,63   |
| Eficiência Quântica (%)            | 13,6                                   | 7,1                                     | 11,3  |

Através dos dados contidos na Tabela 8, é possível concluir que quando coordenado os dois centros metálicos ao ligante em ponte, há uma diminuição nos tempos de vida o que acarreta em diminuição também da eficiência quântica de emissão quando comparado ao complexo monocentrado de európio com o ligante em ponte bpdc. Diversos fatores podem contribuir para a diminuição da eficiência quântica de emissão, um deles é a baixa sensibilização por parte da banda de transferência de carga <sup>1,3</sup>MLCT, a qual é responsável por parte da emissão. Outro fator comprovado e de grande importância é o alto número de moléculas de água coordenada ao íon európio, um total de 4 moléculas para cada íon. Os osciladores OH das moléculas de água, favorecem a perda de energia de forma não-radiativa diminuindo a eficiência quântica de emissão, devido ao acoplamento vibrônico entre os níveis vibracionais referente as ligações OH das moléculas de água e entre os níveis energético <sup>7</sup>F<sub>4</sub> → <sup>5</sup>D<sub>0</sub> do íon európio.<sup>36</sup>

Através dos parâmetros de Judd-Ofelt obtidos é possível ver que há um aumento na simetria ao redor do íon európio no complexo heterobimetálico, caracterizado pela diminuição do valor de  $\Omega_2$ , e que é acompanhado pelo aumento do grau de covalência da esfera de coordenação do íon európio, caracterizado pelo aumento do  $\Omega_4$ .

### 5.3.5 Conclusão do capítulo 1

Os complexos monocentrados de Eu(III) e Gd(III) foram sintetizados e tiveram suas estruturas caracterizadas sendo comprovada a formação. O complexo [Eu(bpdc)<sub>1,5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>]·4H<sub>2</sub>O apresentou solubilidade em água e então foi imobilizado em matriz de látex, tendo a eficiência de emissão aumentada em aproximadamente 371% em relação ao pó do complexo.

A rota de síntese dos complexos heterolépticos de irídio e heterobimetálicos adaptada mostraram a formação dos complexos de interesse, resultando em menor custo do processo de síntese e menor tempo para obtenção dos produtos.

Os dois complexos contendo ligante N<sup>N</sup> mostraram resultados de luminescência diferentes, enquanto o complexo [Ir(ppz)<sub>2</sub>(bpdc)] apresentou luminescência na região do verde quando enrijecido, o complexo [Ir(ppz)<sub>2</sub>(bqdc)] apresentou luminescência no vermelho, sendo assim, quando sintetizado o complexo heterobimetálico de Eu(III)-Ir(III) o estado híbrido <sup>1,3</sup>MLCT do primeiro transferiu energia parcialmente ao nível emissor <sup>5</sup>D<sub>0</sub> do íon európio(III), enquanto que no segundo não houve transferência de energia significativa.

Quando formado os complexos heterobimetálicos, algo que pode ser observado é que há uma diminuição da energia do estado <sup>1,3</sup>MLCT o qual resulta em emissão ainda mais próxima ao infravermelho. Desta maneira, uma proposta futura é a substituição do íon Eu(III) no complexo [(Cl)<sub>4</sub>Eu<sub>2</sub>(μ-bqdc)Ir(ppz)<sub>2</sub>] por íons semelhantes como o gadolínio(III) para obter complexos com propriedades luminescentes semelhante e que possa ser utilizado em terapia fotodinâmica no tratamento de câncer a um custo menor.

#### 5.4 Referências Bibliográficas

- [1] A. F. Henwood, A. K. Bansal, D. B. Cordes, Solubilised bright blue-emitting iridium complexes for solution processed oleds, *J. Mater. Chem. C.*, v. 4, p. 3726, 2016
- [2] E. Matteucci, A. Baschieri, A. Mazzanti, Anionic Cyclometalated Iridium(III) Complexes with a Bis-Tetrazolate Ancillary Ligand for Light-Emitting Electrochemical Cells, *Inorg. Chem.*, v. 56, p. 10584–10595, 2017
- [3] CABRAL, F. M. Complexos intermetálicos de irídio e európio: sensibilização via banda de transferência de carga metal ligante. UNESP – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, 2014
- [4] SANTANA, E. F. Ligantes ciclometalatos 5-5-6 membros em complexos bimetálicos de irídio e terras raras. UNESP – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, 2016
- [5] F. F. Da Silva, C. A. F. De Oliveira, E. H. L. Falcão, et. Al., New lanthanide–CB[6] coordination compounds: relationships between the crystal structure and luminescent properties, *Dalton Trans.*, v. 43, p. 5435, 2014
- [6] L. L. Da Luz, B. F. L. Viana, G. C. Da Silva, et. Al., Controlling the Energy Transfer in Lanthanide-Organic Frameworks for White-Light Emitting Materials Production, *crystengcomm*, v. 16, p. 6914, 2014
- [7] L. L. Da Luz, B. F. L. Viana, G. C. Oliveira da Silva, Controlling the Energy Transfer in Lanthanide-Organic Frameworks for White-Light Emitting Materials Production, *The Royal Society of Chemistry.*, 2014
- [8] F. F. Da Silva, C. A. F. De Oliveira, E. H. L. Falcão, Hydrothermal reactions: From the synthesis of ligand to new lanthanide 3D-coordination polymers, *Journal of Solid State Chemistry.*, v. 207, p. 132–139, 2013
- [9] K. P. S. Zanoni, A. Ito and N. Y. Murakumi Iha, *New J. Chem.*, 2015, DOI: 10.1039/C5NJ01352F.

- [10] LOWRY, M. S. Synthetically Tailored Excited States: Phosphorescent, Cyclometalated Iridium(III) Complexes and Their Applications. *Chemistry a European Journal*. v. 12, p. 7970-7977, 2006.
- [11] MARTÍNEZ-ALONSO, MARTA. Et. Al, Highly stable and efficient light-emitting electrochemical cells based on cationic complexes bearing arylazole ancillary ligands. *Inorganic Chemistry*, v. 56, 10298 – 10310, 2017
- [12] – YAO, RUIJUAN, et. Al, Synthesis and properties of novel blue light-emitting iridium complexes containing 2',6'-difluoro-2,3'-bipyridine ligands, *Jornal of photochemistry na photobiology, A; Chem*, 2017
- [13] DANNA, C. S. Et al. Silver Nanoparticles Embedded in Natural Rubber Films: Synthesis, Characterization, and Evaluation of Toxicity. *Journal of Nanomaterials (Print)*, v. 2016, p. 1-10, 2016.
- [14] M. H. Soliman, A. M. M. Hindy, G. G. Mohamed, Thermal decomposition and biological activity studies of some transition metal complexes derived from mixed ligands sparfloxacin and glycine, *J Therm Anal Calorim*, v. 115, p. 987–1001, 2014
- [15] Kumar S, Rai A, Rai SB, Ria DK, Singh VB. Vibrational spectrum of glycine molecule. *J Spectrochim Acta Part A.*, v. 61, p. 2741-2746, 2005
- [16] J. G. Bünzli, On the design of highly luminescent lanthanide complexes, *Coordination Chemistry Reviews*, v. 293–294, p. 19–47, 2015
- [17] I.G.N. Silva, C.S. Cunha, A.F. Morais, H.F. Brito. Et. Al, Eu<sup>3+</sup> or Sm<sup>3+</sup>-Doped terbium-trimesic acid mofs: Highly efficient energy transfer anhydrous luminophors, *Optical Materials* 84 (2018) 123–12
- [18] L. F. Marques, A. Cuin, G. S.G. de Carvalho, Energy transfer process in highly photoluminescent binuclear hydrocinnamate of europium, terbium and gadolinium containing 1,10-phenanthroline as ancillary ligand, *Inorganica Chimica Acta.*, v. 441, p. 67–77, 2016

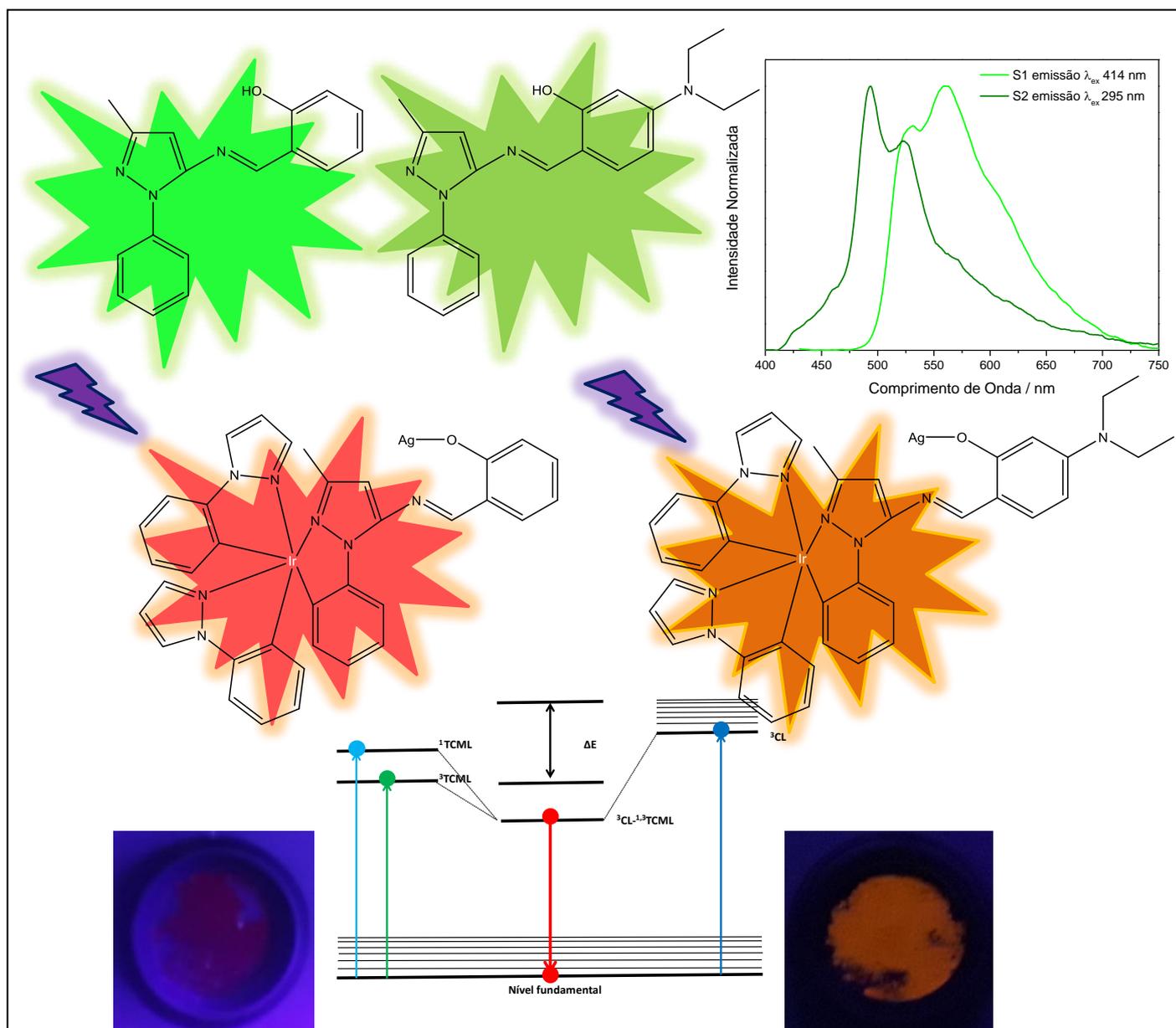
- [19] J. Hanuza, M. Ptak, R. Lisiecki, J. Janczak, Spectral and energetic transformation of femtosecond light impulses in the  $\text{Eu}^{3+}$  complex with dehydroacetic acid, *Journal of Luminescence.*, v. 198, p. 471–481, 2018
- [20] D.A.Gálico, I.O.Mazali, F.A.Sigoli, Nanothermometer based on intensity variation and emission lifetime of europium(III) benzoylacetate complex, *Journal of Luminescence.*, v. 192, p. 224–230, 2017
- [21] H. Xua, Q. Sunb, Z. An, Y. Wei, et al., Electroluminescence from europium(III) complexes, *Coordination Chemistry Reviews.*, v. 293–294, p. 228–249, 2015
- [22] Koen Binnemans, Interpretation of europium(III) spectra, *Coordination Chemistry Reviews*, v. 295, p. 1–45, 2015
- [23] T. C. De Oliveira, J. F. De Lima, M. V. Colaço, Synthesis, characterization and spectroscopic studies of binuclear Lanthanide complexes containing the anti-inflammatory drug Ibuprofen and  $\text{CH}_3$ -disubstituted bipyridine ligands: Influence of methyl group position in the photoluminescence, v. 194, p. 747–759, 2018
- [24] LAKOWICZ, J. R. Principles of fluorescence spectroscopy. 2nd ed. New York: Kluwer Academic, p. 698, 1999
- [25] LIMA, P. P.; JÚNIOR, A. Estudo Espectroscópico de Complexos de  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Gd}^{3+}$  com Ligantes Derivados de Ácidos Dicarboxílicos. *Quim. Nova*, v. 28, p. 805– 808, 2005
- [26] R. D. Adati, S. A. M. Lima, M. R. Davolos, M. Jafelicci Jr, A new  $\beta$ -diketone complex with high color purity. *J. Alloys Compd.*, v. 418, p. 222-225, 2006
- [27] MONTEIRO, J. H. S. K.; ADATI, R. D.; DAVOLOS, M. R.; VICENTI, J. R. M.; BURROW, R. A. Correlation between structural data and spectroscopic studies of a new  $\beta$ -diketonate complex with trivalent europium and gadolinium. *New J. Chem.*, v. 35, p. 1234-1241, 2011

- [28] Faria, A. U.; Franchetti, S. M. M. – Biodegradação de filmes de polipropileno (PP), poli(3-hidroxi-butirato) (PHB) e blenda de PP/PHB por microrganismos das águas do Rio Atibaia. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*
- [29] Julio R. Bartoli. Et al. Filmes Ópticos Poliméricos Fluorados com Índice de Refração Gradual. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 1999.
- [30] N. Wartenberg. Et al. Luminescent latex particles loaded with anionic lanthanide complexes: a versatile platform for multicolour optical coding. *J. Mater. Chem. C*, v.1, p. 2061–2068, 2013.
- [31] P.A. Stewarda. Et al. An overview of polymer latex film formation and properties. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 86, p. 195-267, 2000.
- [32] Winnik, M. A. Latex film formation. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. N. 2, p. 192-199, 1997.
- [33] Almeida, L. M. Et al. *Hancornia speciosa* latex for biomedical applications: physical and chemical properties, biocompatibility assessment and angiogenic activity. *J Mater Sci: Mater Med* v.25, p.2153–2162, 2014.
- [34] ADATI, RENATA DANIELLE ; LIMA, S. A. M. . Electroluminescence of a device based on europium  $\beta$ -diketonate with phosphine oxide complex. *Thin Solid Films*, v. 515, p. 927-931, 2006.
- [35] ADATI, RENATA DANIELLE ; LIMA, S. A. M. . Electroluminescence of a device based on europium  $\beta$ -diketonate with phosphine oxide complex. *Thin Solid Films*, v. 515, p. 927-931, 2006.
- [36] JIANG, W. Et. Al. Zwitterionic Iridium Complexes: Synthesis, Luminescent Properties, and Their Application in Cell Imaging. *Inorganic Chemistry*. V. 49, p. 3252-3260, 2010.

- [37] LAMASKY, S. Et. Al. Highly Phosphorescent Bis-Cyclometalated Iridium Complexes: Synthesis, Photophysical Characterization, and Use in Organic Light Emitting Diodes, *Journal American Chemistry Society*. V. 123, p. 4304-4312, 2001.
- [38] ZANONI, K. P. S. Et. Al. Molecular-Engineered [Ir(Fppy)<sub>2</sub>(Mepic)] Towards Efficient Blue-Emission. *New Journal of Chemistry*.
- [39] TSUBOYAMA, A. Et. Al. Homoleptic Cyclometalated Iridium Complexes with Highly Efficient Red Phosphorescence and Application to Organic Light-Emitting Diode. *Journal American Chemical Society*. V. 125, p. 12971-12979, 2003.
- [40] HE, LEI et. Al. Blue-Emitting Cationic Iridium Complexes with 2-(1H-Pyrazol-1-yl)pyridine as the Ancillary Ligand for Efficient Light-Emitting Electrochemical Cells\*\*. *Advanced Functional Materials*. V. 18, p. 2123-2131, 2008.
- [41] SOCRATES, George., *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, 3<sup>a</sup> edição, 2001.
- [42] RIBEIRO, A. O. Estudo da interação entre sistemas luminescentes e  $\alpha$  e  $\beta$ -ciclodextrina em solução aquosa. Departamento de Química – USP Ribeirão Preto. 2004
- [43] JIECHAO GE. Et. Al. A graphene quantum dot photodynamic therapy agent with high singlet oxygen generation. *Nature Communications*. 2014
- [44] ANDREW M. SMITH. Et. Al. Second window for in vivo imaging. *Nature Nanotechnology*. V. 4, p. 710 – 711, 2009.
- [45] LI, D. et al. Sensitized near-infrared emission of Yb III from an Ir III – Yb III bimetallic complex. *Polyhedron*, v. 28, p. 897–902, 2009

# Capítulo 2:

## Síntese e caracterização de ligantes Bases de Schiff e seus complexos heterolépticos de irídio(III).



## 6 Capítulo 2: Síntese e caracterização de ligantes Bases de Schiff e seus complexos heteroléticos de irídio (III).

### 6.1 Introdução

As bases de Schiff apresentam propriedades que as fazem serem pesquisadas para aplicação em diferentes áreas sendo as mais difundidas na área medicinal e tecnológica, como agentes bactericidas<sup>1</sup> e fungicidas<sup>2,3</sup>, ou podem servir de intermediários que resultam em ligantes orgânicos em complexos de metais de transição<sup>4-7</sup> e lantanídeos<sup>8-10</sup>, visando muitas vezes suas propriedades luminescentes como sensores ou até mesmo para aplicação como dispositivos moleculares conversores de luz e até mesmo como precursores de moléculas orgânicas mais elaboradas<sup>11,12</sup>.

Quando se visa suas propriedades luminescentes, as bases de Schiff podem ter o comprimento de onda de emissão modulado através de modificações em suas estruturas, podendo variar desde o azul até o vermelho<sup>13-15</sup>, sendo mais comum a emissão na região do verde e amarelo<sup>16-20</sup>. As bases de Schiff podem ser obtidas através da síntese de condensação<sup>21</sup> de uma amina com um aldeído<sup>22</sup> ou cetona<sup>23</sup>, na qual através do ataque nucleofílico do grupo carbonílico do aldeído ou da acetona pelo nitrogênio desprotonado da amina há formação de uma ligação imínica (C=N), desta forma a modificação da estrutura da amina ou do aldeído ou cetona pode influenciar nas propriedades do produto final<sup>24-26</sup>.

Quando a molécula contiver grupos doadores de elétrons haverá uma maior estabilização da molécula e como consequência a molécula absorverá em regiões de menor energia<sup>27</sup> devido ao menor distanciamento entre os orbitais HOMO e LUMO, de mesma forma, quando as moléculas tiverem em suas estruturas grupos retiradores de elétrons, resultará em maior distanciamento dos orbitais HOMO e LUMO e a absorção ocorrerá em regiões de maior energia.<sup>28</sup>

Neste trabalho foi realizado o estudo de duas bases de Schiff, **S1** que já foi sintetizada e caracterizada em trabalhos encontrados na literatura<sup>29</sup>, porém não foram estudadas suas propriedades luminescentes, e **S2**, que foi realizada a modificação no hidrogênio em posição *para* ao grupo carbonílico do aldeído utilizado na síntese pelo grupo dietilamina. Após a caracterização estrutural das moléculas, foi realizado o estudo óptico e luminescente destacando-se a determinação da energia dos orbitais HOMO e LUMO através de cálculos DFT e pelo método indireto por voltametria cíclica (CV), assim como a análise do *band gap* obtido pelos dois métodos e por espectroscopia de absorção na região do

ultravioleta-vísivel utilizando a relação de Tauc, que são parâmetros muito importantes no comportamento luminescente das moléculas.<sup>30,31</sup>

Os complexos heteroléticos de Ir(III) com as bases de Schiff também foram sintetizados e caracterizados.

## 6.2 Materiais e Métodos

**2-[[3-metil-1-fenil-1h-pirazol-5-il]imino]metil]-fenol (S1):** A síntese da base de Schiff foi realizada através da condensação de uma amina primária e um aldeído<sup>32</sup>. Foi dissolvido 1,0185 g (5,6 mmol) da amina precursora 5 – amino – 3, metil – 1 – fenilpirazol (**amppz**) em 25 mL de etanol, logo após foi adicionado um volume de 600 µL (5,6 mmol) de salicilaldeído na solução de amina precursora. A mistura foi colocada em refluxo e acompanhada por cromatografia de camada fina (TLC). Após 24 horas o sistema de refluxo foi desmontado e a solução foi mantida em aquecimento e agitação para redução do volume a aproximadamente 5 mL, e então foi adicionado 25 mL de água destilada na qual ocorreu a precipitação da base de Schiff, ainda na solução foi adicionado acetato de etila e realizou-se uma extração do produto. O acetato de etila foi quase que completamente evaporado e então se adicionou água para a reprecipitação da base de Schiff. A base de Schiff foi filtrada e colocada para secar em dessecador por 1 dia. Como um último processo de purificação foi realizada cromatografia em coluna, utilizando sílica gel como fase estacionária e uma mistura de hexano e acetato de etila 8:2 como fase móvel. A base de Schiff **S1** resultou em um pó amarelo claro e foi obtida com 97,5% de rendimento. **Análise elementar: cal/exp; C: 73,10%/73,97%; N: 15,04%/13,99% e H: 5,73%/5,34%; MALDI-TOF - [S1+H]<sup>+</sup>: m/z: 278,489 (MM: 277,33 g/mol)** (Espectro como anexo A2.4). **<sup>1</sup>H-RMN (600 MHz, Cl<sub>3</sub>CD): δ 12,05 (1H, s), 8,69 (1H, s), 7,59 (1H, dd), 7,51 (3H, t), 7,38 (3H, m), 6,95 (2H, m), 6,27 (1H, s), 2,39 (3H, s).**

**2-[[3-metil-1-fenil-1h-pirazol-5-il]imino]metil]-4-dietilaminafenol (S2):** A síntese da base de Schiff **S2** foi realizada através do mesmo método que a primeira base de Schiff. Foi dissolvido 0,5084 g (2,9 mmol) da amina precursora 5 – amino – 3, metil – 1 – fenilpirazol (**amppz**) em 25 mL de etanol, logo após foi adicionado uma solução do aldeído 4-(dietilamina)salicilaldeído em etanol com 0,5631 g (2,8 mmol) na solução de amina precursora. A mistura foi colocada em refluxo e acompanhada por cromatografia de camada fina (TLC). Após 48 horas o sistema de refluxo foi desmontado e o solvente foi

completamente evaporado em aquecimento e agitação, dando origem a um óleo de alta viscosidade. Por fim a base de Schiff **S2** foi purificada por coluna cromatográfica, utilizando sílica gel como fase estacionária e uma mistura de hexano e acetato de etila 8:2 como fase móvel. A base de Schiff **S2** resultou em um óleo amarelo e foi obtida com 73,5% de rendimento. **Análise elementar: cal/exp; C: 71,97%/74,26%; N: 15,99%/15,42% e H: 7,48%/7,37%; MALDI-TOF - [S2+H]<sup>+</sup>: m/z: 349,451 (MM: 348,45 g/mol)** (Espectro como anexo A2.5). **<sup>1</sup>H-RMN (600 MHz, Cl<sub>3</sub>CD): δ 12,53 (1H, s), 8,48 (1H, s), 7,61 (2H,dd), 7,49 (2H, t), 7,35 (1H, t), 7,16 (1H, d), 6,27 (1H, dd), 6,15 (2H, m), 3,40 (4H, q), 2,37 (3H, s), 1,21 (6H, t).**

**Preparação dos Filmes de PMMA com as bases de Schiff:** Foi dissolvido a massa de 2.1 mg de S1 e 0.5015 g de PMMA; 2.3 mg de S2 e 0.5051 g de PMMA em clorofórmio, o qual foi mantida em agitação e aquecimento brando por 15 minutos e depositado em lamina de vidro de tamanho 26 x 76 mm e colocada para secar durante 24 horas obtendo filmes de 1 mm de espessura nas bordas e 2 mm ao centro, o qual foi medido utilizando um paquímetro digital.

**Síntese dos complexos [Ir(ppz)<sub>2</sub>(S1)] e [Ir(ppz)<sub>2</sub>(S2)]:** Para a síntese foi dissolvida em diclorometano a massa do dímero precursor de irídio [(ppz)<sub>2</sub>Ir(μ-Cl)<sub>2</sub>Ir(ppz)<sub>2</sub>] e Ag<sub>2</sub>O, o balão reacional foi envolto por papel alumínio para manter a solução sob o abrigo da luz, posteriormente foi colocado em banho de óleo e mantido em agitação e aquecimento brando por 10 minutos. Por fim, foi adicionado a massa dos ligantes S1 e S2, respectivamente para a síntese de [Ir(ppz)<sub>2</sub>(S1)] e [Ir(ppz)<sub>2</sub>(S2)], o balão foi colocado em refluxo e agitação durante 24 horas sob o abrigo da luz. Após o período, o sistema foi desmontado, a solução foi filtrada para retirar o Ag<sub>2</sub>O que havia sido adicionado para ajudar no processo de ciclometalação removendo os íons cloreto em ponte. Posteriormente o solvente foi evaporado quase que totalmente e o produto foi precipitado adicionando-se hexano. O pó de coloração amarelada para ambos os complexos foram purificados por coluna cromatográfica utilizando sílica gel como fase estacionária e uma mistura de 2:8 de acetato de etila e hexano. As quantidades equimolares utilizadas em cada síntese estão contidas na tabela 9.

Tabela 9: Relação das quantidades de reagentes utilizadas nas sínteses dos complexos heterolépticos.

| Complexo                      | Ligante (mmol) | Dímero de Iridio (mmol) | Rendimento (%) |
|-------------------------------|----------------|-------------------------|----------------|
| Ag[Ir(ppz) <sub>2</sub> (S1)] | 0,06           | 0,03                    | 64,1           |
| Ag[Ir(ppz) <sub>2</sub> (S2)] | 0,07           | 0,03                    | 25,5           |

**Análises: MALDI-TOF: [Ag[Ir(ppz)<sub>2</sub>(S1)]+H]<sup>+</sup> m/z: 862,19 (MM: 861,73 g/mol)**  
(Espectro como anexo A2.7). **[Ag[Ir(ppz)<sub>2</sub>(S2)]+H]<sup>+</sup> m/z: 934,18 (MM: 932,86 g/mol)**  
(Espectro como anexo A2.8).

## 6.3 Resultados e discussões:

### 6.3.1 Caracterização dos Ligantes Bases de Schiff (S1 e S2):

#### 6.3.1.1 Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho

Através dos espectros obtidos para as bases de Schiff sintetizadas S1 e S2 e por comparação com os respectivos precursores foi possível concluir que ambos os produtos foram formados através do desaparecimento das bandas referentes aos estiramentos simétrico e assimétrico<sup>33</sup> da ligação N-H da amina primária em 3447 e 3270 cm<sup>-1</sup>, e também ao desaparecimento da banda referente ao  $\nu(\text{C}=\text{O})$ <sup>34</sup> no salicilaldeído em 1663 cm<sup>-1</sup> para a formação da **S1**, e no 4-(dietilamino)salicilaldeído em 1631 cm<sup>-1</sup> para a formação da **S2**. A confirmação da formação C=N das bases de Schiff ocorreu através do aparecimento da banda em 1606 cm<sup>-1</sup> na **S1** e em 1637 cm<sup>-1</sup> na **S2**, sendo característico do estiramento de bases de Schiff do tipo Ar-CH=N-Ar.<sup>35</sup> Através de cálculos é esperado uma vibração em aproximadamente 1620 cm<sup>-1</sup> para estiramentos da ligação C=N, porém é percebido um deslocamento em ambas as bases de Schiff, uma vez que a vibração é influenciada pela força da ligação. A diferença entre o número de onda da ligação C=N da **S1** e **S2** está associada ao deslocamento da densidade eletrônica, em **S1** o anel aromático está deslocando a densidade eletrônica para si, uma vez que contém um grupo eletro-retirador, desta forma enfraquece a ligação C=N, já em **S2** o anel aromático contém além do grupo -OH eletro-retirador, o grupo dietilamina que é doador de densidade eletrônica para o anel, resultando em um maior fortalecimento da ligação C=N nesta base de Schiff, e conseqüentemente aumentando o número de onda de vibração da ligação. Outro modo vibracional que indica a formação das bases de Schiff de interesse é  $\nu(\text{C}_{\text{fenol}}-\text{O})$  em 1277 cm<sup>-1</sup> na **S1** e em 1299 cm<sup>-1</sup> na **S2**. O número de onda esperado para a vibração das ligações pode ser estimado pela equação 14;<sup>36-38</sup>

$$\nu = \frac{1}{2} \pi c \frac{\sqrt{K}}{\mu} \quad (\text{Equação 14})$$

onde  $\nu$  é a frequência do estiramento da ligação em cm<sup>-1</sup>,  $\pi$  é igual à 3.14,  $c$  a velocidade da luz igual 3x10<sup>10</sup> cm/s,  $K$  a constante de Hooke sendo 10E<sup>5</sup> dinas/cm para ligações duplas e  $\mu$  as massas reduzidas maiores calculada pela equação 15;

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (\text{Equação 15})$$

sendo  $m_1$  e  $m_2$  as massas atômicas em gramas dos dois átomos envolvidos na ligação. Os espectros vibracionais na região do infravermelho podem ser vistos nas figuras 60 e 61, para S1 e S2 respectivamente.

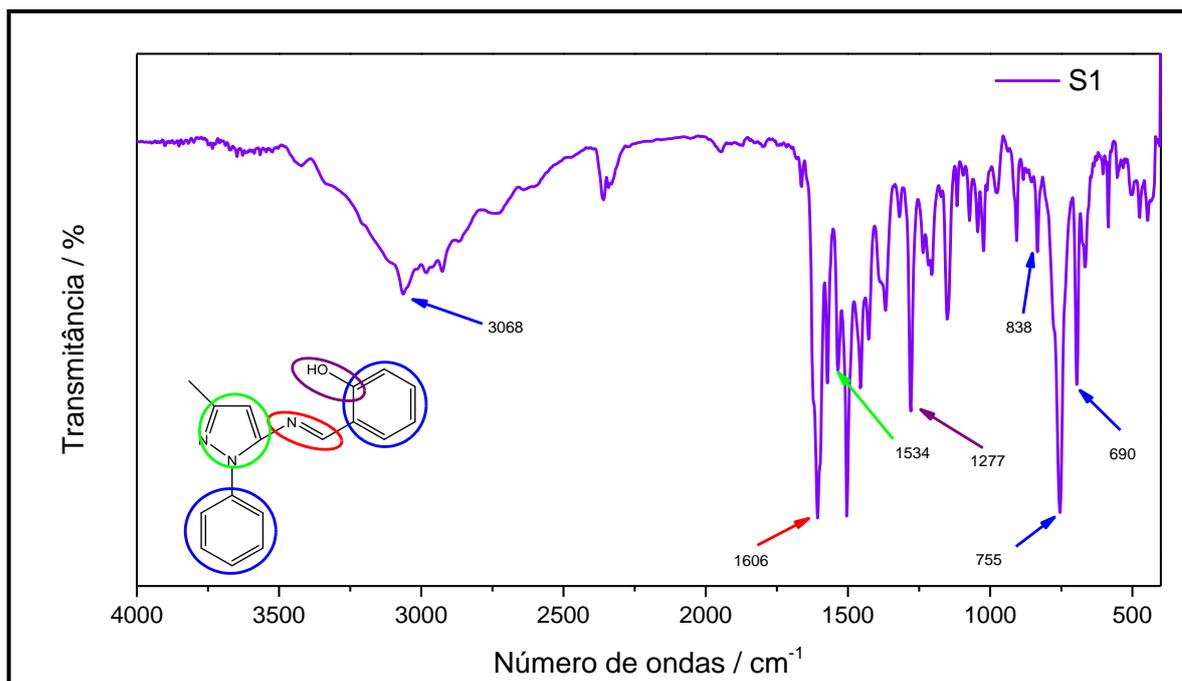


Figura 60: Espectro vibracional na região do infravermelho do ligante S1.

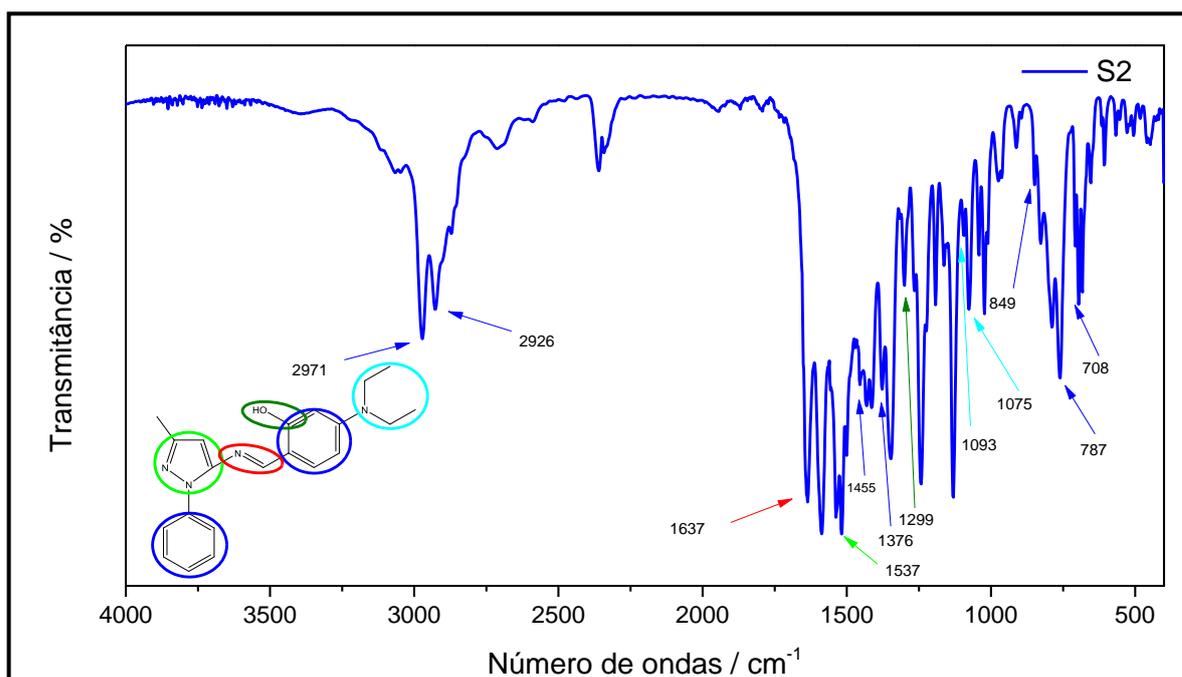


Figura 61: Espectro vibracional na região do infravermelho do ligante S2.

Os espectros dos precursores para a síntese das bases de Schiff estão como anexo em A2.1, a amina primária amppz, A2.2, salicilaldeído precursor de S1 e em A2.3 do 4-dietilamina(salicilaldeído) precursor de S2.

### 6.3.1.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética nuclear de Hidrogênio ( $^1\text{H}$ -RMN)

Os espectros de RMN de hidrogênio indicam a formação das moléculas de interesse, sendo encontrados todos os 15 átomos de hidrogênio presentes em **S1**<sup>39</sup> e os 24 de **S2**. Em ambos os espectros, o hidrogênio que apresentou maior deslocamento químico foi o hidrogênio fenólico devido estar ligado diretamente a um átomo de oxigênio,  $\delta$  12,05 ppm no **S1** e  $\delta$  12,53 ppm na **S2** ambos na forma de singlete. Em **S2** há um deslocamento maior da densidade eletrônica da ligação O-H, indicando um maior caráter ácido, o maior deslocamento esta associada a menor blindagem do núcleo do átomo de hidrogênio, mostrando que em **S2** a ligação OH é mais fraca que em **S1**. O hidrogênio imínico foi detectado nos espectros das duas bases de Schiff, sendo em  $\delta$  8,69 ppm no **S1** e  $\delta$  8,49 ppm na **S2**, ambos na forma de um singlete. O hidrogênio pirazólico e o grupo A (hidrogênios do grupo  $\text{CH}_3$  ligado ao anel pirazólico) foram detectados em  $\delta$  6,27 e  $\delta$  2,39 ppm, respectivamente, ambos na forma de singlete para **S1**, e em  $\delta$  6,27 ppm na forma de um duplo duplete e  $\delta$  2,37 ppm na forma de um singlete para **S2**. O grupo R no anel fenólico proveniente do aldeído utilizado da **S1** o qual conta com um hidrogênio resultou em um multiplete juntamente com os hidrogênios em posição orto no anel benzênico em relação ao anel pirazólico com deslocamento químico  $\delta$  7,35 – 7,41 ppm. Na **S2** o substituinte R é o grupo dietilamina, o qual resultou em dois sinais no espectro, o primeiro em  $\delta$  1,21 ppm referente à seis dos hidrogênios do grupo  $[\text{N}-(\text{CH}_2-\text{CH}_3)_2]$  na forma de um tripleto e em  $\delta$  3,40 ppm referente à quatro dos hidrogênios do grupo  $[\text{N}-(\text{CH}_2-\text{CH}_3)_2]$  na forma de um quadruplete. Os espectros de  $^1\text{H}$ -RMN de S1 e S2 estão nas figuras 62 e 63, respectivamente.

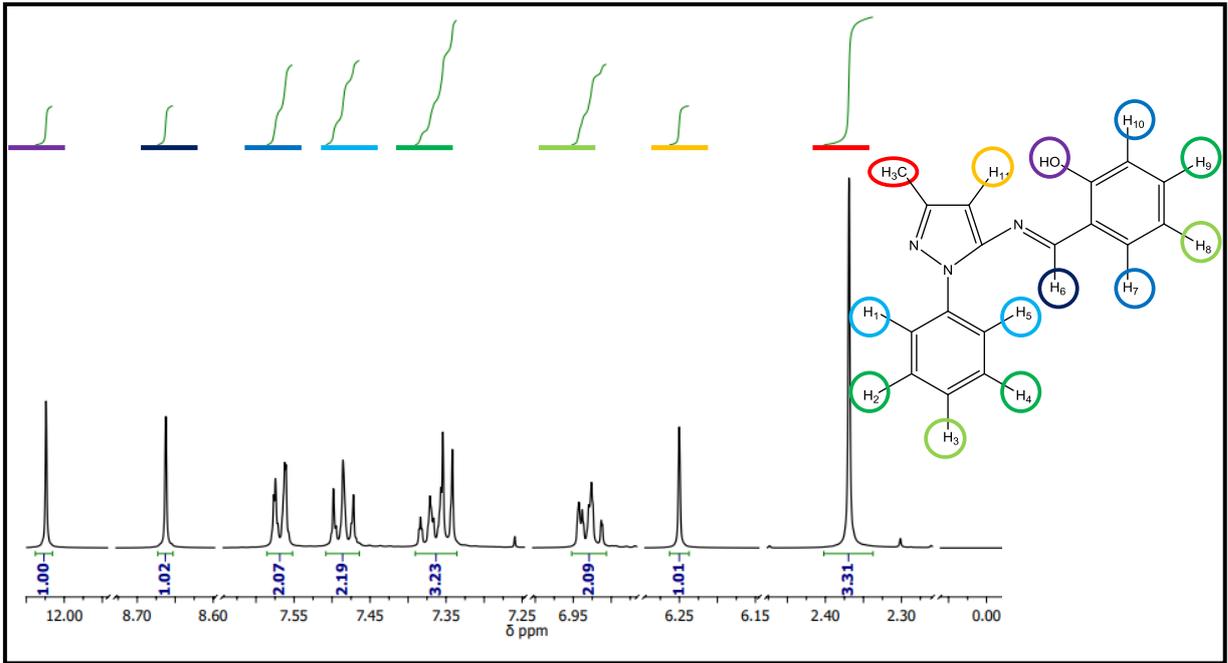


Figura 62:  $^1\text{H}$ -RMN da molécula S1.

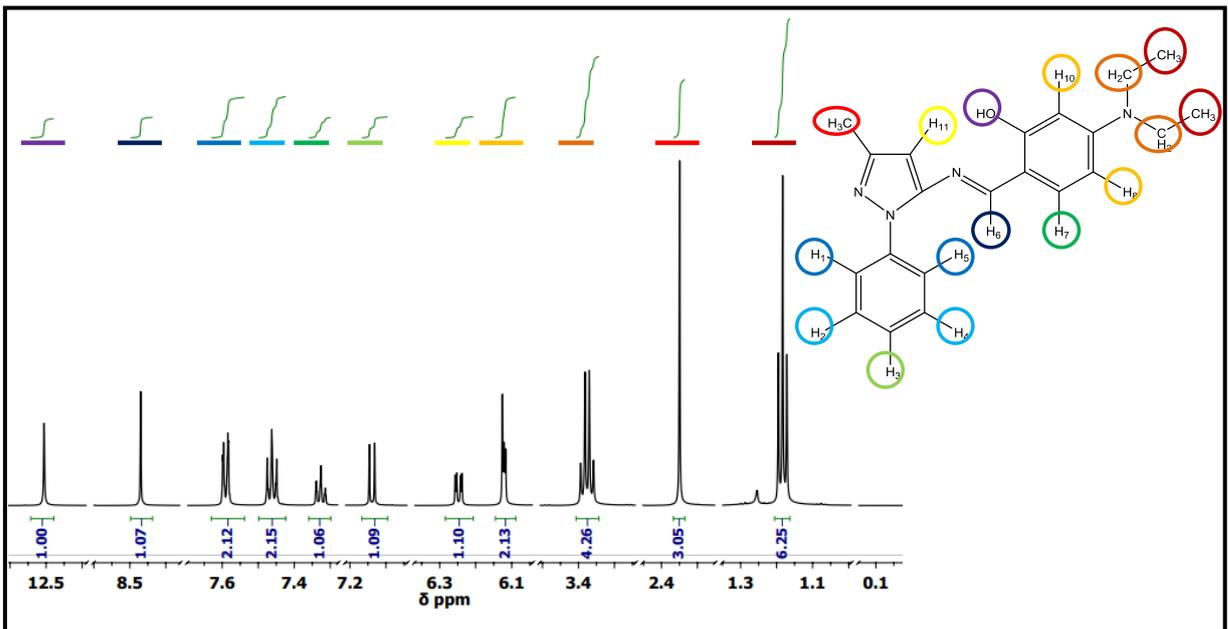


Figura 63:  $^1\text{H}$ -RMN da molécula S2.

### 6.3.1.3 Análise térmica (TG e DSC)

A estabilidade térmica de **S1** e **S2** foi determinada através das medidas de TG e DSC. Ambas as bases de Schiff sintetizadas apresentaram dois processos de degradação. Para **S1**, o primeiro processo de degradação ocorreu entre 154 °C e 315 °C com uma perda de massa igual a 59,8 %, possivelmente refere-se a saída do anel pirazólico e do anel benzênico que corresponde a 56,7 % da massa total da molécula, o segundo processo 315 – 650 °C contou com a degradação do restante da molécula correspondendo à 40,2% no termograma obtido, e possivelmente é proveniente do anel fenólico e ligação imínica da base de Schiff, que corresponde à 43,3 % da massa total da molécula **S1**. No termograma obtido para **S2** o primeiro processo de perda de massa refere-se a degradação do anel pirazólico e do anel benzênico igual para **S1**, porém, com a adição dos grupos etil ( $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) do grupo dietilamina presente como substituinte no anel fenólico que corresponde a 61,8 % da massa total de **S2** e no termograma houve perda de 60,9 % no primeiro processo começando em 190 °C e findando em 343 °C, o segundo processo que começa em 343 °C e acaba em 615 °C mostra a degradação do restante da molécula que conta com 32,8 % da massa total e o termograma mostrou 39,1 % de perda de massa. Como primeiro processo delimita a estabilidade térmica das moléculas, as análises mostraram que **S2** apresenta cerca de 36 °C de estabilidade térmica a mais que **S1**, fato este que comprova a maior força da ligação C=N em **S2** discutido nos espectros de infravermelho. Os termogramas estão na figura 64, sendo a) referente à **S1** e b) à **S2**.

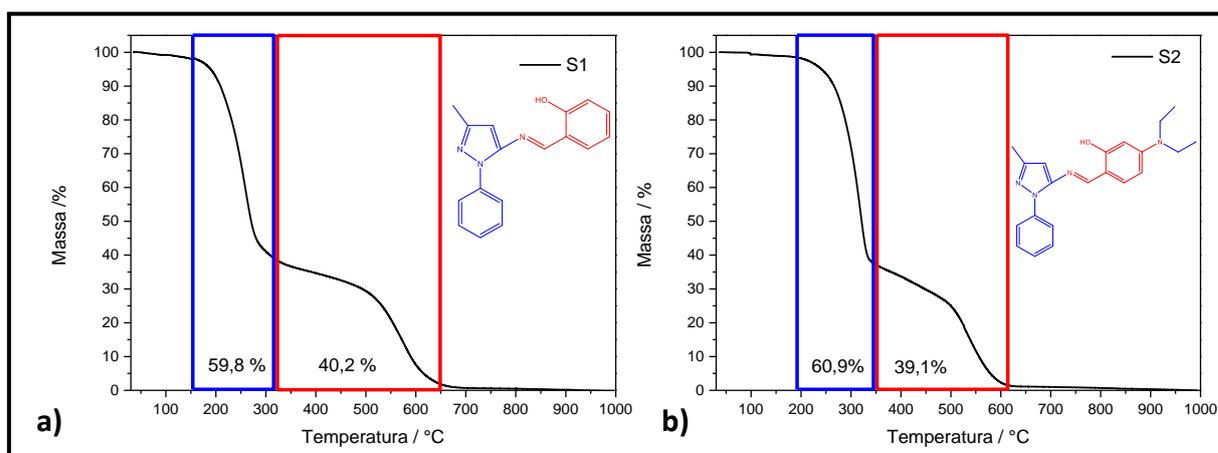


Figura 64: Análise térmica da molécula S1 em a) e da S2 em b).

#### 6.3.1.4 Estudo Teórico e fotofísico (Cálculos DFT, Voltametria cíclica e UV-vis)

A otimização da geometria das moléculas foi realizada utilizando o modelo sparkle/AM1<sup>41-43</sup> no programa MOPAC com o posterior estudo do comportamento eletrônico para obtenção dos orbitais de fronteira, através do *software* Avogadro. Também foram obtidos as energias de cada orbital, assim como, o espectro de absorção eletrônica teórico.

Os estudos teóricos mostraram grande similaridade entre os espectros de absorção eletrônica na região do ultravioleta-visível, obtidos através dos cálculos teóricos, com os espectros obtidos experimentalmente, sendo observado pequeno deslocamento devido aos cálculos terem sido realizados considerando a molécula no vácuo<sup>44</sup>, e as medidas experimentais foram obtidas em soluções de acetonitrila. Este deslocamento é conhecido como solvatocromismo<sup>45-47</sup>, onde o deslocamento para comprimentos de onda maiores é conhecido como batocrômico e para menores comprimentos de onda de hipsocrômico. Para as moléculas em estudo foi possível observar um deslocamento hipsocrômico em relação ao espectro teórico.

O espectro em azul pontilhado mostra todas as transições possíveis para o ligante em estudo, porém, algumas não podem ser observadas na medida experimental em decorrência da formação de bandas por influência do solvente, o alargamento provocado pelo efeito das interações moleculares faz com que se observe uma banda larga, que na realidade é um ‘envelope’ onde as bandas mais estreitas estão inseridas. Para elucidar esse efeito, foi usado o *software Chemcraft* para aumentar a relação largura ½ altura, espectro vermelho pontilhado na Figura 65, o qual mostra a formação de bandas que acaba por coalescer com as transições de menor intensidade.

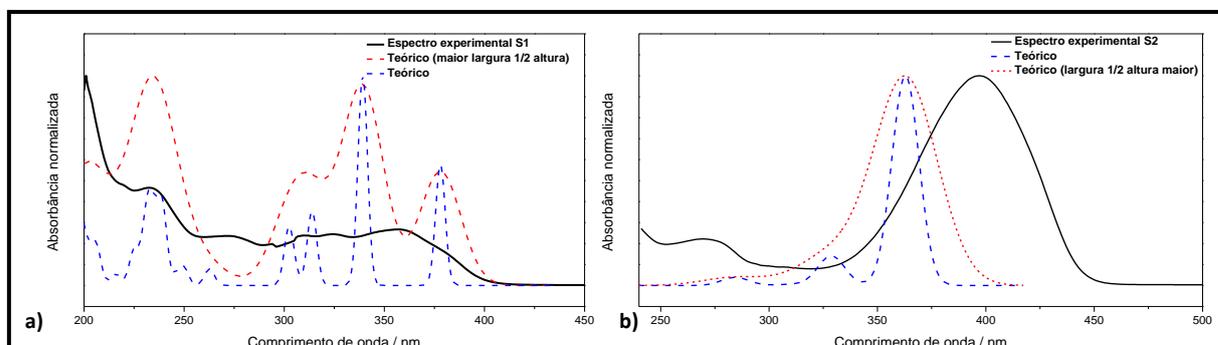


Figura 65: Espectros de absorção obtidos através dos cálculos teóricos (pontilhados) e experimental em solução de acetonitrila (preto contínuo) para S1 em a) e S2 em b).

Tabela 10: Contribuições de cada Orbital molecular para as transições eletrônicas existentes na molécula S1 e S2.  $\Delta\lambda$  é a diferença entre os máximos dos comprimentos de onda encontrados nos espectros teórico e experimental e  $f_{\text{teo}}$  é a força do oscilador que está diretamente relacionada com a intensidade de absorção.

| Transição   | $\lambda_{\text{teo.}}$ (nm) | $\lambda_{\text{exp.}}$ (nm) | $\Delta\lambda$ (nm) | $f_{\text{teo}}$ | Contribuição   |
|-------------|------------------------------|------------------------------|----------------------|------------------|--|
| <b>S1</b>   |                              |                              |                      |                  |  |
| $S_0 - S_1$ | 378                          | 349                          | 29                   | 0,2728           | HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO 28,63%<br>HOMO $\rightarrow$ LUMO 68,73%                                     |
| $S_0 - S_2$ | 339                          | 312                          | 27                   | 0,4739           | HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO 70,78%   |
| $S_0 - S_3$ | 314                          | -                            | -                    | 0,1678           | HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO 16,67%<br>HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO 56,43%<br>HOMO $\rightarrow$ LUMO 19,58% |
| <b>S2</b>   |                              |                              |                      |                  |  |
| $S_0 - S_1$ | 368                          | 397                          | 29                   | 1,1927           | HOMO $\rightarrow$ LUMO 89%  |
| $S_0 - S_2$ | 329                          | -                            | -                    | 0,1687           | HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO 89%  |
| $S_0 - S_3$ | 311                          | 272                          | 39                   | 0,0067           | HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO 27,96%<br>HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO 55,55%                                   |

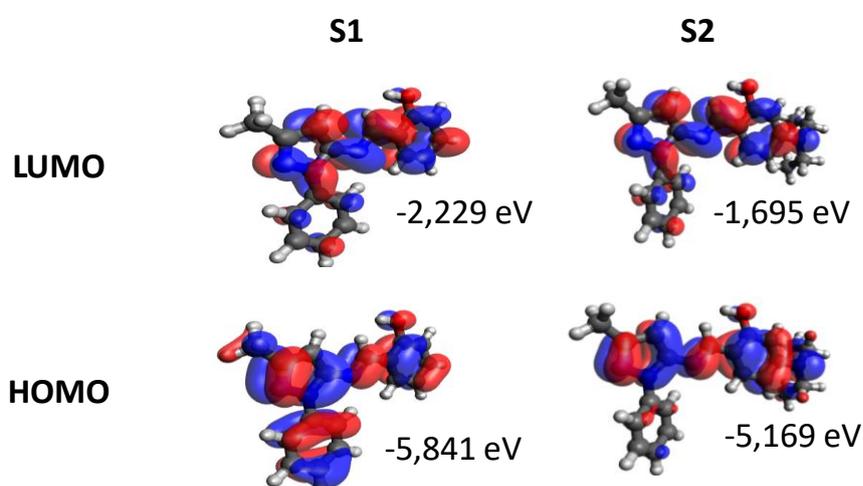


Figura 66: Orbitais de Fronteira HOMO e LUMO e energias obtidos através dos cálculos DFT para S1 e S2. (Demais orbitais são apresentados como anexo em A2.6)

Através da análise dos orbitais de fronteira obtidos e das energias dos mesmos, é possível ver que a presença do grupo dietilamina em posição orto ao grupo  $-\text{OH}$  do anel resulta em uma maior estabilização da molécula S2, pois se trata de um grupo doador de densidade eletrônica em sistemas aromáticos, sendo evidenciado através da menor diferença de energia entre os orbitais HOMO e LUMO, e também sendo comprovada através do espectro de absorção eletrônica o qual apresenta absorção em comprimento de onda maior.

Considerando que no processo de oxidação ocorre a remoção de um elétron do orbital HOMO e no processo de redução a adição de um elétron ao orbital LUMO é possível correlacionar com os potenciais de ionização ( $I_p$ ) e afinidade eletrônica ( $E_a$ ) que são calculados através das equações 16 e 17, sendo equivalentes ao HOMO e LUMO, respectivamente, e através da equação 18 é possível determinar o *band gap* indireto das bases

de Schiff, as equações foram propostas por Bredas e co-autores<sup>48</sup>, desta maneira é possível o cálculo desses valores através de medidas de voltametria cíclica (CV). Os voltamogramas obtidos para S1 e S2 encontram-se na figura 67.a e 67.b, respectivamente:

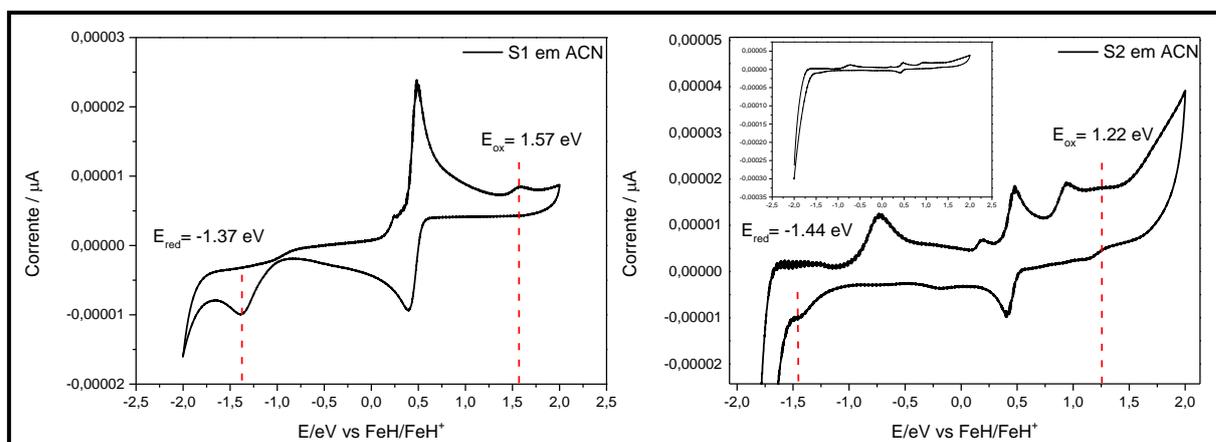


Figura 67: Voltamogramas obtidos para S1 em a) e S2 em b), utilizando ferroceno como padrão.

$$I_p = - (E_{ox} + 4.4) eV \text{ (Equação 16)}$$

$$E_a = - (E_{red} + 4.4) eV \text{ (Equação 17)}$$

$$E_g = E_a - I_p \text{ (Equação 18)}$$

Onde  $I_p$ ,  $E_a$ , são os potenciais de ionização e afinidade eletrônica, respectivamente,  $E_{ox}$  e  $E_{red}$  são os potenciais de oxidação e redução, e  $E_g$  o *band gap*.

Outra maneira que possibilita o cálculo do *band gap*, no caso o *band gap* óptico, é através do método de Tauc<sup>49</sup>. A partir de aproximações matemática, Tauc propôs o cálculo do *band gap* óptico utilizando o espectro de absorção no ultravioleta-visível, pela equação que ficou conhecida como a correlação de Tauc, apresentada na equação 19:

$$\alpha h\nu = (h\nu - E_g)^n \text{ (Equação 19)}$$

Onde  $h$  é a contante de Planck e  $\nu$  é a frequência da radiação e  $\alpha$  é calculado segundo a equação:

$$\alpha = \frac{2.3A}{d} \quad (\text{Equação 20})$$

sendo A a absorbância, e d a distância ou comprimento do caminho óptico;  $E_g$  corresponde ao *band gap* para uma absorção particular de energia do fóton em  $h\nu$  e n sendo  $\frac{1}{2}$  para transição permitida direta,  $\frac{3}{2}$  para transição proibida direta, 2 para permitida indireta e 3 para transição proibida indireta nos materiais. Neste caso o valor de  $\frac{1}{2}$  foi utilizado por se tratar de uma molécula orgânica em cujas transições são permitidas. O *band gap* foi obtido traçando uma tangente no limite do espectro de absorção onde  $\alpha = 0$  como mostrado na figura 68 a) para S1 e 68 b) para S2.

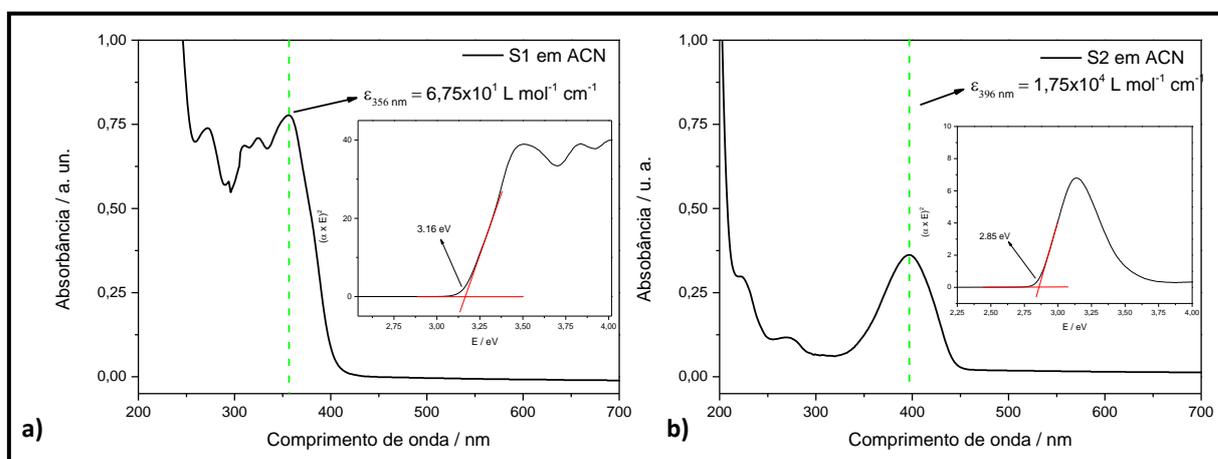


Figura 68: Espectros de absorção eletrônica, determinação do coeficiente de absorvidade molar ( $\epsilon$ ) no comprimento de onda máximo e determinação do *band gap* óptico através da correlação de Tauc para S1 em a) e S2 em b). ( $[S1] = 1.15 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  e  $[S2] = 2.08 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  em acetonitrila)

Os valores de HOMO e LUMO e o *band gap* encontrados através dos cálculos TDF e obtidos através das equações 16 e 17 por CV, assim como os valores da energia de *band gap* obtidas por cálculos TDF, pela voltametria cíclica e o  $E_g$  óptico calculado pelo espectro de UV-Vis estão presentes na Tabela 11.

Tabela 11: Energia dos orbitais de fronteira HOMO e LUMO e *band gap* obtidos através dos cálculos DFT, potenciais de oxidação ( $E_{ox}$ ), de redução ( $E_{red}$ ), energia dos orbitais de fronteira HOMO e LUMO e *band gap* obtidos através da CV e através do UV-Vis.

|           | $E_{ox}$ (V) | $E_{red}$ (V) | $E_{HOMO}$ (eV) | $E_{LUMO}$ (eV) | $E_g$ (eV) |
|-----------|--------------|---------------|-----------------|-----------------|------------|
| <b>S1</b> |              |               |                 |                 |            |
| TDF       | -            | -             | -5.84           | -2.23           | 3.61       |
| CV        | 1.57         | -1.37         | -5.97           | -3.03           | 2.94       |
| UV-Vis    | -            | -             | -               | -               | 3.16       |
| <b>S2</b> |              |               |                 |                 |            |
| TDF       | -            | -             | -5.17           | -1.70           | 3.47       |
| CV        | 1.22         | -1.44         | -5.62           | -2.96           | 2.66       |
| UV-Vis    | -            | -             | -               | -               | 2.85       |

A diferença observada entre os valores de  $E_g$  encontrados pelos cálculos DFT e adquiridos através do espectro de absorção e indiretamente por CV é resultado do efeito solvatocrômico sendo mais perceptível no valor de  $E_g$  encontrado por UV-Vis do que por CV (ambas medidas foram realizadas em solução de acetonitrila).

Moléculas que apresentam um alto caráter polar atuam como estabilizadores dos orbitais de fronteira, sobretudo do LUMO, podendo ser observado ao comparar o resultado da energia obtido através do método teórico com o de voltametria cíclica, tal diminuição acarreta no menor valor do *band gap* encontrado pelo método experimental.

Mesmo as diferenças entre os valores encontrados pelos diferentes métodos serem grandes, os cálculos teóricos serviram para visualização dos orbitais de fronteira que podem fornecer informações importantes para determinação de parâmetros em reações.

Algo que ficou claro é que o substituinte em posição orto em relação ao grupo –OH no anel aromático resultou em valores menores de  $E_g$  em S2, como explicado anteriormente na comparação entre os espectros de absorção obtidos.

As medidas por fotoluminescência mostraram intensa emissão na região verde amarelado do espectro eletromagnético para ambas as bases de Schiff sintetizadas. S1 mostrou comprimento de onda dominante em 568 nm com aproximadamente 93 % de pureza de cor quando medido no sólido. S2 apresentou menor pureza de cor, 31 %, porém, o comprimento de onda dominante de emissão está em torno de 514 nm, quando medido no sólido.

Ambas as bases de Schiff foram inseridas em filmes de PMMA e expostas a radiação no comprimento de onda do máximo de excitação, sendo 397 nm para S1 e em 430 nm para S2 (para S2 não foi utilizado o máximo de excitação devido sobrepor a banda de emissão) e durante o período de 9 horas e meia foram obtidos espectros de emissão com intervalos de 30 minutos para avaliar a fotoestabilidade destas moléculas.

Através dos gráficos obtidos e apresentados na Figura 69, é possível visualizar que a base de Schiff S1 apresenta uma grande perda de intensidade de emissão, aproximadamente 17 %, após 90 minutos de exposição, já S2 mostra maior estabilidade fotoquímica perdendo apenas 8 % de intensidade de emissão nos primeiros 90 minutos e após 270 minutos de exposição estabiliza em 86 % da intensidade inicial. Embora apresentem fotoestabilidade moderada, as moléculas mostraram baixo valor de rendimento quântico de fluorescência,  $\Phi_{em}$ , sendo de 0,057 % para S1 e 0,54 % para S2.

A determinação do rendimento quântico de fluorescência foi realizada utilizando a equação 21, onde  $\Phi_u$  e  $\Phi_s$  são os rendimentos quânticos de fluorescência da amostra em análise e do padrão utilizado como referência, sendo a Rodamina 6G utilizada como referência, a qual conta com rendimento quântico de 94 %,  $\eta_u$  e  $\eta_s$  é o índice de refração do solvente utilizado para a amostra em análise e o padrão, respectivamente e  $I_u$  e  $I_s$  são as áreas integradas da banda de emissão da amostra e do padrão e  $A_u$  e  $A_s$  são as absorbâncias do comprimento de onda utilizado para obter os espectros de emissão da amostra e do padrão obtidas por espectroscopia de absorção eletrônica UV-Vis. Na figura 69, pode ser visto os espectros de emissão de ambas às bases de Schiff assim como as medidas de fotoestabilidade e o diagrama de coordenada de cor para cada molécula.<sup>50</sup>

$$\Phi_u = \Phi_s \left( \frac{I_u}{I_s} \right) \left( \frac{A_s}{A_u} \right) \left( \frac{\eta_u^2}{\eta_s^2} \right) (Equação 21)^{51}$$

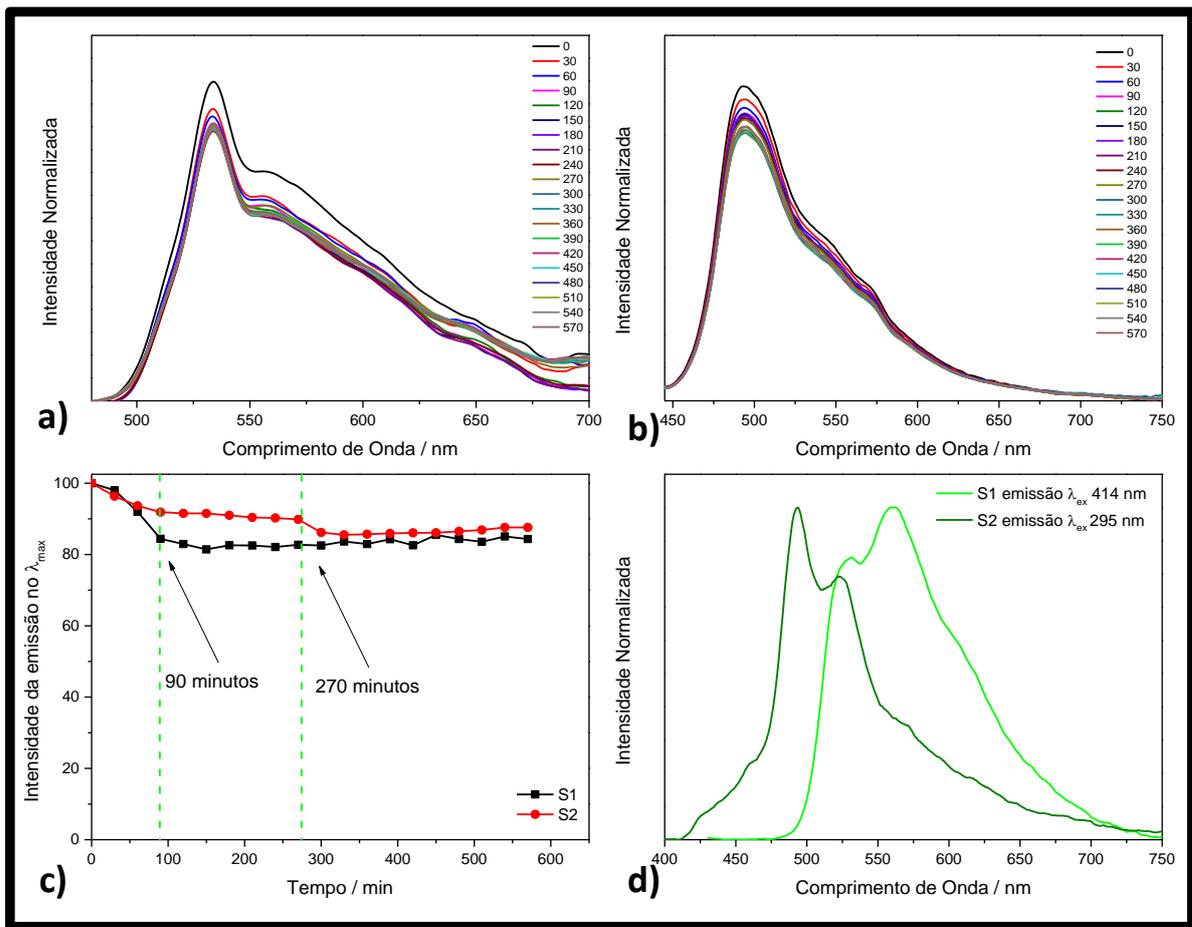


Figura 69: a) Análise da intensidade de emissão de S1 devido a irradiação prolongada; b) análise da intensidade de emissão de S1 devido a irradiação prolongada no UV; c) máximo de intensidade vs tempo de S1 e S2 após irradiação prolongada e d) Espectro de emissão de S1 (verde escuro) e S2 (verde claro).

### 6.3.2 Caracterização dos complexos heterolépticos de Irídio - Ag[Ir(ppz)<sub>2</sub>(S1)] e Ag[Ir(ppz)<sub>2</sub>(S2)]:

Os complexos heterolépticos de Ir(III) foram submetidos a caracterizações estruturais através de técnicas espectroscópicas e quantitativas da porcentagem de massa, ficando claro que os complexos formados apresentavam composições distintas das previstas, sendo assim após as caracterizações por FTIR, UV-Vis e principalmente MALDI-TOF, concluiu-se que os complexos continham um íon Ag(I) como contra-íon ao oxigênio da hidroxila como substituinte no anel aromático.

#### 6.3.2.1 Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho

Foi possível verificar que a banda referente à ligação C=N do Ar-HC=N-Ar, base de Schiff, em ambos os complexos não apresentaram deslocamentos, 1606 cm<sup>-1</sup> para no caso de S1 e 1637 cm<sup>-1</sup> para S2, mostrando que os íons metálicos não apresentam grande afinidade com essa região da molécula, sugerindo que o par de elétrons do átomo de nitrogênio não foi utilizado para formar uma ligação coordenada. A banda que indica coordenação através do sítio ciclometalante está presente em 1534 cm<sup>-1</sup> em S1 e após complexação passa para 1523 cm<sup>-1</sup>, que é referente ao estiramento das ligações C-C e C-N do anel pirazol.<sup>52</sup> A diminuição da intensidade da banda em 1151 cm<sup>-1</sup> referente a hidroxila orto substituída de S1 sugere que ocorreu a desprotonação e o átomo de oxigênio está na forma O<sup>-</sup> ou ligado a um átomo de Ag(I), caso que não é exclusivo deste complexo, pois já foi relatado inúmeras vezes na literatura<sup>53-57</sup>, sugerindo a fórmula Ag[Ir(ppz)<sub>2</sub>(S1)]. A banda ainda existente em 1151 cm<sup>-1</sup> pode se referir à presença de base de Schiff que podem ter ficado sem reagir, e esteja como impureza.

Os espectros vibracionais para os precursores e o produto obtido para o complexo Ag[Ir(ppz)<sub>2</sub>(S1)] pode ser visualizado na figuras 70 e na tabela 12 os valores dos principais modos vibracionais encontrados para cada molécula.

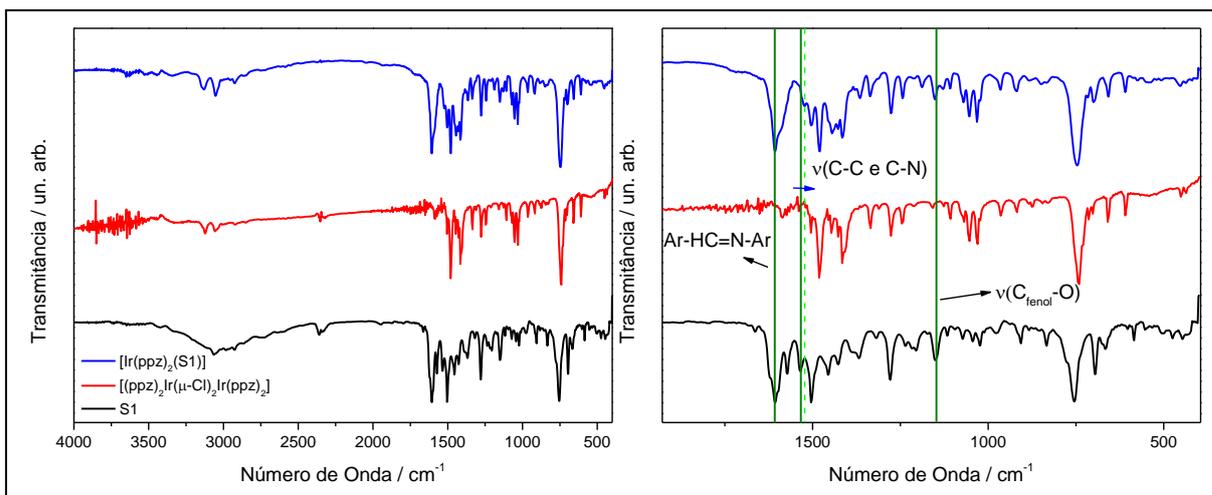


Figura 70: Espectro vibracional na região do IV do ligante livre S1, do dímero precursor  $[(ppz)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(ppz)_2]$  e do complexo  $Ag[Ir(ppz)_2(S1)]$ .

Tabela 12: Principais modos vibracionais encontrados nos espectros no IV do ligante livre S1, do dímero precursor  $[(ppz)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(ppz)_2]$  e do complexo  $[Ir(ppz)_2(S1)]$ .

| Atribuições  | Número de Onda / $cm^{-1}$ |                                  |                     |
|--|----------------------------|----------------------------------|---------------------|
|  | S1                         | $[(ppz)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(ppz)_2]$ | $Ag[Ir(ppz)_2(S1)]$ |
| Estiramento C-H  | -                          | 3121                             | 3129                |
| Estiramento C-H  | 3068                       | 3056                             | 3053                |
| Estiramento C-H  | 2987                       | -                                | 2951                |
| Estiramento C-H  | 2922                       | 2921                             | 2925                |
| Estiramento C-H  | 2864                       | 2848                             | 2865                |
| <b>Vibração característica de bases de Schiff do tipo Ar-CH=N=Ar</b> | <b>1606</b>                | -                                | <b>1606</b>         |
| <b>Estiramento C-C e C-N do anel pirol</b>                           | <b>1534</b>                | -                                | <b>1523</b>         |
| Estiramento N-N  | -                          | 1415                             | 1415                |
| Estiramento C-C, deformação no plano C-H                             | 1277                       | 1277                             | 1277                |
| <b>Estiramento <math>C_{\text{fenol}}-O</math> orto substituído</b>  | <b>1151</b>                | -                                | <b>1151</b>         |
| Deformação fora do plano C-H   | 838                        | 833                              | 834                 |
| <b>Deformação C-H, estiramento C-C e C-N</b>                         | <b>755</b>                 | <b>742</b>                       | <b>746</b>          |
| <b>Estiramento C=C</b>   | <b>690</b>                 | <b>702</b>                       | <b>700</b>          |
| Estiramento C=C, C=N e deformação C-H                                | -                          | 1479                             | 1479                |

Para o complexo sintetizado com a base de Schiff S2, a banda referente ao modo vibracional da ligação C=N do grupo Ar-CH=N-Ar quando complexada apresentou um desdobramento, sendo uma banda em  $1637\text{cm}^{-1}$ , mesmo número de ondas que no ligante livre, e a segunda banda em  $1616\text{cm}^{-1}$  indicando que pode haver uma mistura de produtos, com o íon Ir(III) coordenado aos dois sítios.

A vibração referente ao estiramento da ligação C<sub>fenol</sub>-O em 1299 cm<sup>-1</sup> no ligante livre não aparece no espectro do complexo, sendo mais uma evidência da complexação através do sítio da base de S2 e do OH fenólico, porém, a análise por MALDI TOF, sugere que assim como para S1, íons Ag(I) podem estar interagindo com o oxigênio do sítio da base de Schiff.

Os espectros vibracionais obtidos para os precursores e para o complexo Ag[Ir(ppz)<sub>2</sub>(S2)] são apresentados na figura 71 e os principais modos vibracionais referente ao dímero precursor e outros do ligante podem ser encontrados no espectro do complexo Ag[Ir(ppz)<sub>2</sub>(S2)] e podem ser visualizados na Tabela 13.

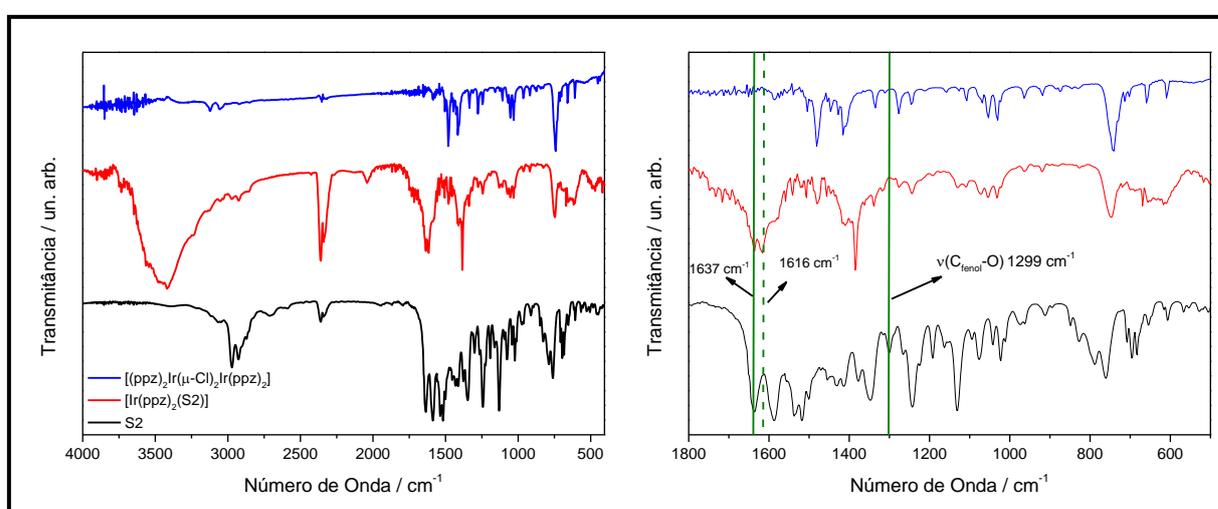


Figura 71: Espectro vibracional na região do IV do ligante livre S2, do dímero precursor [(ppz)<sub>2</sub>Ir(μ-Cl)<sub>2</sub>Ir(ppz)<sub>2</sub>] e do complexo Ag[Ir(ppz)<sub>2</sub>(S2)].

Tabela 13: Principais modos vibracionais encontrados nos espectros no IV do ligante livre S2, do dímero precursor [(ppz)<sub>2</sub>Ir(μ-Cl)<sub>2</sub>Ir(ppz)<sub>2</sub>] e do complexo Ag[Ir(ppz)<sub>2</sub>(S2)].

| Atribuição                          | Ligante               | (ppz) <sub>2</sub> Ir(μ-Cl) <sub>2</sub> Ir(ppz) <sub>2</sub> | Ag[Ir(ppz) <sub>2</sub> (S2)] |
|-------------------------------------|-----------------------|---|-------------------------------|
| v(=C-H)                             | -                     | 3121 cm <sub>1</sub>  | 3118 cm <sup>-1</sup>         |
| v(=C-H)                             | -                     | 3056 cm <sup>-1</sup>   | 3047 cm <sup>-1</sup>         |
| v(=C-H)                             | 2971 cm <sup>-1</sup> | -   | 2970 cm <sup>-1</sup>         |
| v(=C-H)                             | 2926 cm <sup>-1</sup> | 2921 cm <sub>1</sub>  | 2924 cm <sup>-1</sup>         |
| v(=C-H)                             | -                     | 2848 cm <sup>-1</sup>   | 2859 cm <sup>-1</sup>         |
| Ar-CH=N-Ar                          | 1637 cm <sup>-1</sup> | -   | 1637, 1616 cm <sup>-1</sup>   |
| v(C-C e C-N) <sub>anel pirol</sub>  | 1537 cm <sup>-1</sup> | 1539 cm <sup>-1</sup>   | 1541 cm <sup>-1</sup>         |
| v(N-N)                              | 1414 cm <sup>-1</sup> | 1415 cm <sup>-1</sup>   | 1412 cm <sup>-1</sup>         |
| v(C <sub>fenol</sub> -O)            | 1299 cm <sup>-1</sup> | -   | -                             |
| (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )N-C | 1093 cm <sup>-1</sup> | -   | -                             |
| (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )N-C | 1075 cm <sup>-1</sup> | -   | 1073 cm <sup>-1</sup>         |
| Vibração do anel pirol              | 1041 cm <sup>-1</sup> | 1051 cm <sup>-1</sup>   | 1051 cm <sup>-1</sup>         |
| ∞(C-H)                              | 849 cm <sup>-1</sup>  | 844 cm <sup>-1</sup>  | -                             |
| δ(C-H), v(C-C) e v(C-N)             | 761 cm <sup>-1</sup>  | 742 cm <sup>-1</sup>  | 746 cm <sup>-1</sup>          |

### 6.3.2.2 Espectroscopia de absorção eletrônica na região do ultravioleta-visível (UV-vis)

Os complexos apresentaram deslocamentos das bandas na região de 240 nm à 320 nm sendo mais perceptível no complexo sintetizado com o ligante S2 após a complexação aos íons Ir(III). Nesta região localizam-se as bandas referentes às transições  $^1LC (\pi-\pi^*)$  nos complexos sintetizados de origem tanto dos ligantes base de Schiff quanto dos ligantes  $C^{\wedge}N$  provenientes do dímero precursor. A segunda região, 320 nm à 410 nm, com intensidades um pouco menores das bandas, referem-se às transições do tipo transferência de carga metal-ligante singleto ( $^1MLCT [d\pi(Ir)\rightarrow\pi^*C^{\wedge}N]$ ) e transferência de carga ligante-ligante também singleto ( $^1LLCT [\pi C^{\wedge}N\rightarrow\pi^*C^{\wedge}N]$ ), que são comuns em complexos de irídio (III). Por último, as bandas de menor intensidade, acima de 410 nm, são referentes às transições proibidas do tipo tripleto sendo  $^3LC$ ,  $^3LLCT$  e  $^3MLCT$ .<sup>58,59</sup>

Os espectros de absorção eletrônica dos complexos e precursores podem ser visualizados nas figuras 72.a e 73.a, para S1 e S2 respectivamente, assim como o gráfico plotado por comprimento de onda e absorvidade molar em 72.b e 73.b.

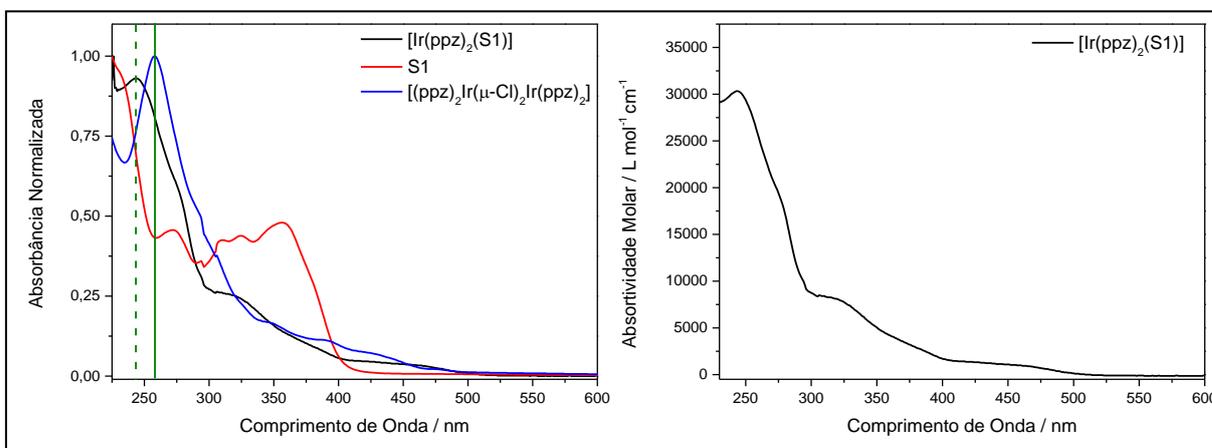


Figura 72: a) Espectros de absorção eletrônica  $Ag[Ir(ppz)_2(S1)]$ , S1 e  $[(ppz)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(ppz)_2]$ ; b) determinação do coeficiente de absorvidade molar ( $\epsilon$ )  $Ag[Ir(ppz)_2(S1)] = 1.85 \times 10^5 \text{ mol L}^{-1}$ .

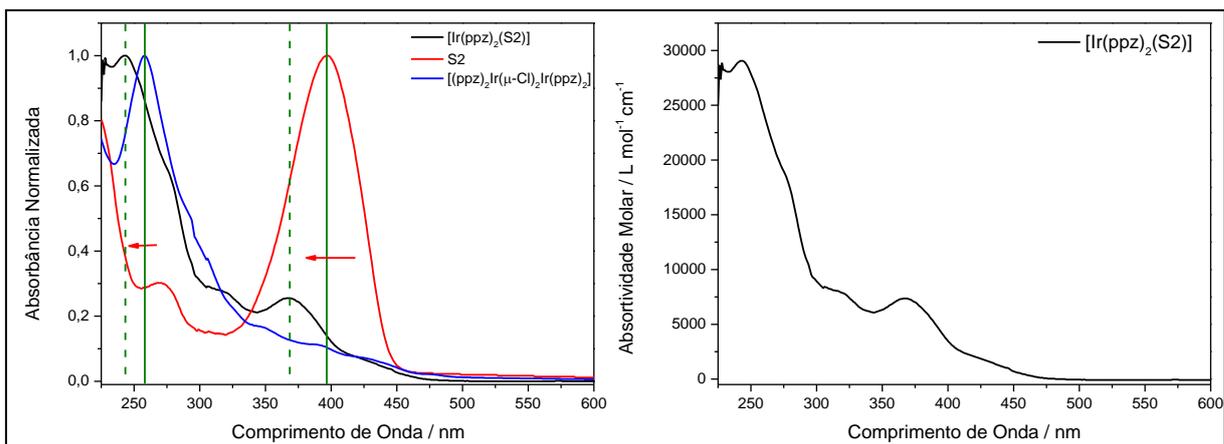


Figura 73: a) Espectros de absorção eletrônica  $\text{Ag}[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{S}2)]$ , S1 e  $[(\text{ppz})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{ppz})_2]$ ; b) determinação do coeficiente de absorvidade molar ( $\epsilon$ )  $\text{Ag}[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{S}2)] = 2,14 \times 10^5 \text{ mol L}^{-1}$ .

### 6.3.2.3 Espectroscopia de Fotoluminescência

Ambos complexos apresentaram luminescência no estado sólido. Na figura 74, está representado a estrutura do complexo  $\text{Ag}[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{S}1)]$  e pode ser visto o complexo sob luz branca e sob luz UV, e na figura 75 o mesmo para o complexo  $\text{Ag}[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{S}2)]$ .

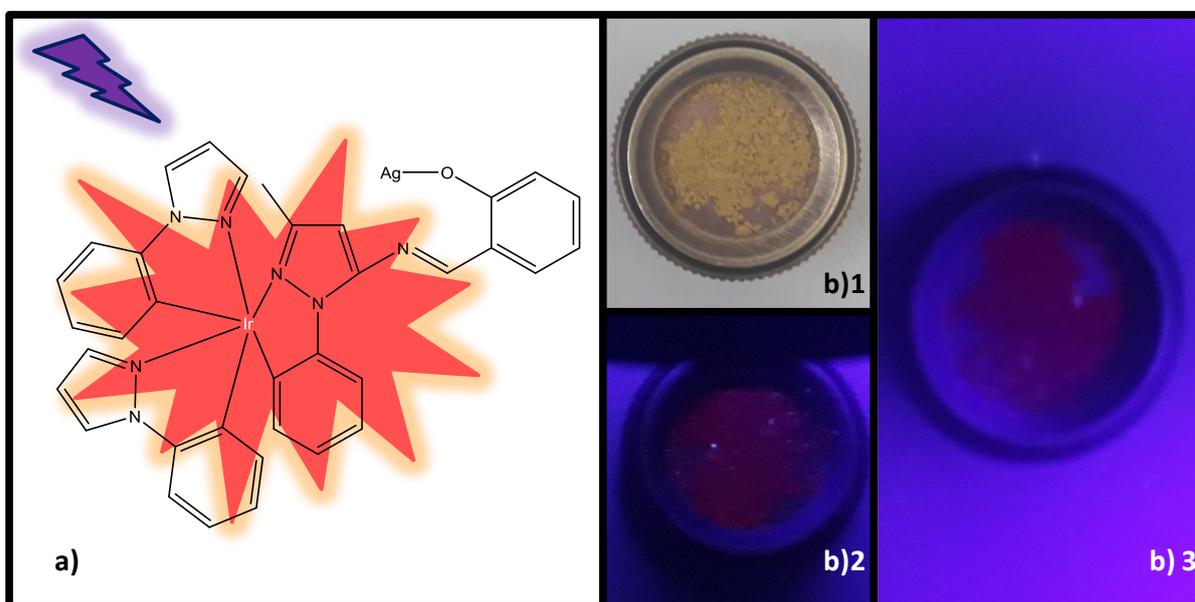


Figura 74: a) Representação da estrutura molecular de  $\text{Ag}[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{S}1)]$ ; b) 1- complexo sob luz branca, 2 e 3 complexo sob luz UV ( $\sim 350 \text{ nm}$ ).

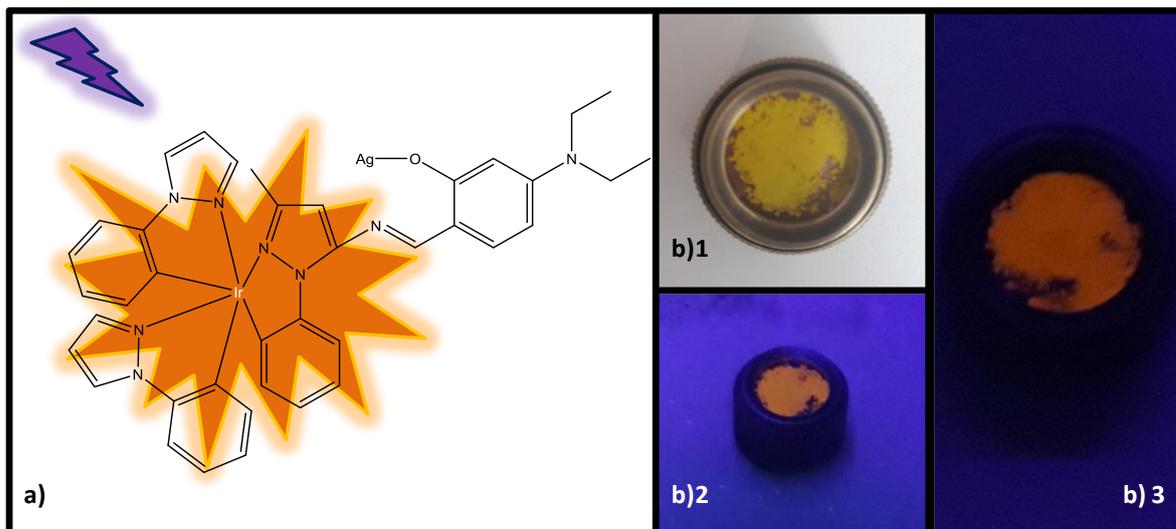


Figura 75: a) Representação da estrutura molecular de  $\text{Ag}[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{S}2)]$ ; b) 1- complexo sob luz branca, 2 e 3 complexo sob luz UV ( $\sim 350 \text{ nm}$ ).

Para as medidas no estado sólido, o espectro de excitação apresentou uma banda larga para ambos os complexos, com máximo de excitação em 444 nm para  $\text{Ag}[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{S}1)]$  e em 458 nm para  $\text{Ag}[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{S}2)]$ , esses comprimentos de onda foram utilizados para obter os espectros de emissão. Nos dois espectros foi possível observar uma banda larga de emissão e de forma arredondada, característica da emissão do estado  $^3\text{MLCT}$ , como já discutido no capítulo 1 para os complexos com os ligantes do tipo  $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ .

Os espectros de excitação e emissão para ambos os complexos podem ser visualizado na figura 76, assim com a comparação visual de emissão quando irradiados por luz UV ( $\sim 350 \text{ nm}$ ), e também o diagrama de coordenadas de cor obtido através dos espectros de emissão dos complexos. Os complexos apresentaram emissão na região do alaranjado/vermelho com aproximadamente 100% de pureza de cor, sendo o complexo  $\text{Ag}[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{S}2)]$  em região de menor comprimento de onda.

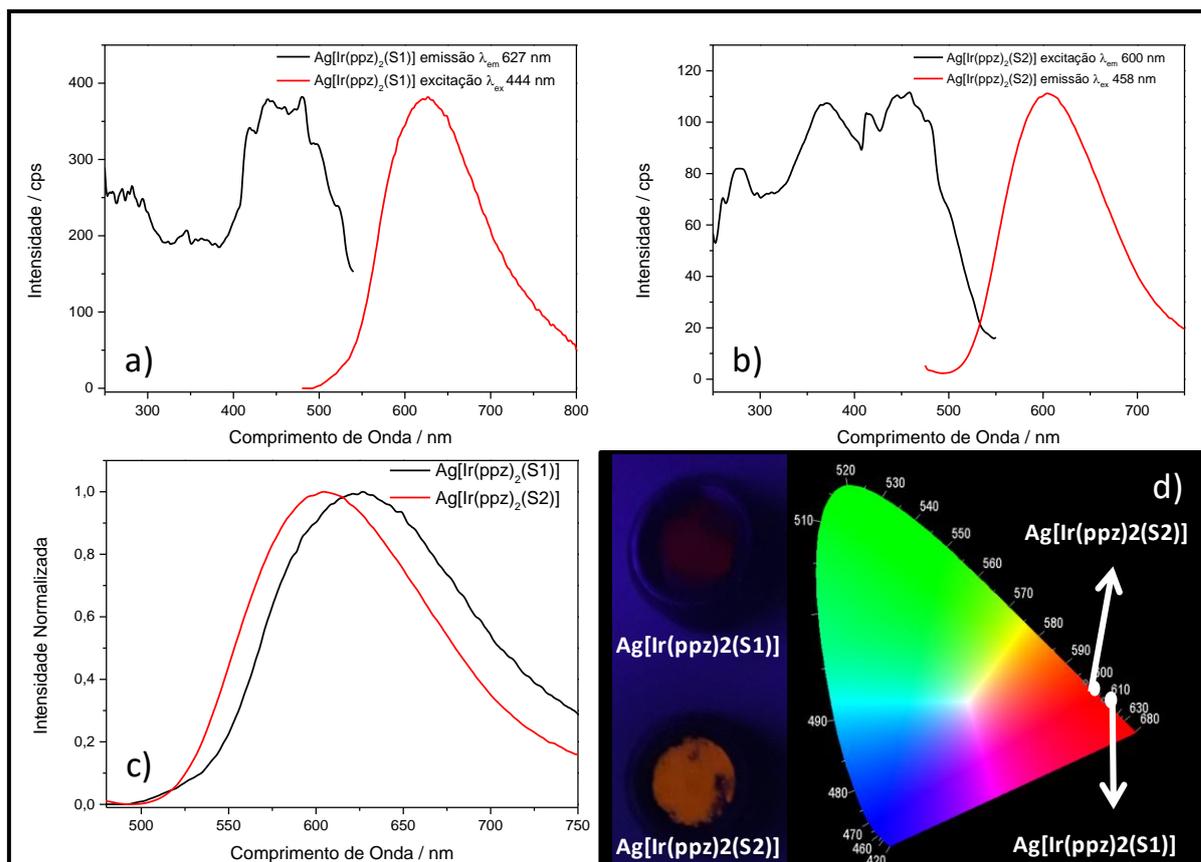


Figura 76: a) Espectros de excitação e emissão do complexo  $\text{Ag}[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{S1})]$ ; b) Espectros de excitação e emissão do complexo  $\text{Ag}[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{S2})]$ ; c) comparação dos espectros de emissão de ambos os complexos; d) complexos sob luz UV ( $\sim 350$  nm) e diagrama de cor.

### 6.3.3 Conclusão do capítulo 2

A formação das bases de Schiff foi comprovada através das principais técnicas espectroscópicas,  $^1\text{H-NMR}$ , FTIR, UV-vis e de MALDI-TOF, análise térmica e também através do estudo teórico, o qual, juntamente com os dados de absorção no UV, foi possível correlacionar a diminuição do valor de *band-gap* encontrado teoricamente aos experimentais através da estabilização do orbital LUMO pela interação das moléculas em análise com o solvente, acetonitrila. Tal estudo prevê a modificação do comportamento luminescente das moléculas frente a diferentes interações e no vácuo, mostrando que os cálculos teóricos são de relevante importância no entendimento, principalmente, das propriedades espectroscópicas de moléculas. A análise por  $^1\text{H-RMN}$ , além de comprovar a formação das moléculas deu indícios da maior acidez de S2 devido o maior deslocamento químico do hidrogênio da hidroxila, sendo um dado muito importante para traçar rotas de sínteses que utilizem essas moléculas como, por exemplo, ligantes em complexos com íons metálicos.

A formação dos dois novos complexos sintetizados com as bases de Schiff foi comprovada pelas técnicas de FTIR, UV-Vis e MALDI-TOF. Após a caracterização ficou evidente que a complexação do íon Eu(III) não resultaria em sua sensibilização, uma vez que os complexos heteroléticos de Ir(III) resultaram em emissão na região do vermelho, desta forma, os complexos com íons irídio não foram utilizados na síntese para obtenção dos complexos heterobimetalico de Eu(III)-Ir(III), pois como observado para os ligantes do tipo N<sup>N</sup> apresentados no capítulo anterior, isso não resultaria em transferência de energia para os íons európio, que é o objetivo deste trabalho de dissertação.

#### 6.4 Referências Bibliográficas

- [1] M. A. Hassan<sup>1</sup>, A. M. Omer<sup>2</sup>, E. Abbas., Preparation, physicochemical characterization and antimicrobial activities of novel two phenolic chitosan Schiff base derivatives, *Scientific Reports*, v. 8, p. 1 – 14, 2018
- [2] R. H. Patil, F. A. K. Khan, K. Jadhav, et. Al., Fungal biofilm inhibition by piperazine-sulphonamide linked Schiff bases: Design, synthesis, and biological evaluation, *Arch Pharm Chem Life Sci.*, p. 1-8, 2017
- [3] S.M. Anush, B. Vishalakshi, B.Kalluraya, et. Al., Synthesis of pyrazole-based Schiff bases of Chitosan: Evaluation of antimicrobial activity, *Inter. J. Of Bio. Macromolecules*, v. 119, p. 446-452, 2018
- [4] P. Jayaseelan, E. Akila, M. Usha Rani, et. Al., Synthesis, spectral characterization, electrochemical, anti-microbial, DNA binding and cleavage studies of new binuclear Schiff base metal(II)complexes derived from o-hydroxyacetophenone, *J. Of Saudi Chem. Soc.*, v. 20, p. 625–634, 2016
- [5] Md. Saddam Hossain, P. Kanti Roy, CM Zakaria, et. Al., Selected Schiff base coordination complexes and their microbial application: A review, *International Journal of Chemical Studies.*, v. 6(1), p. 19-31, 2018
- [6] M. M. Y. Kuddushi, M. A. H. Malek, V. L. P. M. S. Patel, et. Al., synthesis and characterization of schiff base aniline with 5-bromo -2- hydroxyl benzaldehyde and their metal complexes, v. 9, p. 26026-26030, 2018
- [7] M, T. Kaczmarek, M, Zabiszak, M, Nowak, et. Al., Lanthanides: Schiff base complexes, applications in cancer diagnosis, therapy, and antibacterial activity, *Coord. Chem. Rev.*, v. 370, p. 42-54, 2018
- [8] Ziyad A. Tahaa, Abdulaziz M. Ajlouni, Waleed Al Momani, et. Al., Syntheses, characterization, biological activities and photophysical properties of lanthanides complexes with a tetradentate Schiff base ligand, *Spectrochimica Acta Part A.*, v. 81, p. 570–577, 2011

- [9] K. Mohanan, N. Subhadrambika, R. Selwin Joseyphus, et.al., Synthesis, spectroscopic characterization, solid state d.c. Electrical conductivity and biological studies of some lanthanide(III) chloride complexes with a heterocyclic Schiff base ligand, *J. Of Saudi Chem. Soc.*, v.20, p. 379–390, 2016
- [10] C. Kachi-Terajima, T. Shimoyama, T. Ishigami, A hemiaminal–ether structure stabilized by lanthanide complexes with an imidazole-based Schiff base ligand, *Dalton Trans.* v. 47, p. 2638–2645, 2018
- [11]Z. Xiao, Q. Song, R. Guo, Nitrogen-Enriched Carbon/CNT Composites Based on Schiff-Base Networks: Ultrahigh N Content and Enhanced Lithium Storage Properties, *Small*, v. 14, p. 1-6, 2018
- [12] J. Wu, L. Chen, T. Fu, et. Al., New application for aromatic Schiff base: High efficient flame-retardant and anti-dripping action for polyesters, *Chem. Eng. J.*, v. 336, p. 622-632, 2018
- [13] B. Çiçek, Ü. Çal, M. Tavasli, et. Al., Synthesis and optical characterization of novel carbazole Schiff bases, *Jornal of Molecular Structure*, 1153 (2018) 42-47
- [14] J. Gong, P. Wei, Y. Su, et. Al., Red-emitting salicylaldehyde Schiff base with AIE behaviour and large Stokes shift, *Chin. Chem. Letters*, v. 29, p. 1493-1496, 2018
- [15] S. M. Borisov, R. Pommer, J. Svec, New red-emitting Schiff base chelates: promising dyes for sensing and imaging of temperature and oxygen via phosphorescence decay time, *J. Mater. Chem. C*, v. 6, p. 8999-9009, 2018
- [16] T. Han, Y. Hong, N. Xie, et al., Defect-sensitive crystals based on diaminomaleonitrile-functionalized Schiff base with aggregation-enhanced emission, *Journal of Materials Chemistry C*, 2 (2011) 1-8

- [17] S. K. J. Lim, R. Rahamathullah, N. M. Sarih, et. Al., Tailoring tail-free nematogen of ethynylated-schiff base and its evaluation as solution-processable OLED emitting material, *J. Of Lum.*, v. 201, p. 397-401, 2018
- [18] E. Horak, P. Kassal, M. Hranjec, Benzimidazole functionalised Schiff bases: Novel ph sensitive fluorescence turn-on chromoionophores for ion-selective optodes, *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 258, p. 417-423, 2018
- [19] S. Guieu, F. Cardona, J. Rocha, et. Al, Tunable colorofaggregation-Induced Emission Enhancement in a Family of Hydrogen-Bonded Azines and Schiff Bases, *Chem. Eur.J.*, v. 24, p. 17262–17267, 2018
- [20] O. P. Moreno, F. J. M. Bustamante, M. C. Portillo, Photoluminescent Green Emission Band Induced by the Systematic Change of -CH<sub>3</sub>, -OCH<sub>3</sub> and Naphthyl Groups in Chiral Imines, *Cryst. Growth Des.*, v. 18, p. 660–668, 2018
- [21] R. D. Archer, H. Synthesis, Characterization, and Luminescence of Europium(III) Schiff Base Complexes, *Inorg. Chem*, v. 37, p. 2089-2095, 1998
- [22] S. B. Desai, P.B.Desai, K.R.Desai, Synthesis of some schiff bases,thiazolidinones and azetidiones derived from 2,6-diaminobenzo[1,2-d:4,5-d'] bisthiazole and their anticancer activities, *Heterocyclic Communications*, v. 7, p. 83-90, 2001
- [23] P. Pietikäinen, A. Haikarainen, Synthesis and catalytic activity of new chiral unsymmetrical Mn(III)-Schiff-base complexes containing salicylaldehyde and 1-(2-hydroxyphenyl)ketone units, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.*, v. 180, p. 59–65, 2002
- [24] L. Yan, R. Li, W. Shen, et. Al, Multiple-color AIE coumarin-based Schiff bases and potential application in yellow oleds, *J. Of Lum.* v. 194, p. 151-155, 2018

- [25] T. Măluța, A. Pui, C. Măluțan, A Fluorescence Emission, FT-IR and UV-VIS Absorption Study of the Some Uranium (VI) Schiff Bases Complexes, *J Fluoresc.*, v. 18, p. 707–713, 2008
- [26] C. Che, C. Kwok, S. Lai, et. Al., Photophysical Properties and OLED Applications of Phosphorescent Platinum(II) Schiff Base Complexes, *Chem. Eur. J.*, v. 16, p. 233-247, 2010
- [27] J. Duan, et. Al. New Iridium complexes as Highly Efficient Orange-Red Emitters in Organic Light-Emitting Diodes. *Advanced Materials.*, v. 15, p. 224 – 228, 2003
- [28] L. Han, J. Liu , C. Lin, Sr<sup>2+</sup>/Y<sup>3+</sup> co-doped mgo-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-sio<sub>2</sub>-based glasses and transparent glass-ceramics: crystallization, structure and properties, *Ceramics International*, 2018
- [29] R Yao, et. Al, Synthesis and properties of novel blue light-emitting iridium complexes containing 2',6'-difluoro-2,3'-bipyridine ligands, *Jornal of photochemistry na photobiology, A; Chem*, 2017
- [30] S.L. Li, Y.G. Wang, S.H. Chen, Some aspects of quantum chemical calculations for the study of Schiff base corrosion inhibitors on copper in nacl solutions, *Corrosion Science.*, v. 41, p. 1769-1782, 1999
- [31] Chun-Guang Liu, Yong-Qing Qiu, Shi-Ling Sun, DFT Studies on second-order nonlinear optical properties of mono (salicylaldiminato) Nickel(II) polyenyl Schiff base metal complexes, *Chemical Physics Letters.*, v. 443, p. 163–168, 2007
- [32] V. Saheb, I. Sheikhshoaie, A new Schiff base compound N,N -(2,2-dimetylpropane)-bis(dihydroxylacetophenone): Synthesis, experimental and theoretical studies on its crystal structure, FTIR, UV–visible, <sup>1</sup>H NMR and <sup>13</sup>C NMR spectra, *Spectrochimica Acta Part A.*, v. 81, p. 144–150, 2011

- [33] D. M. Boghaei, M. Lashanizadegan, Metal Complexes of Non-Symmetric Tetradentate Schiff Bases Derived from N-(1-hydroxy-2- acetonaphthone)-1-amino-2-phenyleneimine, *SYNTH. REACX. INORG. MET.-ORG. CHEM.*, v. 30(7), p. 1393-1404, 2000
- [34] R. M. Issa, A. M. Khedr, H. F. Rizk, UV–vis, IR and <sup>1</sup>H NMR spectroscopic studies of some Schiff bases derivatives of 4-aminoantipyrine, *Spectrochimica Acta Part A*, v. 62, p. 621–629, 2005
- [35] H. Keypour, S. Salehzadeh, R. V. Parish, Synthesis of Two Potentially Heptadentate (N4O3) Schiff-base Ligands Derived from Condensation of Tris(3-aminopropyl)- amine and Salicylaldehyde or 4-Hydroxysalicylaldehyde. Nickel(II) and Copper(II) Complexes of the Former Ligand, *Molecules*, v. 7, p. 140-144, 2002
- [36] M. K. Trivedi, A. Branton, D. Trivedi, Impact of Biofield Treatment on Spectroscopic and Physicochemical Properties of p-Nitroaniline, *Insights in Analytical Electrochemistry*, v. 1, p. 1-8, 2015
- [37] L. Han, J. Liu , C. Lin, Sr<sup>2+</sup>/Y<sup>3+</sup> co-doped mgo-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-sio<sub>2</sub>-based glasses and transparent glass-ceramics: crystallization, structure and properties, *Ceramics International*, 2018
- [38] D. N. Bhojar<sup>1</sup>, J. S. Kounsalye<sup>1</sup>, P. P. Khirade, Doping Effect of Fe Ions on the Structural, Electrical, and Magnetic Properties of sr<sub>2</sub>ti<sub>3</sub> Nanoceramic Matrix, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 2018
- [39] E. Kolehmainen, A. Puchaia, R. Suontamo, 1-Phenyl-3-methyl-5-N=benzylideneaminopyrazoles. Substituent effects and protonation sites studied by NMR and ab initio (6=31G\*) MO calculations, *J. Chem. Soc.*, v. 2, p. 2383- 2387, 2018
- [40] A. G. Bispo-Jr, N. A. Oliveira, A. M. Pires, et. Al., Red-Light-Emitting Polymer Composite Based on PVDF Membranes and Europium Phosphor Using Buriti Oil as Plasticizer, *Materials Chemistry and Physics*, 2018

- [41] J. D. C. Maia, G. A. U. Carvalho, C. P. Manguiera, GPU Linear Algebra Libraries and GPGPU Programming for Accelerating MOPAC Semiempirical Quantum Chemistry Calculations, *J. Chem. Theory Comput.*, 2012
- [42] S. Tortorella<sup>1</sup>, M. M. Talamo, A. Cardone, Benchmarking DFT and semi-empirical methods for a reliable and cost-efficient computational screening of benzofulvene derivatives as donor materials for small-molecule organic solar cells, *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 28, p. 1-11, 2016
- [43] C. K. Kim, S. G. Cho, J. Li, Prediction of Crystal Density and Explosive Performance of highenergy-Density Molecules Using the Modified MSEP Scheme, *Bull. Korean Chem. Soc.* p. 1-7, 2016
- [44] C. Platas-Iglesias, D. Esteban, V. Ojea, et. Al., Templating Schiff-Base Lateral Macrobicycles: An Experimental and Theoretical Structural Study of the Intermediates, *Inorg. Chem.*, v. 42, p. 4299-4307, 2003
- [45] Y. G. Sıdır<sup>1</sup>, C. Aslan, H. Berber, The electronic structure, solvatochromism, and electric dipole moments of new Schiff base derivatives using absorbance and fluorescence spectra, *Struc. Chem.*, 2018
- [46] M. Mohan, S. Pangannaya, M.N. Satyanarayan, et. Al., Photophysical and electrochemical properties of organic molecules: Solvatochromic effect and DFT studies, *Optical Materials*, v. 77, p. 211-220, 2018
- [47] T. Akitsu, Y. Einaga, Synthesis, crystal structures and electronic properties of Schiff base nickel (II) complexes: Towards solvatochromism induced by a photochromic solute, *Polyhedron* v. 24, p. 1869–1877, 2005
- [48] J. L. Brédas, R. Silbey, D. S. Boudreaux, Chain-Length Dependence of Electronic and Electrochemical Properties of Conjugated Systems: Polyacetylene, Polyphenylene, Polythiophene, and Polypyrrole, *J. Am. Chem. Soc.*, v. 105, p. 6555-6559, 1983

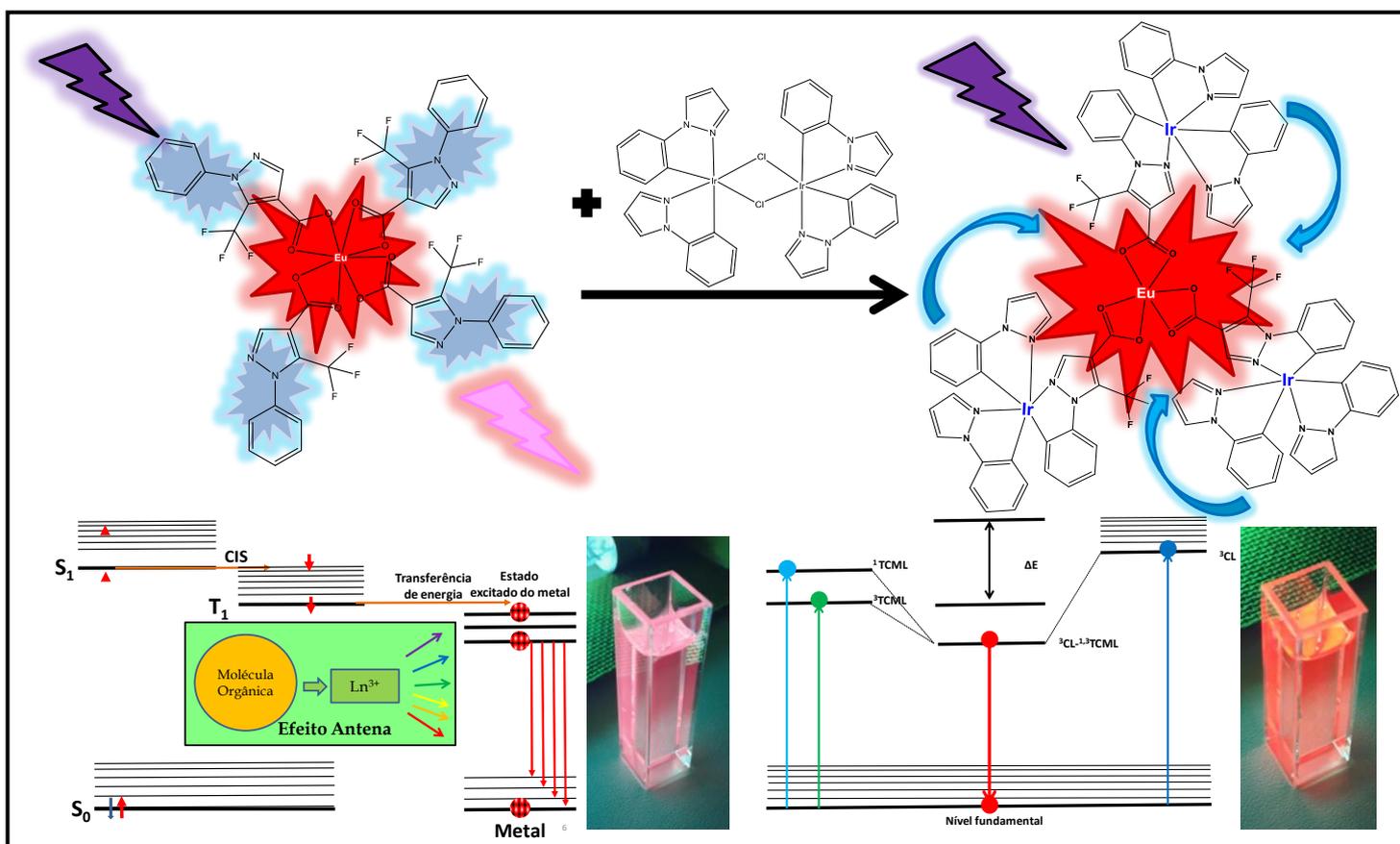
- [49] M. Duvenhage, M. Ntwaeaborwa, H. G. Visser, Determination of optical band gap of Alq<sub>3</sub> and its derivatives for the use in two-layer oleds, *Optical Materials*, v. 42, p. 193-198, 2015
- [50] M. Pannipara, A. M. Asiri, K. A. Alamry, Spectroscopic Investigation, Effect of Solvent Polarity and Fluorescence Quenching of a New D- $\pi$ -A Type Chalcone Derivative, *J Fluoresc.* v. 24, p. 1629–1638, 2014
- [51] A. M. Brouwer, Standards for photoluminescence quantum yield measurements in solution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem*, v. 83, p. 2213–2228, 2011
- [52] SOCRATES, George., *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, 3<sup>a</sup> edição, 2001
- [53] D. Ma, W. Wang, Y. Li, 1-D Ln–Ag (Ln = Eu; Tb) heterometallic coordination polymers with pyridine-2,6-dicarboxylate as the single ligand: Synthesis, crystal structures, and luminescence, *Journal of Coordination Chemistry*, v. 63, p. 448–456, 2010
- [54] Y. Zhou, X. Li, L. Zhang, et. Al. 3-D Silver(I)-Lanthanide(III) Heterometallic-Organic Frameworks Constructed from 2,2'-Bipyridine-3,3'-dicarboxylic Acid: Synthesis, Structure, Photoluminescence, and Their Remarkable Thermostability, *Inorg. Chem.*, v. 53, p. 3362–3370, 2014
- [55] M. Gorol, N. C. Mösch-Zanetti, H. W. Roesky, Unprecedented stabilisation of the Ag<sup>2+</sup> ion by two hydrido-iridium(III) complexes, *Chem. Commun.*, p. 46-47, 2003
- [56] C. Brouca-Cabarrecq, B. Marrot, A. Mosset, et. Al. A New Bimetallic Complex of Ethylenediaminetetraacetic Acid: Ag[Cu(C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)(H<sub>2</sub>O)].H<sub>2</sub>O, *Acta Cryst.* v. 52, p. 1903-1906, 1996
- [57] R. Zhao, L. Mei, K. Hu, Two Three-Dimensional Actinide–Silver Heterometallic Coordination Polymers Based on 2,2'-Bipyridine-3,3'- dicarboxylic Acid with Helical Chains Containing Dimeric or Trimeric Motifs, *Eur. J. Inorg. Chem.* p.1472–1477, 2017

[58] P. Govindaswamy, Y. A. Mozharivskyj, M. R. Kollipara, Syntheses, spectral and structural studies of Schiff base complexes of  $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl rhodium and iridium, *Polyhedron* v. 24, p. 1710–1716, 2005

[59] L. Zhou, C. Kwong, C. Kwok, Efficient Red Electroluminescent Devices with Sterically Hindered Phosphorescent Platinum(II) Schiff Base Complexes and Iridium Complex Codopant, *Chem. Asian J.* v. 9, p. 2984 – 2994, 2014

# Capítulo 3:

## Complexo Heterobimetálico de Irídio (III) e Európio(III) com ligante em ponte ácido carboxílico do tipo C<sup>N</sup>.



## 7 Capítulo 3: Complexo Heterobimetálico de Irídio (III) e Európio (III) com ligante em ponte ácido carboxílico do tipo C<sup>N</sup>.

### 7.1 Introdução

Dentre as várias classes de ligantes orgânicos que podem ser utilizadas para a sensibilização de íons lantanídeos, os ácidos carboxílicos é uma das que apresentam maior energia do estado tripleto e maior estabilidade térmica<sup>1</sup>, tornando-os atrativos para alcançar melhores resultados na sensibilização dos íons lantanídeos (III). Como foi mostrado no capítulo 1, os ácidos carboxílicos do tipo N<sup>N</sup> não mostraram resultados satisfatórios para a sensibilização do íon európio (III) após a formação do complexo heterobimetálico, pois na formação do complexo final o segundo íon metálico pesado atua diminuindo a energia do estado tripleto híbrido de forma considerável, <sup>1,3</sup>MLCT, o que dificulta a transferência ao nível <sup>5</sup>D<sub>0</sub> do íon európio, e acaba por encobrir parcial ou totalmente a emissão do lantanídeo.

Como discutido na introdução geral a utilização de ligantes ciclometalantes pode ser uma alternativa para deslocar a emissão do complexo heteroléptico de irídio para a região do azul, devido o carbono ligado ao íon irídio (III) ser um forte doador  $\sigma$ , levando a um menor distanciamento dos níveis excitados que resulta em um nível híbrido de maior energia.

Desta forma foi escolhido um ácido carboxílico com alta energia do estado tripleto, o qual foi obtido através da hidrólise em meio básico do éster Etil-5-trifluoro-1-fenilpirazol-4-carboxilato, e que apresenta um sítio ciclometalante. Devido a não formação dos produtos de interesse quando realizado a síntese dos complexos de irídio com as bases de Schiff, o qual mostrou coordenação também através do sítio imínico impossibilitando a entrada do íon lantanídeo em posterior síntese, optou-se então por realizar primeiramente a síntese do complexo de európio (III) com o ligante Fmpc, o qual apresenta coordenação através do grupo carboxilato ao íon európio, e posteriormente foi utilizado o complexo de európio na síntese do heterobimetálico que contava apenas com o sítio ciclometalante para complexar ao irídio, tornando mais fácil a obtenção do produto de interesse.

## 7.2 Materiais e Métodos

**Fmpc:** O ligante Fmpc foi sintetizado através de uma hidrólise em meio básico do Etil-5-trifluoro-1-fenilpirazol-4-carboxilato (Fempc). Foi pesada uma massa de 0,5000 g (1,78 mmol) do éster precursor (Fempc) ao qual foi adicionado um volume de 15 mL de água e colocado em aquecimento, posteriormente, foi adicionado uma massa de 0,0714 g (1,78 mmol) de NaOH no balão reacional e colocado em refluxo por 5 horas. A reação ocorreu lentamente, podendo ser confirmado o fim da reação quando houve o desaparecimento da fase pertencente ao éster, pois, o sal do ácido carboxílico formado é solúvel em água. Por fim, para protonar o ácido formado foi adicionado solução 1 mol/L de HCl lentamente, o qual provocou a precipitação do ligante na forma ácida. O ligante foi filtrado e seco em dessecador. Rendimento de 89,7%. **Analises: MALDI MS: [Fmpc+Na]<sup>+</sup> m/z: 279,42 (MM: 278,17 g mol<sup>-1</sup>)** (O valor encontrado está acrescido com a massa de um íon H<sup>+</sup>).

**Na[Ln(Fmpc)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>]:** Os novos complexos monocentrados de európio e gadolínio foram sintetizados pela mesma metodologia. Para isto, foi pesada uma massa do ligante em questão, o qual foi adicionado em um volume de 20 mL de etanol e mantido em agitação e aquecimento até completa dissolução. Posteriormente foi adicionado NaOH em relação estequiométrica de 1:1 em relação o número de moles de ligante para a sua desprotonação. Por fim, foi adicionado à solução do cloreto de lantanídeo em uma proporção de 1 mol de íon lantanídeo para 3 moles do ligante. Após isso, houve a formação do complexo o qual foi observada pelo aparecimento de um fino precipitado branco. As quantidades de massa de todos os reagentes utilizados nas sínteses podem ser observadas na tabela abaixo. Após algumas análises constatou-se que os complexos formados apresentavam a estequiometria 4 ligantes para 1 íon lantanídeo. As quantidades de reagentes e o rendimento de ambos os complexos estão contidos na tabela 14.

**Análise elementar: Na[Eu(Fmpc)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]·3H<sub>2</sub>O cal/enc (%): C: 39,98/39,19; N: 8,48/9,05; H: 2,90/2,81; Na[Gd(Fmpc)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]·4H<sub>2</sub>O cal/enc (%): C: 39,82/39,13; N: 8,44/8,41; H: 2,89/2,77**

**MALDI TOF – Na[Eu(Fmpc)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>+</sup> m/z: 1267,053, (MM: 1267,7 g/mol); Na[Gd(Fmpc)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> m/z: 1255,020, (MM: 1255,1 g/mol).**

Tabela 14: Relação das quantidades de reagentes utilizadas na síntese dos complexos monocentrados.

| Complexo   | Ligante<br>(mmol) | NaOH<br>(mmol) | Volume de LnCl <sub>3</sub><br>(mL) | LnCl <sub>3</sub><br>(mmol) | Rendimento (%) |
|--|-------------------|----------------|-------------------------------------|-----------------------------|----------------|
| Na[Eu(Fmpc) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] | 0,60 mmol         | 0,64 mmol      | 6,28                                | 0,19                        | 82,6           |
| Na[Eu(Fmpc) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] | 0,53 mmol         | 0,57 mmol      | 3,65                                | 0,19                        | 79,8           |

**[(Fmpc)<sub>2</sub>Eu(μ-Fmpc)Ir(ppz)<sub>2</sub>]:** Para a síntese foi dissolvida em diclorometano a massa de 0,0496 g (0,048 mmol) do dímero precursor de irídio [(ppz)<sub>2</sub>Ir(μ-Fmpc)<sub>2</sub>Ir(ppz)<sub>2</sub>] e 0,0121 g (0,052 mmol) de Ag<sub>2</sub>O, o balão reacional foi envolto por papel alumínio para manter a solução sob o abrigo da luz, posteriormente foi colocado em banho de óleo e mantido em agitação e aquecimento brando por 10 minutos. Por fim, foi adicionado a massa de 0,0354 g (0,027 mmol) do complexo Na[Eu(Fmpc)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>], o balão foi colocado em refluxo e agitação durante 24 horas sob o abrigo da luz. Após o período, o sistema foi desmontado, a solução foi filtrada para retirar o Ag<sub>2</sub>O colocado para ajudar no processo de ciclometalação. Posteriormente o solvente foi evaporado quase que totalmente e o produto foi precipitado adicionando-se hexano. O pó de coloração acinzentado foi separado por centrifugação e lavado diversas vezes com hexano até o sobrenadante ficar incolor, e então foi posto para secar em dessecador. Rendimento de 31,7 %.

### 7.3 Resultados e discussões:

#### 7.3.1 Caracterização do Ligante Fmpc:

##### 7.3.1.1 Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho

A formação do ligante Fmpc pode ser comprovada pelo deslocamento da ligação carbonílica, C=O, de  $1736\text{ cm}^{-1}$  no éster (anexo A3.5) para  $1707\text{ cm}^{-1}$  no ácido carboxílico, outra banda característica de ácidos carboxílicos e que aparece no ligante obtido e não está presente no éster e refere-se à uma somatória das vibrações de estiramento da ligação C-O e de deformação fora do plano da ligação O-H em  $1414\text{ cm}^{-1}$ , e por fim, a banda de média intensidade em  $914\text{ cm}^{-1}$  sugere a formação de dímeros através de ligações de hidrogênio,  $\text{OH}\cdots\text{H}$ , característica de ácidos carboxílicos<sup>3</sup>. O espectro vibracional obtido para o ligante Fmpc sintetizado pode ser visualizada na figura 77.

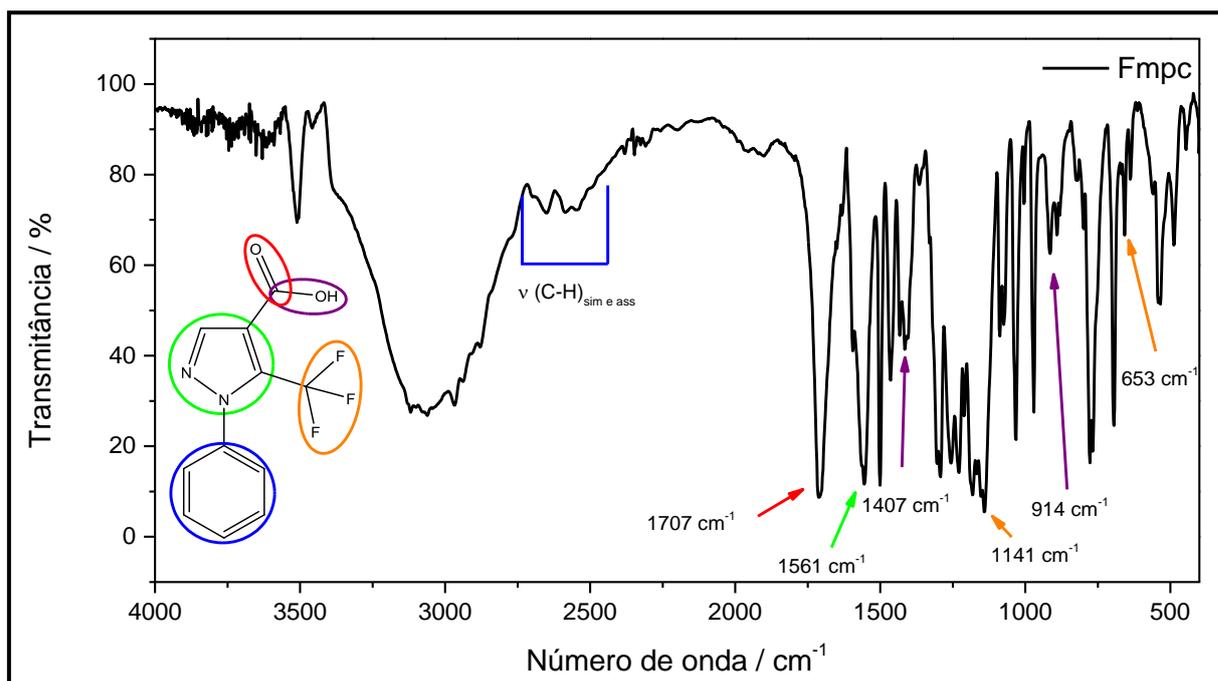


Figura 77: Espectro vibracional na região do IV do ligante Fmpc.

##### 7.3.1.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética nuclear de Hidrogênio ( $^1\text{H}$ -RMN)

A formação do ligante Fmpc também foi comprovada através de análise por RMN- $^1\text{H}$ . Todos os hidrogênios da molécula foram identificados como pode ser visualizado

na figura 78, com exceção do hidrogênio do ácido carboxílico que apareceria em regiões de deslocamento químico muito altos. O hidrogênio 1, do anel piról foi identificado em 8,05 ppm na forma de singlete apresentando o maior deslocamento químico, e na região dos aromáticos foram identificados os demais hidrogênio, de 2 à 6<sup>4,5</sup>. O espectro de RMN-<sup>1</sup>H mostrou que o ligante obtido apresenta grande quantidade de contaminante, porém, não foi possível identificar qual o contaminante, já que todos os sinais não batem nem com o do éster precursor e nem dos solventes utilizados na síntese da molécula. O contaminante também foi detectado por análise elementar, o qual foi encontrado 3,59% de enxofre, elemento que não está presente na estrutura do ácido carboxílico sintetizado. Ainda que apresente grande quantidade de contaminante, este não foi detectável nas análises realizadas para os complexos sintetizados com o Fmpc como ligante, sendo provavelmente eliminado nas etapas seguintes de síntese e purificação.

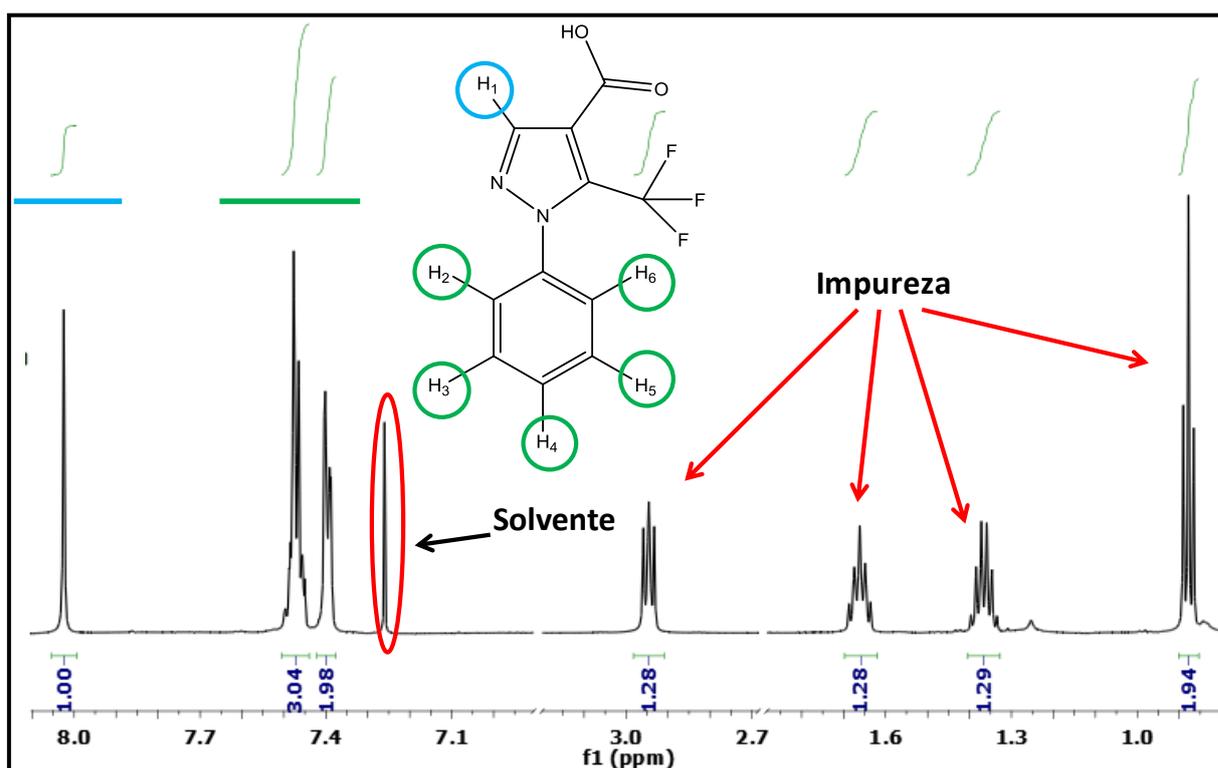


Figura 78: RMN-<sup>1</sup>H do ligante Fmpc.

### 7.3.1.3 Análise por MALDI TOF

Através da análise por MALDI TOF foi possível encontrar o pico do íon molecular para o ligante sintetizado, que foi detectado com a adição do íon sódio,  $[\text{Fmpc} + \text{Na}^+]^+$  que apresenta relação  $m/z$  em 279 e condiz com a massa molecular do ligante Fmpc na forma de sal com valor em  $278,17 \text{ g mol}^{-1}$ , reforçando que a molécula de interesse foi formada. O ligante Fmpc também detectado na forma protonada,  $[\text{Fmpc}]^+$ , com razão  $m/z$  igual à 257, representando a massa molecular de  $256,16 \text{ g mol}^{-1}$ .

O espectro de massas obtido por análise MALDI TOF pode ser visualizado na figura 79, onde encontram-se as estruturas mencionadas e a ampliação do pico referente ao ligante na forma ácida.

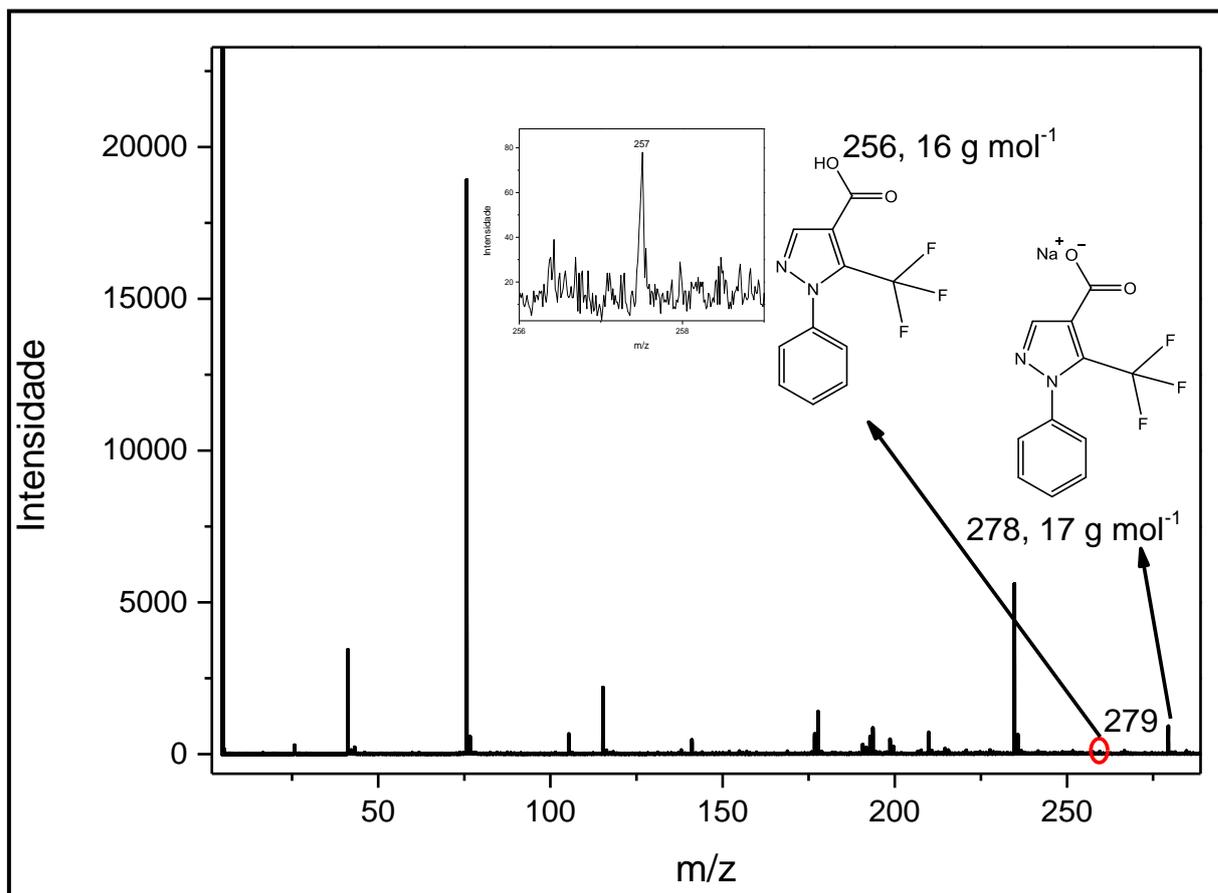


Figura 79: Espectro de massas obtido por análise MALDI TOF do ligante Fmpc.

## 7.3.2 Caracterização dos complexos monocentrados de lantanídeos $\text{Na}[\text{Ln}(\text{Fmpc})_3(\text{H}_2\text{O})_x]$ :

### 7.3.2.1 Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho

Os complexos sintetizados foram caracterizados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho, figura 80, no qual foi comprovado a coordenação do ligante através do grupo ácido, tal afirmação é feita devido à mudança do modo vibracional de estiramento da ligação C=O do grupo ácido em  $1707\text{ cm}^{-1}$  no ligante livre para os estiramentos simétrico e assimétrico do grupo carboxilato quando coordenado. O estiramento assimétrico do grupo  $\text{COO}^-$  encontra-se somado ao estiramento da ligação C=N do anel pirazol, sendo possível a visualização de dois ombros na banda, o primeiro de maior intensidade em  $1568$  e  $1566\text{ cm}^{-1}$  nos complexos de gadolínio e európio, respectivamente, referente ao estiramento assimétrico do grupo  $\text{COO}^-$  e o segundo de maior intensidade no ligante livre e que não sofre alteração nos complexos sintetizados em  $1555\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento da ligação  $\text{C}=\text{N}^3$ .

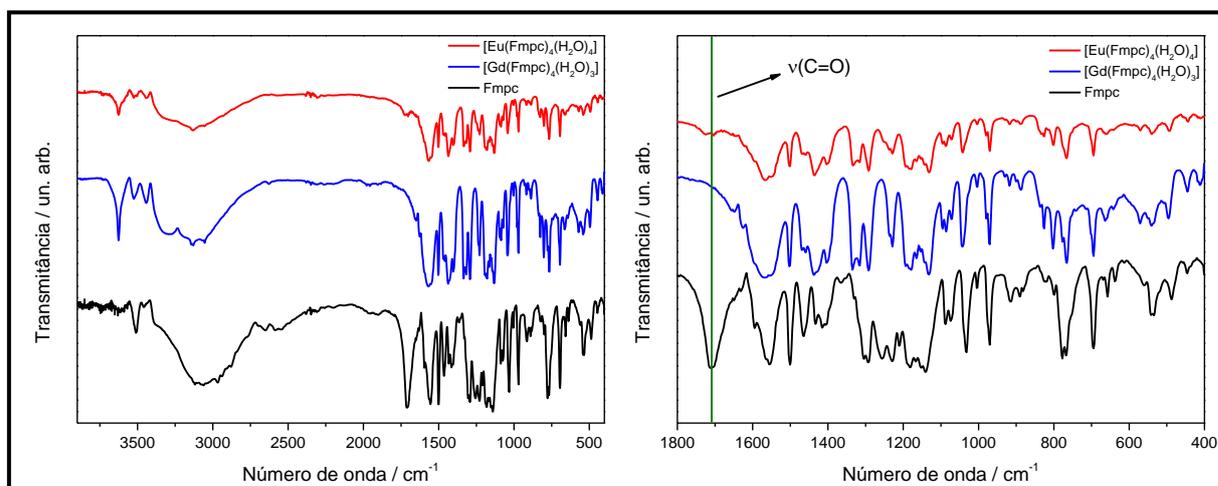


Figura 80: Espectros no IV para o ligante livre Fmpc (preto),  $\text{Na}[\text{Gd}(\text{Fmpc})_4(\text{H}_2\text{O})_3]$  (azul) e  $\text{Na}[\text{Eu}(\text{Fmpc})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$  (vermelho).

### 7.3.2.2 Espectroscopia de absorção eletrônica na região do ultravioleta-visível (UV-vis)

Os complexos monocentrados de lantanídeos foram caracterizados por espectroscopia de absorção eletrônica no ultravioleta-visível, Figura 81. Quando os espectros obtidos para os complexos foram comparados com o do ligante Fmpc livre, foi possível

observar modificação na razão de intensidade das duas bandas observadas no espectro do ligante.

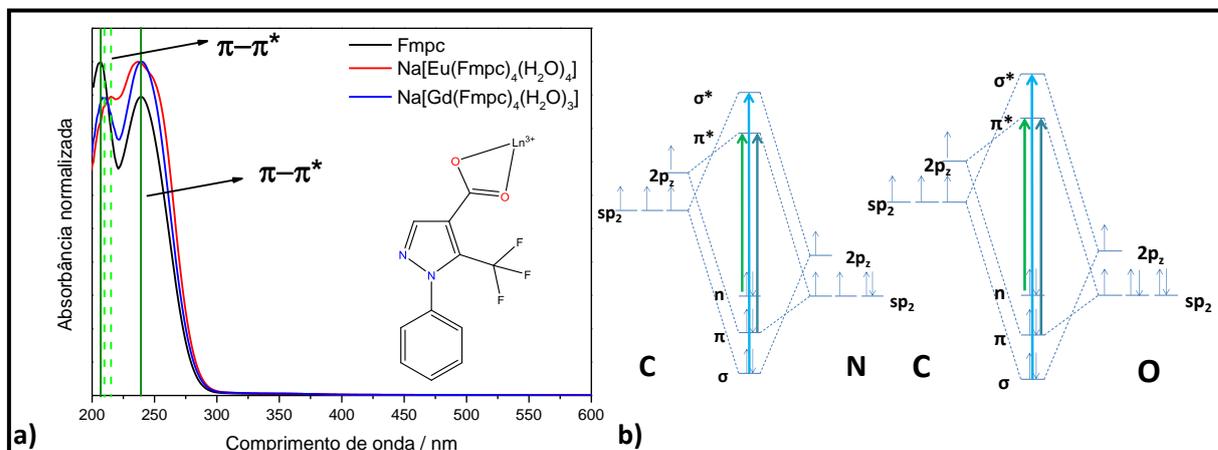


Figura 81: (a) Espectros de absorção eletrônica no UV-Vis dos complexos monocentros de Eu(III) e Gd(III) e do ligante livre Fmpc, (b) esquema representando os orbitais de fronteira de uma ligação C=N e C=O.

O espectro do ligante livre mostra duas bandas de absorção, a primeira com máximo em 207 nm sendo a de maior intensidade e a segunda em 238 nm. Por análise dos orbitais moleculares formados para cada ligação separadamente, figura 81, é possível concluir que a banda em menor comprimento de onda tem maior participação das ligações C=O do grupo carboxilato, pois, como as energias dos orbitais moleculares formados estão diretamente relacionadas com as energias dos orbitais atômicos, e o átomo de oxigênio por ser mais eletronegativo está situado em menor valor de energia, resulta em um maior distanciamento entre os orbitais ligantes e antiligantes formados, desta forma, a transição eletrônica deve aparecer em menor comprimento de onda que as transições com maior participação dos átomos da ligação C=N do anel pirazol, como pode ser observado no esquema da Figura 81.

Através da comparação com os espectros do complexo é possível afirmar que a complexação ocorreu através do grupo carboxílico, como mostrado na figura 81 na estrutura apresentada no espectro de absorção, uma vez que a banda de menor energia mostrou deslocamento para maior comprimento de onda, passando para 210 nm no complexo de gadolínio e 214 nm no complexo de európio, e que resultou em menor intensidade de absorção quando comparada a banda em 238 nm presente tanto no ligante livre quando nos complexos e que não apresentou deslocamento.

### 7.3.2.3 Análise por MALDI TOF

Ambos os complexos monocentrados sintetizados com o ligante Fmpc, tiveram suas massas confirmadas por análise por MALDI TOF. Para o complexo de Eu(III), foi encontrado o pico molecular máximo em 1267 m/z, onde o padrão de isótopos referentes a átomos metálicos pesados é evidenciado pelo perfil de escada até o máximo em 1267 seguido do mesmo perfil, porém decrescente até 1270 m/z. Tal valor encontrado refere-se a fórmula molecular  $\text{Na}[\text{Eu}(\text{Fmpc})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$  que apresenta massa molecular igual à  $1267,72 \text{ g mol}^{-1}$ .

Para o complexo de Gd(III) também foi encontrado o pico do íon molecular, sendo este com máximo em 1256 e que apresenta o mesmo perfil de escada, começando em 1551, passando pelo máximo em 1256 e decaindo até 1260. O valor encontrado refere-se ao íon molecular  $\text{Na}[\text{Eu}(\text{Fmpc})_4(\text{H}_2\text{O})_3]$  que apresenta massa molecular igual à  $1554,99 \text{ g mol}^{-1}$ .

A diferença no número de moléculas de água coordenada aos íon metálicos diferem nos espectros de massas analisados, porém, através das medidas de análise elementar foi evidenciado que ambos complexos apresentam 7 moléculas de água em sua composição, durante o processo de ionização para detecção dos íons moleculares as moléculas de água menos fortemente ligadas ao íon metálico podem ter sido ionizadas e portanto não foram detectadas no íon molecular do complexo.

Nas figuras 82 e 83 encontram-se os espectros de massas para os complexos de Eu(III) e Gd(III), os quais estão evidenciados em ampliação a detecção do íon molecular e a estrutura referente a massa detectada.

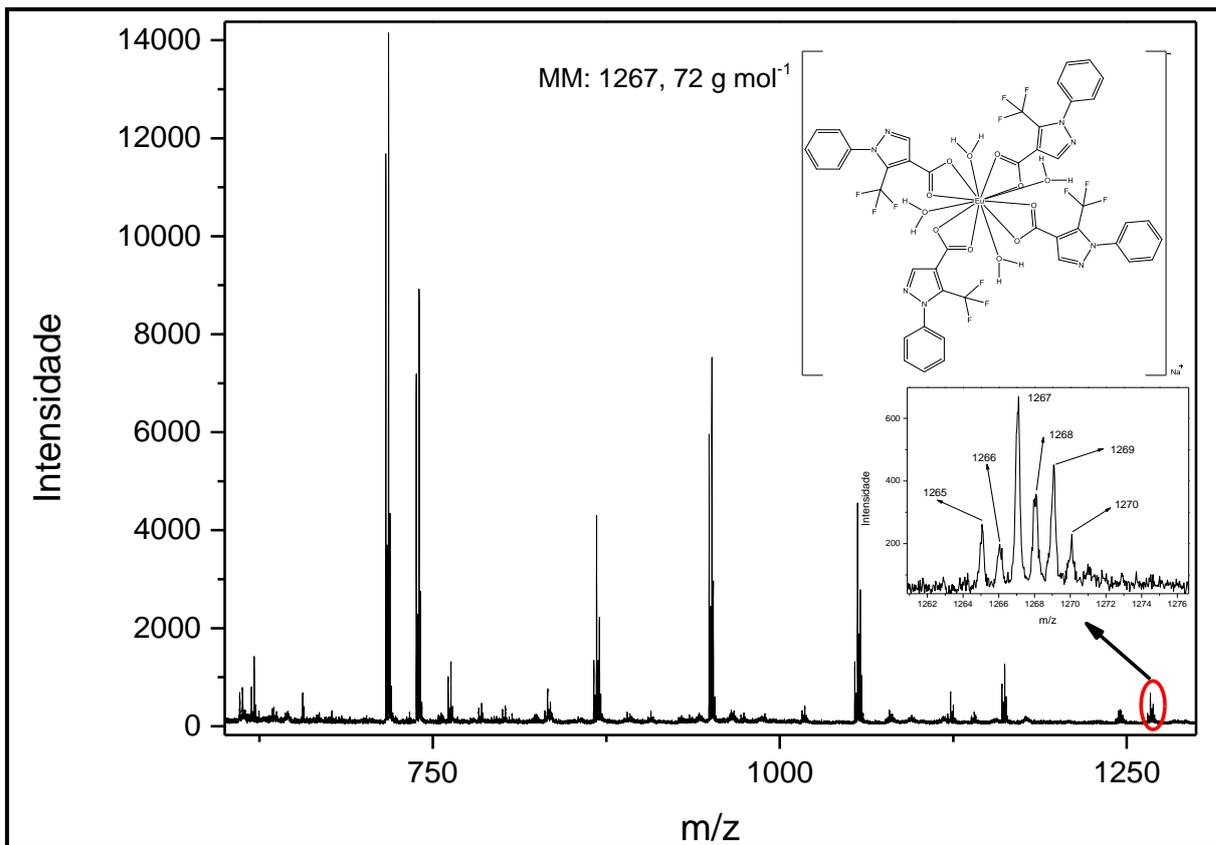


Figura 82: Espectro de massa obtidos por análise MALDI TOF do complexo Na[Eu(Fmpc)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>].

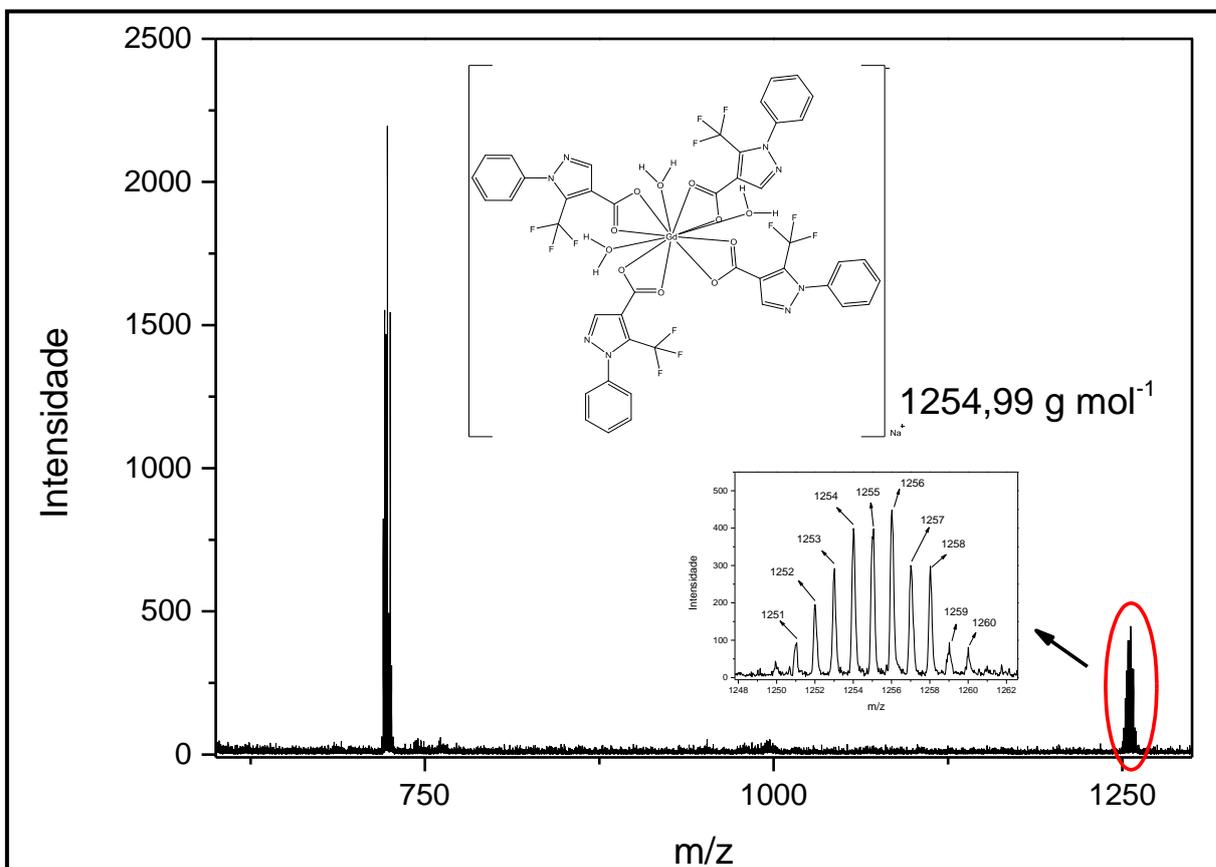


Figura 83: Espectro de massa obtidos por análise MALDI TOF do complexo Na[Gd(Fmpc)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>].

### 7.3.2.4 Estudo Teórico e fotofísico

A energia do estado tripleto do ligante Fmpc foi determinada através do complexo de gadolínio em solução de acetonitrila, figura 84. b), sendo estimada em  $24154 \text{ cm}^{-1}$ , mostrando ser suficiente para sensibilizar o íon európio (III).<sup>6</sup> Através da comparação do espectro de emissão do complexo de gadolínio obtido na forma de pó e em solução, figura 84.a é possível observar que em solução de acetonitrila há uma estabilização da banda de emissão, o que torna a energia do estado tripleto do ligante menor, desta forma, vale ressaltar que a energia do ligante no pó deve ser maior que  $24154 \text{ cm}^{-1}$ . Este deslocamento pode ser explicado igualmente aos deslocamentos observados em complexos de metais de transição, onde a banda de emissão é predominantemente MLCT<sup>7</sup> e apresenta acentuado deslocamento para o azul, maior energia, devido o enrijecimento do sistema, devido à incapacidade de estabilização de estados excitados que apresentem grande mudança de dipolo no instante do processo de transição eletrônica.

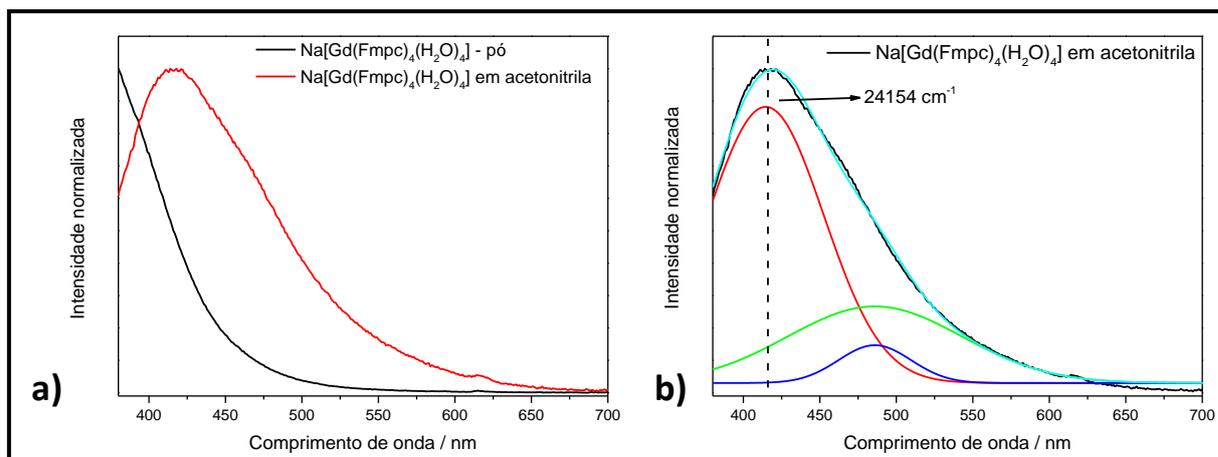


Figura 84: a) Comparação entre os espectros de emissão do complexo  $\text{Na}[\text{Gd}(\text{Fmpc})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$  medidos no pó e em solução de acetonitrila; b) Deconvolução do espectro de emissão do complexo de gadolínio obtido em solução para determinação da energia do estado tripleto do ligante.

Através da energia encontrada é possível concluir que o ligante é altamente capacitado a sensibilizar o íon  $\text{Eu}(\text{III})$ , o qual foi comprovado através da medida de fotoluminescência do complexo de európio (III),  $\text{Na}[\text{Eu}(\text{Fmpc})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ , tanto na forma de pó, quanto em solução de acetonitrila, sendo possível a visualização das bandas finas de emissão do íon,  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$  (~579 e 580),  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  (~592, 593),  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  (~616, 617),  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$  (652, 651), e  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$  (~699, 670) no pó e em acetonitrila, respectivamente, e que pode ser

visualizado na figura 85 juntamente com os espectros de excitação<sup>8</sup>. Na medida obtida no pó foi possível observar uma banda de intensidade relativamente alta na região do azul devido à transferência parcial de energia ao  $^5D_0$  do íon európio, sendo este o nível emissor de maior eficiência, menor energia. A banda referente à emissão do ligante aparece com maior percepção no espectro obtido na forma de pó, pois, como relatado anteriormente, a energia do estado tripleto do ligante encontra-se em um maior nível energético, tornando mais fácil a emissão direta do estado tripleto do ligante. No espectro obtido para o complexo em solução de acetonitrila a banda na região do azul também é observável, porém, a redução da energia do tripleto em decorrência da estabilização por dipolo torna mais fácil a transferência para o estado emissor do íon európio, o que pode ser evidenciado através da comparação entre os tempos de vida e eficiência quântica de emissão para ambas as situações em análise.

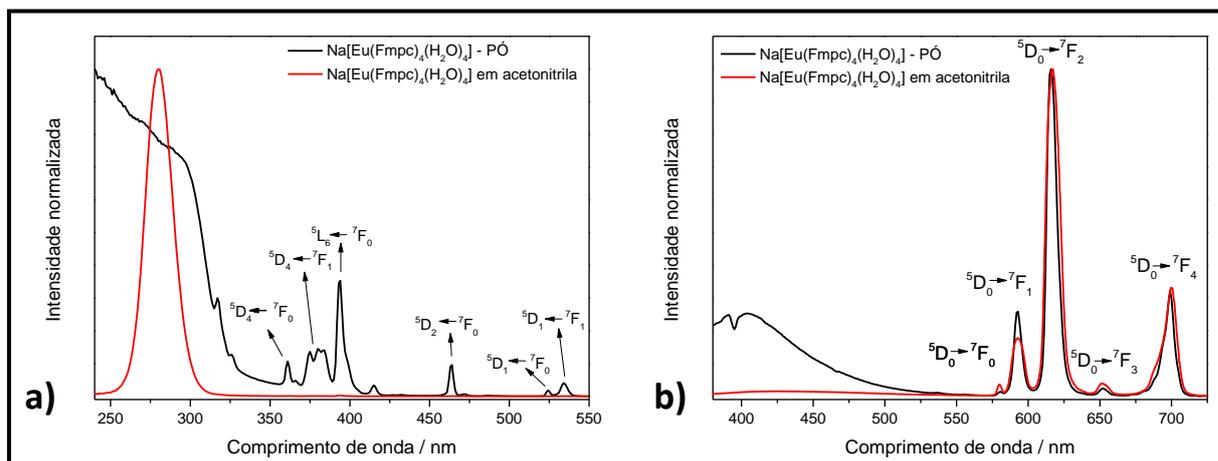


Figura 85: a) Comparação entre os espectros de excitação do complexo  $\text{Na}[\text{Eu}(\text{Fmpc})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$  medidos no pó e em solução de acetonitrila; b) Espectros de emissão do complexo de európio no pó e em solução de acetonitrila.

O complexo de Eu(III) em solução mostrou um tempo de vida de aproximadamente 0,76 ms através de um ajuste monoexponencial. No complexo na forma de pó foram encontrado dois tempos de vida, sendo o primeiro de aproximadamente 0,91 ms e o segundo de 0,35 ms. No sólido as moléculas podem aglomerar-se de formas distintas e regiões diferentes, o que pode causar modificações nas propriedades luminescentes, portanto, neste caso, o simples fato de ser encontrados dois valores diferentes não confirma que há dois sítios de ocupação do íon európio no complexo sintetizado, podendo ser apenas resultado de aglomeração. Para estimar a eficiência quântica de emissão foi necessário realizar um cálculo para obter o tempo de vida médio através da equação 22, o qual conta com a porcentagem de participação dos dois tempos de vida encontrados através do ajuste biexponencial;

$$\tau_m = \frac{\tau_1 \cdot A_1 + \tau_2 \cdot A_2}{A_1 + A_2} \quad (\text{Equação 22})$$

onde,  $\tau_m$  é o tempo de vida médio,  $\tau_1$  e  $\tau_2$  os tempos de vida 1 e 2, respectivamente, e  $A_1$  e  $A_2$ , são os fatores pré-exponenciais e indicam a participação de cada tempo de vida obtida através do ajuste biexponencial. Pelo cálculo foi obtido um tempo de vida de aproximadamente 0,39 ms para o complexo na forma de pó. As curvas de decaimento exponencial do complexo medido no pó e em solução podem ser visualizadas na figura 86 e 87.

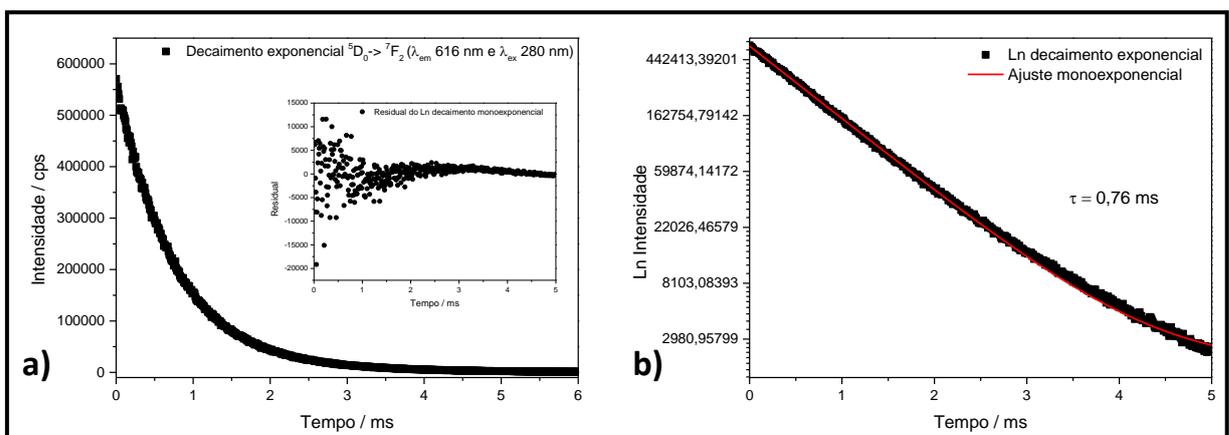


Figura 86: a) Decaimento exponencial da emissão do complexo  $\text{Na}[\text{Eu}(\text{Fmpc})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$  medido em solução de acetonitrila e residual do ajuste monoexponencial do Ln do decaimento; b) Linearização da curva de decaimento exponencial e ajuste monoexponencial.

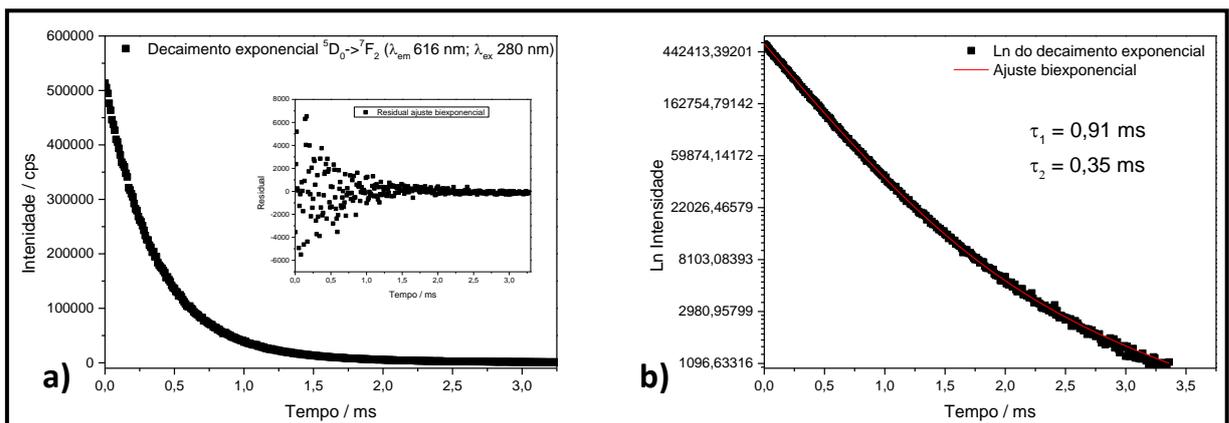


Figura 87: a) Decaimento exponencial da emissão do complexo  $\text{Na}[\text{Eu}(\text{Fmpc})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$  medido no pó e residual do ajuste biexponencial do Ln do decaimento; b) Linearização da curva de decaimento exponencial e ajuste biexponencial.

Através dos tempos de vida obtidos e do espectro de emissão em ambas as situações analisadas, foi possível encontrar a eficiência quântica de emissão, sendo de 40,1 % quando em solução de acetonitrila e 16,0 % quando medido no pó. A diminuição da eficiência quântica observada no pó é consequência da menor sensibilização devido ao maior nível energético do estado tripleto do ligante e também por supressão por concentração quando na forma de pó. Na tabela 15 pode ser visualizado um resumo dos dados já mencionado acima, tempo de vida e eficiência quântica de emissão, como também os parâmetros de Judd-Ofelt ( $\Omega_2$  e  $\Omega_4$ ) e as taxas de decaimento radiativo e não-radiativo para o complexo no pó e em solução.

Tabela 15: Dados de tempo de vida, taxa de decaimento radiativo ( $A_{\text{rad}}$ ) e não-radiativo ( $A_{\text{nrad}}$ ), parâmetros de Judd-Ofelt ( $\Omega_2$  e  $\Omega_4$ ), e eficiência quântica de emissão obtida para o complexo  $\text{Na}[\text{Eu}(\text{Fmpc})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$  na forma de pó e em solução de acetonitrila.

| $\text{Na}[\text{Eu}(\text{Fmpc})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ | Tempo de vida | $A_{\text{rad}} (\text{s}^{-1})$ | $A_{\text{nrad}} (\text{s}^{-1})$ | $\Omega_2 (10^{-20} \text{ cm}^2)$ | $\Omega_4 (10^{-20} \text{ cm}^2)$ | Ef. quântica ( $\eta$ ) |
|---|---------------|----------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|-------------------------|
| <b>Solução</b>  | 0,76 ms       | 538,02                           | 787,76                            | 11,16                              | 8,89                               | 40,1%                   |
| <b>Pó</b>   | 0,39 ms       | 410,10                           | 2154,01                           | 8,51                               | 6,74                               | 16,0%                   |

Através dos parâmetros de Judd-Ofelt contidos na tabela 15, podemos retirar informações acerca da simetria e covalência local ao qual o íon  $\text{Eu}(\text{III})$  está inserido em ambos os casos. Comparando os valores de  $\Omega_2$  é possível concluir que o complexo apresenta maior distorção quando em solução, isso pode ser consequência da interação com o solvente para estabilização da molécula que resulta por destorcer a forma como os ligantes estão coordenados ao redor do íon európio para diminuir a energia, fazendo com que o sítio ao qual o íon európio está inserido se torne mais assimétrico por efeito dinâmico de vibração. Também é percebido que o aumento da assimetria é seguido de um relativo aumento da covalência entre as ligações  $\text{Eu-O}$ , o que é percebido através do  $\Omega_4$ , que está mais relacionado com covalência do que  $\Omega_2$ , e que pode indicar diminuição das distâncias de ligações quando em solução.<sup>9,10</sup>

A combinação das emissões tanto do íon quando do ligante resultaram na coloração rosa, o qual pode ser visto na figura 88, sob irradiação de luz UV.

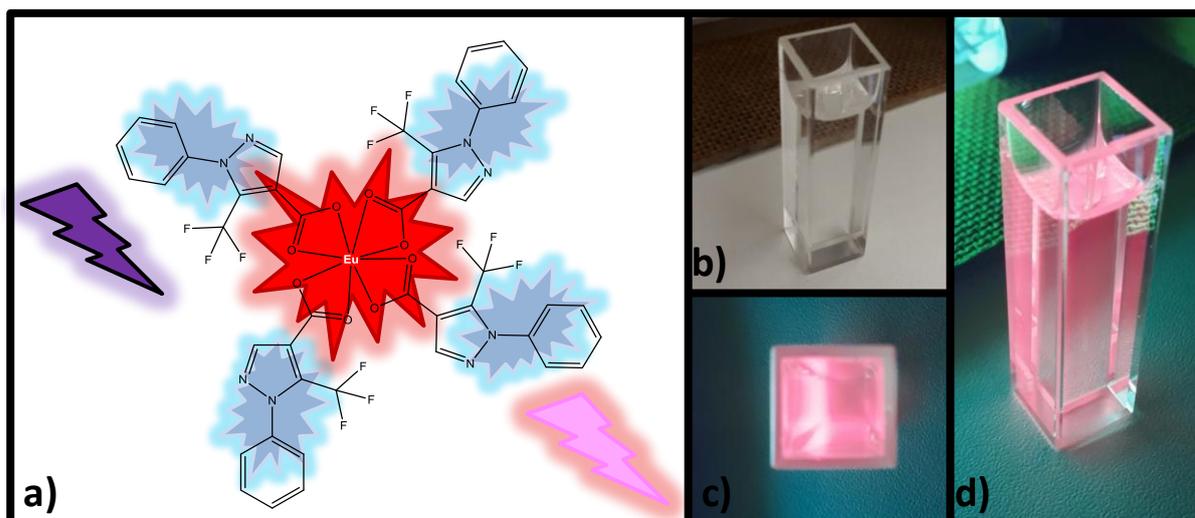


Figura 88: a) Estrutura do complexo  $\text{Na}[\text{Eu}(\text{Fmpc})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ , as moléculas de água foram omitidas; b) complexo em acetonitrila com concentração de  $1,35 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  sob luz branca; c) e d) complexo sob luz UV ( $\sim 350 \text{ nm}$ ).

Utilizando os dados obtidos através da análise fotoluminescente e os resultados prévios de caracterização estrutural, como FTIR, UV-vis, MALDI TOF e análise elementar foi possível supor a possível estrutura do complexo  $\text{Na}[\text{Eu}(\text{Fmpc})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ . Foi simulada a estrutura que obedecesse as caracterizações e realizado a otimização da geometria no software LUMPAC<sup>11</sup>, a estrutura mostrou grande proximidade com os dados fotofísicos experimentais com os teóricos, como pode ser visualizado na tabela 16. Na figura 89, encontra-se a estrutura otimizada para o complexo, assim como as coordenadas esféricas dos átomos ao redor do íon európio (III).

Tabela 16: Parâmetros de Intensidade  $\Omega_2$  e  $\Omega_4$ , taxa de decaimento radiativo ( $A_{\text{rad}}$ ), taxa de decaimento não-radiativo ( $A_{\text{nrad}}$ ), eficiência quântica ( $\eta$ ) e energia do estado tripleto obtido para os complexos com ligante Fmpc teórico e experimental.

|  | $\Omega_2$<br>/ $10^{-20} \text{ cm}^2$ | $\Omega_4$<br>/ $10^{-20} \text{ cm}^2$ | $A_{\text{rad}}$<br>/ $\text{s}^{-1}$ | $A_{\text{nrad}}$<br>/ $\text{s}^{-1}$ | $\eta$<br>/ % | Tripleto<br>/ $\text{cm}^{-1}$ |
|--|---|---|---------------------------------------|--|---------------|--------------------------------|
| <b><math>[\text{Eu}(\text{Fmpc})_4(\text{H}_2\text{O})_4]^-</math></b> |   |   |                                       |  |               |                                |
| <b>Experimental</b>  | 8,51                                    | 6,74                                    | 410,10                                | 2154,01                                | 16,0          | -                              |
| <b>Teórico</b>   | 8,52                                    | 6,74                                    | 407,28                                | 2156,78                                | 15,9          | 19939                          |

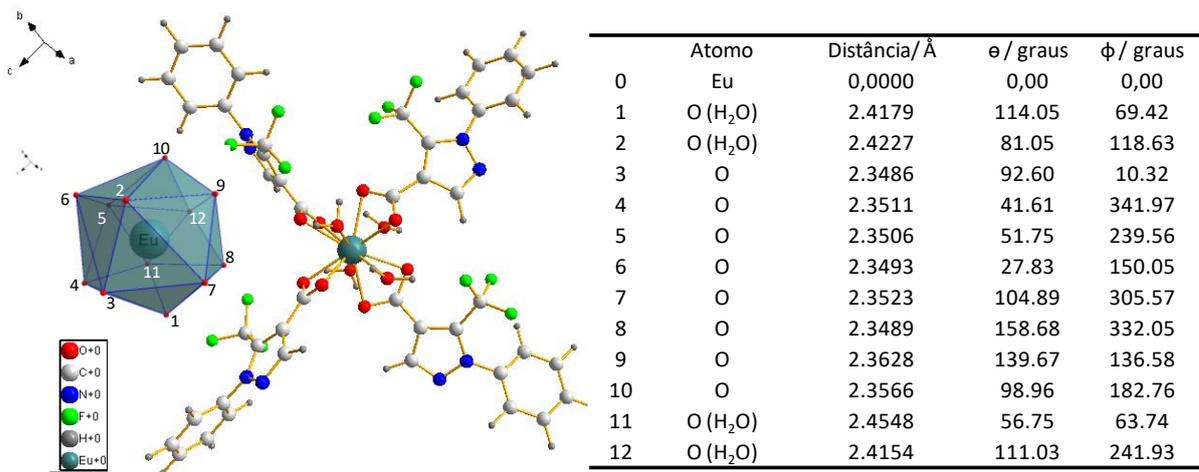


Figura 89: Estrutura otimizada a partir do modelo sparkle/AM1 e distâncias interatômicas entre os átomos ligantes e o íon európio para o complexo, Na[Eu(Fmpc)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>].

Através do estudo teórico foi possível construir um diagrama de transferência de energia do ligante para o íon európio (III), onde mesmo apresentando uma grande divergência entre os valores de energia do estado tripleto obtidos pelo método experimental, através do complexo de gadolínio em solução de acetonitrila, e entre o do cálculo semiempírico, ambos mostram eficiências quânticas de emissão próximas, uma vez que nos cálculos semiempírico há uma grande retrotransferência do nível  $^5D_1 \rightarrow T$  ( $4,68 \times 10^1 \text{ s}^{-1}$ ), mostrando que há emissão também do nível tripleto do ligante diminuindo a eficiência quântica de emissão do íon Eu(III) devido a menor população do nível  $^5D_0$ . As demais taxas de transferências e retrotransferências encontram-se na tabela 17, e o diagrama de energia construído através dos valores calculados na figura 90.

Tabela 17: Taxa de transferência e retrotransferência de energia para os processos intramoleculares envolvendo os estados singlete, tripleto do ligante e os estados  $^5D_J$  ( $J = 0, 1$  e  $4$ ) do íon európio (III).

| Transição   | Taxa de transferência de energia / $\text{s}^{-1}$ | Transição               | Taxa de retrotransferência de energia / $\text{s}^{-1}$ |
|---|--|-------------------------|---|
| <b>Na[Eu(Fmpc)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]</b> |  |                         |   |
| $S_1 \rightarrow ^5D_4$                                     | $1,74 \times 10^{00}$                              | $^5D_4 \rightarrow S_1$ | $3,51 \times 10^{-22}$                                  |
| $T \rightarrow ^5D_1$                                       | $3,71 \times 10^3$                                 | $^5D_1 \rightarrow T$   | $4,68 \times 10^1$                                      |
| $T \rightarrow ^5D_0$                                       | $4,76 \times 10^3$                                 | $^5D_0 \rightarrow T$   | $1,46 \times 10^{-2}$                                   |

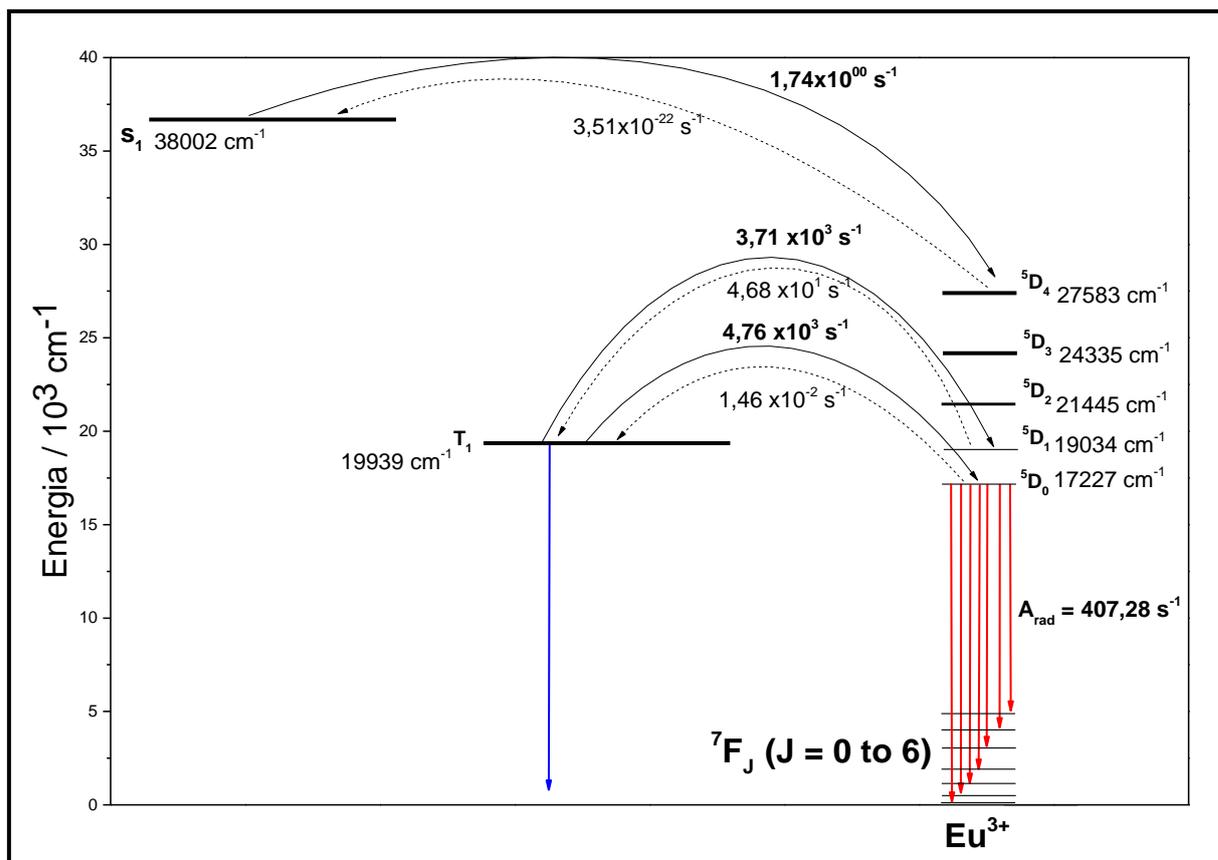


Figura 90: Diagrama de energia obtido para o complexo  $\text{Na}[\text{Eu}(\text{Fmpc})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$  utilizando o modelo sparkle/AM1.

### 7.3.3 Caracterização do complexo heterobimetálico $[\text{Eu}((\mu\text{-Fmpc})\text{Ir}(\text{ppz})_2)_3]$ :

#### 7.3.3.1 Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho

Os espectros vibracionais na região do infravermelho mostraram a formação do complexo heterobimetálico de európio (III) e irídio (III), onde consta os modos vibracionais de ambos os precursores. A principal modificação observada é o desaparecimento do ombro em  $1555 \text{ cm}^{-1}$  na banda com máximo em  $1565 \text{ cm}^{-1}$  do complexo de európio como pode ser visto na figura 91, tal vibração em  $1555 \text{ cm}^{-1}$  refere-se ao estiramento da ligação  $\text{C}=\text{N}$  do anel pirazol no ligante Fmpc, sendo esta modificação indicativa da complexação do íon irídio (III) ao sítio ciclometalante do ligante Fmpc.

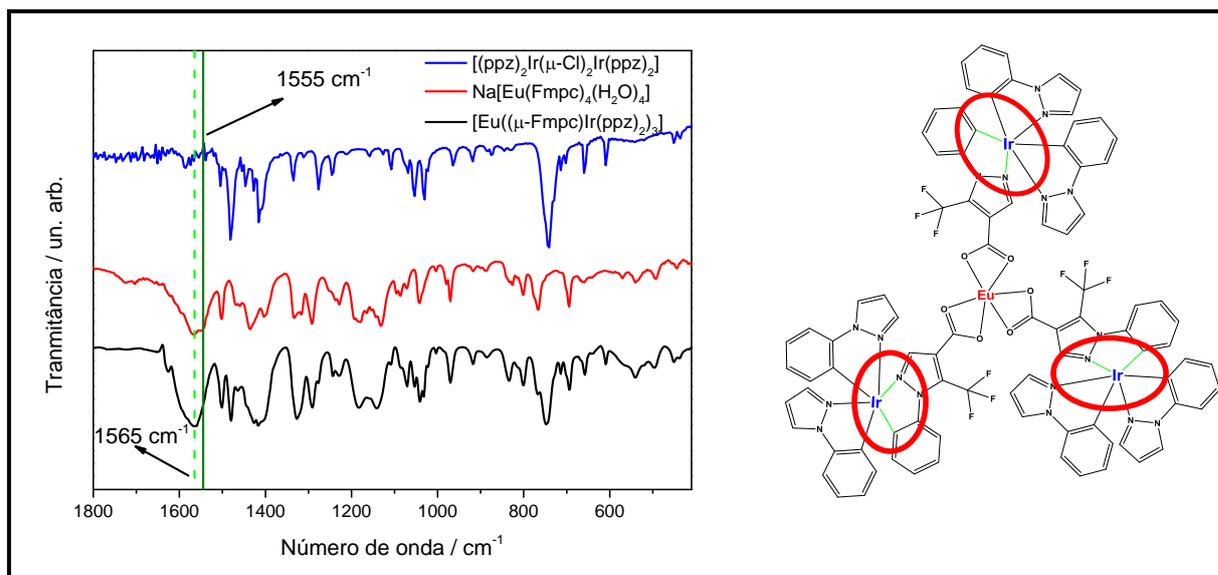


Figura 91: a) Comparação entre os espectros no IV dos complexos  $[(ppz)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(ppz)_2]$ ,  $Na[Eu(Fmpc)_4(H_2O)_4]$   $[Eu((\mu-Fmpc)Ir(ppz)_2)_3]$ ; b) Proposta da estrutura do complexo heterobimetálico obtido.

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

O complexo heterobimetálico sintetizado mostrou grandes deslocamentos nas bandas de absorção de maiores intensidades no espectro de absorção eletrônica no ultravioleta-visível, indicando interação dos íons európio (III) e irídio (III) em ambientes diferentes dos que estavam nos complexos precursores. No complexo heterobimetálico é possível observar deslocamentos das bandas na região de 240 nm à 320 nm dos ligantes ácidos carboxílicos do complexo monocentrado de európio quanto da banda de maior intensidade do dímero de irídio precursor, o que indica a coordenação do íon irídio (III) ao sítio ciclometante. Na região de maior energia e maior absorção localizam-se as bandas referentes às transições  $^1LC (\pi-\pi^*)$  tanto de origem dos ligantes C<sup>N</sup> do complexo monocentrado quanto dos ligantes C<sup>N</sup> provenientes do dímero precursor. A segunda região, 320 nm à 410 nm, com intensidades um pouco menores das bandas, referem-se às transições do tipo transferência de carga metal-ligante singlete ( $^1MLCT [d\pi(Ir) \rightarrow \pi^*C^N]$ ) e transferência de carga ligante-ligante também singlete ( $^1LLCT [\pi C^N \rightarrow \pi^*C^N]$ ), que são comuns em complexos de irídio (III). Por último a região de menor intensidade, acima de 410 nm, encontram-se as transições proibidas do tipo tripleto sendo  $^3LC$ ,  $^3LLCT$  e  $^3MLCT$ .

Na figura 92.a encontra-se a comparação entre os espectros de absorção eletrônica obtidos para os complexos e na figura 92.b é apresentado o espectro em relação à absorvidade molar do complexo heterobimetálico.

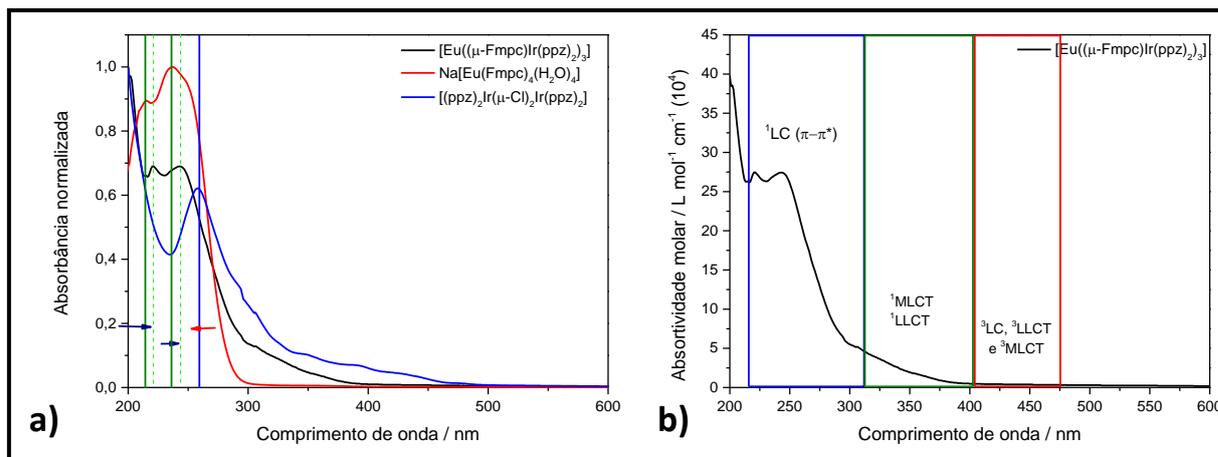


Figura 92: a) Comparação entre os espectros no UV dos complexos  $[(ppz)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(ppz)_2]$ ,  $Na[Eu(Fmpc)_4(H_2O)_4]$  e  $[Eu((\mu-Fmpc)Ir(ppz)_2)_3]$ ; b) Espectro no UV do complexo  $[Eu((\mu-Fmpc)Ir(ppz)_2)_3]$ , plotado sob absorvância molar ( $L\ mol^{-1}\ cm^{-1}$ ) com concentração de  $2,33 \times 10^{-6}\ mol\ L^{-1}$ .

### 7.3.3.3 Espectroscopia de Fotoluminescência

O complexo heterobimetálico sintetizado mostrou intensa luminescência na região do vermelho, característica da emissão das bandas estreitas do íon európio(III).

Após a complexação do íon irídio ao ligante ciclometalante ocorreu uma diminuição na energia do ligante complexado devido ao alto acoplamento spin-orbita do íon irídio(III), como observado para os complexos com ligantes do tipo  $N^{\wedge}N$ . Neste, o ligante que antes apresentava uma banda larga de emissão na região do azul e mostrava transferência de energia parcial para o íon európio(III) passou a transferir a energia absorvida com maior eficiência para o íon európio tanto quando realizado a medida no pó do complexo heterobimetálico quanto em solução de acetonitrila, deslocando a emissão do rosa para o vermelho, devido à supressão do componente azul referente à emissão do ligante. A estrutura do complexo e processo de transferência de energia ligante-európio está ilustrado na figura 93.a e na figura 93.b pode ser visto o complexo sob luz branca e ultravioleta.

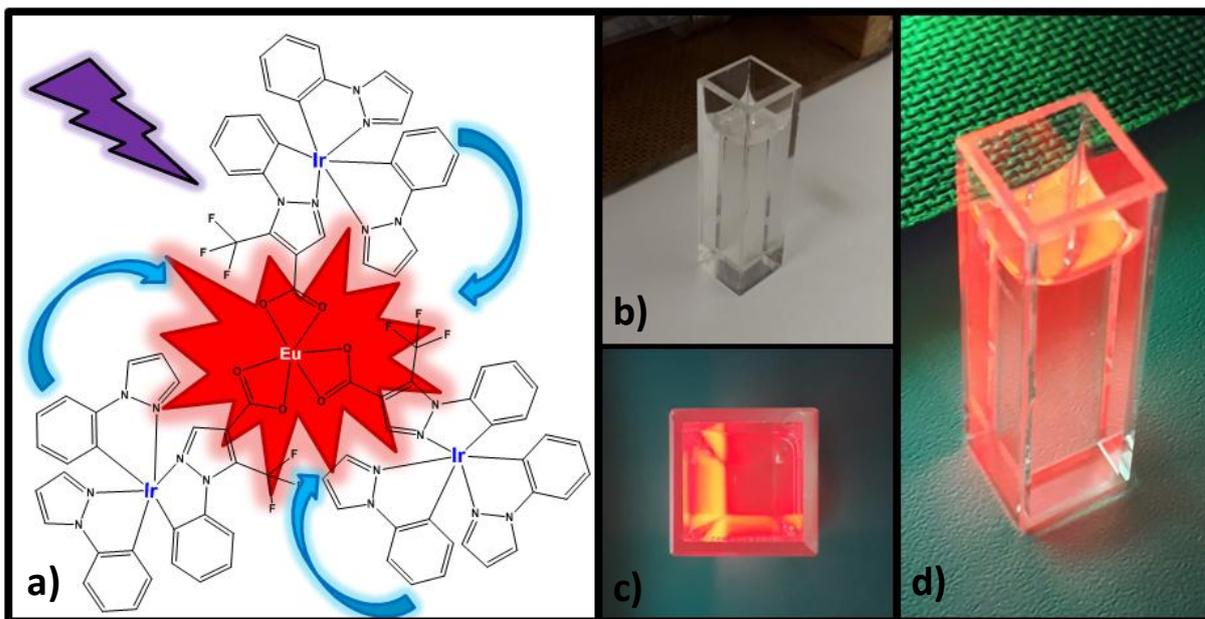


Figura 93: a) Estrutura sugerida para o complexo  $[\text{Eu}((\text{ppz})\text{Ir}(\mu\text{-Fmpc}))_3]$ ; b) complexo em acetonitrila com concentração de  $9,70 \times 10^{-5}$  mol/L sob luz branca; c) e d) complexo sob luz UV ( $\sim 350$  nm).

Os espectros de fotoluminescência do complexo heterobimetálico mostraram apenas as bandas estreitas de emissão do íon európio na região de 570 nm à 720 nm, como,  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$  (ombro em  $\sim 582$ , pico em 580),  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  ( $\sim 594$  e 591),  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  ( $\sim 617$ , 617),  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$  (653, 651), e  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$  ( $\sim 699$ , 700), no pó e em solução de acetonitrila, respectivamente, os espectros podem ser visualizados na figura 94. Na figura 95 encontra-se os espectros de excitação em a) e de emissão em b) para o complexo monocentrado de Eu(III) e do heterobimetálico. Quando comparado os espectros de excitação obtidos no pó do complexo monocentrado,  $\text{Na}[\text{Eu}(\text{Fmpc})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ , e do complexo heterobimetálico é possível observar que há uma diminuição na intensidade das transições intraconfiguracionais do íon Eu(III), assim como o deslocamento da banda de absorção referente aos ligantes orgânicos para menor comprimento de onda. Tal deslocamento também é observado no espectro de excitação quando realizada medida em solução de acetonitrila, passando de 280 nm no complexo  $\text{Na}[\text{Eu}(\text{Fmpc})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$  para 273 nm no complexo heterobimetálico.

Também, através da figura 95. b, é possível observar o desaparecimento da banda de emissão no azul referente a emissão do ligante Fmpc.

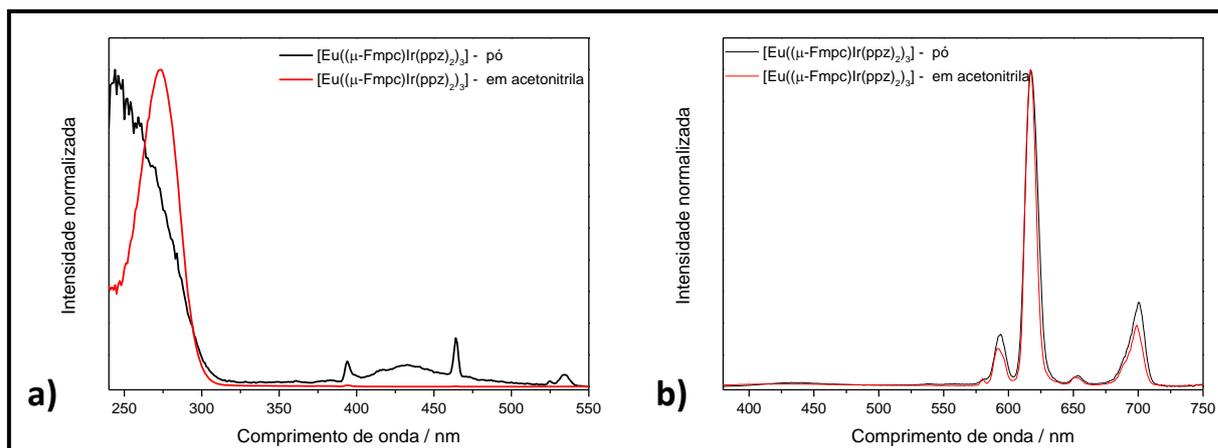


Figura 94: a) Comparação entre os espectros de excitação do complexo  $[\text{Eu}((\mu\text{-Fmpc})\text{Ir}(\text{ppz})_2)_3]$  medidos no pó e em solução de acetonitrila; b) Espectros de emissão do complexo de európio no pó e em solução de acetonitrila.

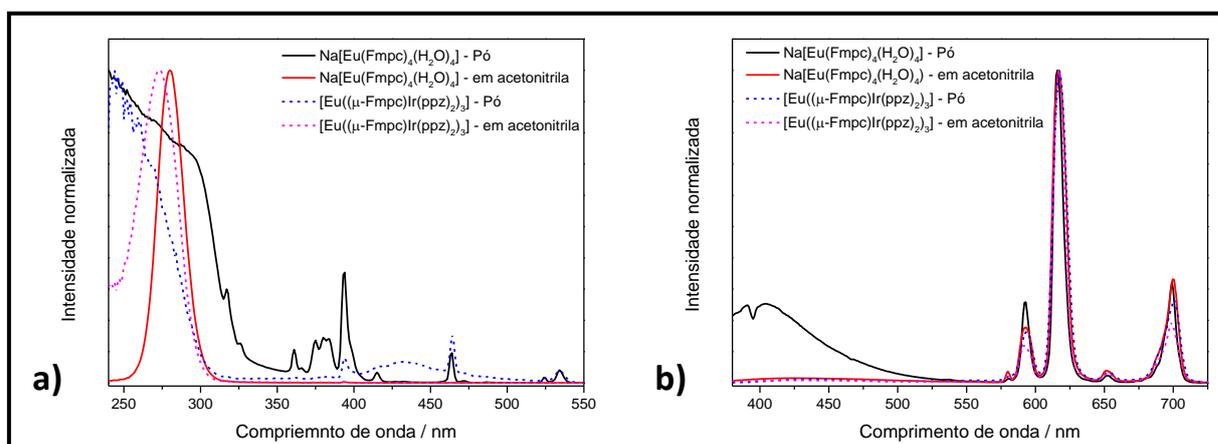


Figura 95: a) Comparação entre os espectros de excitação obtidos no pó e em acetonitrila do complexo monocentrado de európio  $\text{Na}[\text{Eu}(\text{Fmpc})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$  e do complexo heterobimetálico,  $[\text{Eu}((\mu\text{-Fmpc})\text{Ir}(\text{ppz})_2)_3]$ ; b) Comparação entre os espectros de emissão,  $\text{Na}[\text{Eu}(\text{Fmpc})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$  e  $[\text{Eu}((\mu\text{-Fmpc})\text{Ir}(\text{ppz})_2)_3]$ .

O tempo de vida do complexo heterobimetálico foi determinado para o complexo na forma de pó e em solução de acetonitrila, figura 96 e 97, sendo percebido o mesmo comportamento que para o complexo monocentrado de Eu(III). Quando em solução foi obtido apenas um tempo de vida a partir de um ajuste monoexponencial, sendo de 0,81 ms. Para o complexo na forma de pó, foi obtida uma curva de decaimento triexponencial, sendo encontrado três tempos de vida distintos, sendo  $\tau_1$  igual à 0,13 ms,  $\tau_2$  igual à 0,45 ms e  $\tau_3$  de 0,01 ms. Novamente vale ressaltar que os diferentes tempos de vida encontrados podem ser devido à varias formas de aglomeração em que o complexo pode estar acomodado. Porém, para o complexo heterobimetálico os diferentes tempos de vida encontrados podem sugerir que diferentes formas de coordenação do íon irídio ao ligante ciclometalante Fmpc pode ter

ocorrido, ou simplesmente que nem todos os ligante em ponte se coordenaram ao íon irídio, formando desta maneira diferentes produtos, com diferentes razões estequiométricas Eu(III)/Ir(III).

Devido os diferentes tempos de vida encontrados foi utilizada a equação 22 para encontrar o tempo de vida médio e obter a eficiência quântica de emissão do complexo heterobimetálico. Vale ressaltar que o método utilizado aqui para determinar o tempo médio de vida não é o mais correto, uma vez que cada sítio apresenta propriedades luminescentes distintas, sendo assim, o ideal seria determinar o tempo de vida e a eficiência quântica de emissão para cada sítio.

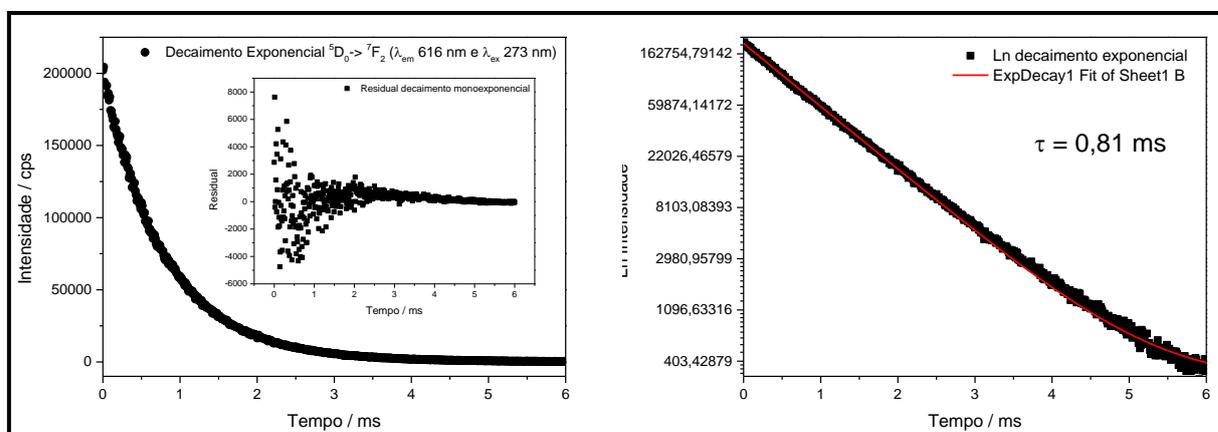


Figura 96: a) Decaimento exponencial da emissão do complexo  $[\text{Eu}((\mu\text{-Fmpc})\text{Ir}(\text{ppz})_2)_3]$  medido em solução de acetonitrila e residual do ajuste monoexponencial do Ln do decaimento; b) Linearização da curva de decaimento exponencial e ajuste monoexponencial.

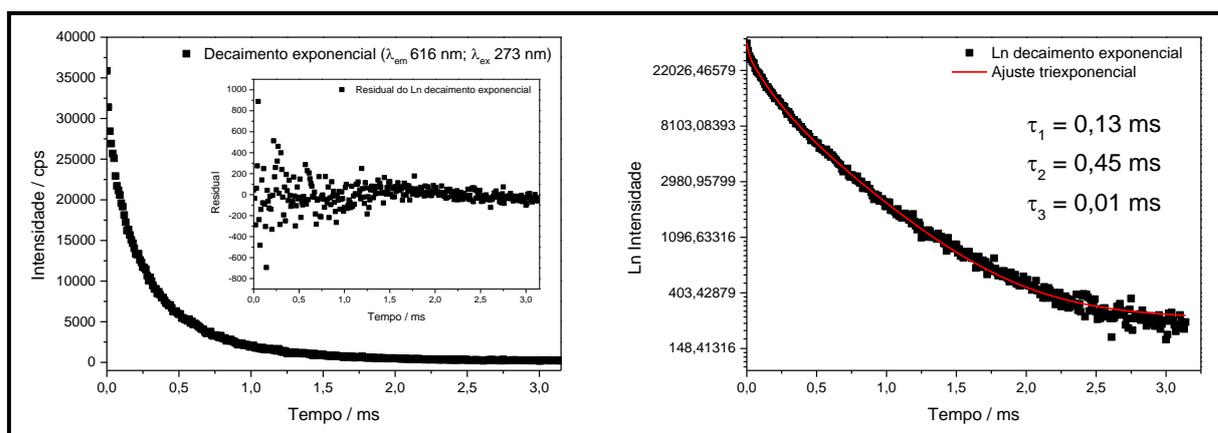


Figura 97: a) Decaimento exponencial da emissão do complexo  $[\text{Eu}((\mu\text{-Fmpc})\text{Ir}(\text{ppz})_2)_3]$  medido no pó e residual do ajuste monoexponencial do Ln do decaimento; b) Linearização da curva de decaimento exponencial e ajuste monoexponencial.

Na tabela 18 encontram-se os dados de tempo de vida, eficiência quântica de emissão, os parâmetros de Judd-Ofelt, taxa de decaimento radiativo e não radiativo para o complexo heterobimetálico obtido no pó e em solução de acetonitrila e também os já mencionados para o complexo monocentrado, Na[Eu(Fmpc)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>], para comparação.

Tabela 18: Tempo de vida ( $\tau$ ), parâmetros de Intensidade  $\Omega_2$  e  $\Omega_4$ , taxa de decaimento radiativo ( $A_{\text{rad}}$ ), taxa de decaimento não-radiativo ( $A_{\text{nrad}}$ ) e eficiência quântica ( $\eta$ ) para os complexos [Eu(( $\mu$ -Fmpc)Ir(ppz)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] e Na[Eu(Fmpc)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>].

|   | Tempo de vida | $A_{\text{rad}} (\text{s}^{-1})$ | $A_{\text{nrad}} (\text{s}^{-1})$ | $\Omega_2 (\text{e}^{-20} \text{cm}^2)$ | $\Omega_4 (\text{e}^{-20} \text{cm}^2)$ | Ef. quântica ( $\eta$ ) |
|---|---------------|----------------------------------|-----------------------------------|---|---|-------------------------|
| <b>[Eu((<math>\mu</math>-Fmpc)Ir(ppz)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]</b> |               |                                  |                                   |   |   |                         |
| <b>Solução</b>  | 0,81 ms       | 648,16                           | 586,41                            | 15,23                                   | 8,75                                    | 52,5%                   |
| <b>Pó</b>   | 0,25 ms       | 569,06                           | 3430,94                           | 12,34                                   | 9,13                                    | 14,2%                   |
| <b>Na[Eu(Fmpc)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]</b>         |               |                                  |                                   |   |   |                         |
| <b>Solução</b>  | 0,76 ms       | 538,02                           | 787,76                            | 11,16                                   | 8,89                                    | 40,1%                   |
| <b>Pó</b>   | 0,39 ms       | 410,10                           | 2154,01                           | 8,51                                    | 6,74                                    | 16,0%                   |

Como pode ser observado na tabela 18, em ambos os complexos há um grande aumento da taxa de decaimento não-radiativo quando realizado no pó, sendo mais evidenciado no complexo heterobimetálico.

Os complexos de Ir(III) são altamente sensíveis ao ambiente de análise, os quais podem ser:

- 1 - autossupressão por agregação molecular<sup>12</sup> (o qual pode ocorrer tanto no sólido quanto em solução, porém, no sólido as moléculas encontram-se mais aglomeradas e sofrem muito mais influência);
- 2 - supressão por concentração de oxigênio<sup>13</sup>, que consiste na transferência de energia complexo-oxigênio formando oxigênio singlete (<sup>1</sup>O<sub>2</sub>) e que é proporcional a concentração e taxa de difusão de oxigênio no ambiente de análise;
- 3 - aniquilação tripleto-tripletto<sup>14</sup> que pode ocorrer tanto no sólido quanto imobilizado em matrizes que apresentem energia do estado tripleto semelhante ao do tripleto do complexo de irídio.

Desta forma é justificável a diminuição da eficiência quântica de emissão e tempo de vida no complexo heterobimetálico, na forma de pó, que conta com o complexo ligante de irídio como estado sensibilizador do íon európio, quando comparado ao complexo monocentrado de európio que também sofre supressão por agregação, porém, é menos sensível a interações com o oxigênio disperso no meio.

Quando as medidas foram realizadas em solução de acetonitrila foi possível observar acentuado aumento da eficiência quântica de emissão do complexo heterobimetálico quando comparado ao resultado obtido no pó para ambos os complexos, e também um aumento de cerca de 12% na eficiência de emissão quando comparado ao complexo monocentrado em solução de acetonitrila. O aumento em relação à medida realizada no pó se deve, sobretudo a diminuição das taxas de decaimento não-radiativo descrita anteriormente. Quando em solução as distâncias entre as moléculas aumentam, resultando em menor supressão por agregação. No caso específico do complexo de irídio, a menor concentração de oxigênio dissolvido no solvente atua também na diminuição de perdas não-radiativas.

Já o aumento da eficiência quântica de emissão em relação ao complexo monocentrado em solução de acetonitrila, ocorre, sobretudo pela maior população do estado tripleto do íon complexo de irídio ligante, pois, como já discutido, o íon irídio apresenta um alto valor de acoplamento spin-órbita, o que torna mais fácil o cruzamento intersistemas entre os estados singleto e tripleto, tornando maior o caráter tripleto na emissão do complexo de irídio que no complexo heterobimetálico é o nível sensibilizador<sup>15</sup> de maior eficiência ao íon európio. Também, a complexação de íons Ir(III) ao sítio ciclometalante, faz com que ocorra um enrijecimento da estrutura, atuando na diminuição das vibrações moleculares que atua fortemente na perda de energia de forma não-radiativa, sendo assim, menos vibrações, menor quantidade de perda não-radiativa e conseqüentemente maior eficiência quântica de emissão.

### 7.3.4 Conclusão do Capítulo 3

O ligante Fmpc do tipo ácido carboxílico foi sintetizado e caracterizado, tendo sua estrutura confirmada. Ele foi utilizado para sintetizar dois novos complexos monocentros de Eu(III) e Gd(III), sendo encontrados as fórmulas moleculares  $\text{Na}[\text{Eu}(\text{Fmpc})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$  e  $\text{Na}[\text{Gd}(\text{Fmpc})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ . O complexo de gadolínio foi utilizado para estimar a energia do estado tripleto do ligante, sendo suficientemente alta para sensibilizar o estado emissor do íon európio que está situado em  $17227 \text{ cm}^{-1}$ , sendo o  $^5\text{D}_0$ .

Ao coordenar o íon Ir(III) ao ligante em ponte Fmpc, o íon Eu(III) apresentou considerável aumento do tempo de vida de emissão e da eficiência quântica de emissão quando em solução de acetonitrila, deslocando as coordenadas de cor do rosa no complexo monocentros, sendo uma somatória da banda larga de emissão do ligante na região do azul e as transições do íon Eu(III), para o vermelho no complexo heterobimetálico Eu(III)-Ir(III), o qual apresentou somente as bandas estreitas de emissão do íon Eu(III).

A substituição dos ligantes do tipo N^N como estratégia para aumentar a energia do estado tripleto do ligante e conseguir uma melhor sensibilização do íon európio resultou nos objetivos propostos que era a intensificação da emissão do íon Eu(III) através da formação do complexo heterobimetálico de Eu(III)-Ir(III).

#### 7.4 Referências Bibliográficas

- [1] P. Juan, G Xiaotian, Y. Jianbo, et al., Synthesis and fluorescence studies on novel complexes of Tb(III) and Eu(III) with 4-(9H-carbazol-9-yl) benzoic acid, / Journal of Alloys and Compounds v. 426, p. 363–367, 2006
- [2] M. E. Thompson, Et al. Organometallic Complexes for Optoelectronic Applications. In: MINGOS, D. M
- [3] G. SOCRATES, Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies, 3ª edição, 2001.
- [4] LAMPMAN, GARY M., PAVIA, DONALD L., Introdução a Espectroscopia., v. 1, 2010
- [5] [http://www.nmrdb.org/new\\_predictor/index.shtml?v=v2.95.0](http://www.nmrdb.org/new_predictor/index.shtml?v=v2.95.0)
- [6] D.A.Gálico, I.O.Mazali, F.A.Sigoli, Nanothermometer based on intensity variation and emission lifetime of europium(III) benzoylacetate complex, Journal of Luminescence, v. 192, p. 224–230, 2017
- [7] Schmidt, J.; Wiedenhofer, H.; Von Zelewsky, A.; Yersin, H. Journal Of Physical Chemistry, v. 99, p. 226–229, 1995
- [8] K. Binnemans, Interpretation of europium(III) spectra, Coordination Chemistry Reviews v. 295, p. 1–45, 2015
- [9] M. Bala, S. Kumar, R. Devi, et. al., Synthesis and photoluminescence properties of europium(III) complexes sensitized with  $\beta$ -diketonato and N, N-donors ancillary ligands, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, v. 196, p. 67–75, 2018
- [10] J. H. S. K. Monteiro, J. D. L. Dutra, R. O. Freire., et al., Estimating the Individual Spectroscopic Properties of Three Unique EuIII Sites in a Coordination Polymer., Inorg. Chem., v. 57, p. 15421–15429, 2018

- [11] T. C. De Oliveira, J. F. De Lima, M. V. Colaço, synthesis, characterization and spectroscopic studies of binuclear, v. 194, p. 747–759, 2018
- [12] J. Zhang, E. Sharman, L. Yang., Aggregation-Induced Enhancement of Molecular Phosphorescence Lifetime: A First-Principle Study, *J. Phys. Chem. C*, v. 122, p. 25796–25803, 2018
- [13] C. Schweitzer, R. Schmidt., Physical Mechanisms of Generation and Deactivation of Singlet Oxygen, *Chem. Rev.*, v. 103, p. 1685–1757, 2003
- [14] G-G. Shan, H-B. Li, H-Z. Sun, et. Al., Enhancing the luminescence properties and stability of cationic iridium(III) complexes based on phenylbenzoimidazole ligand: a combined experimental and theoretical study, *Dalton Trans.* v. 42, p. 11056, 2013
- [15] F. CHEN, et al. Highly Efficient Sensitized Red Emission from Europium ( III ) in Ir-Eu Bimetallic Complexes by 3 MLCT Energy Transfer 2507. *Inorg. Chem*, v. 47, p. 2507-2513, 2008

## Conclusão Geral

Após a conclusão do trabalho foi possível determinar aspectos que devem ser levados em consideração em estudos que tenham como objetivo a síntese de novos complexos luminescentes, em especial complexos heterobimetálicos de Eu(III)-Ir(III).

1 - No primeiro capítulo, a rota de síntese proposta mostrou-se viável uma vez que reduz custo e tempo para a obtenção dos complexos.

2 - A utilização dos ligantes ancilares do tipo N<sup>N</sup> mostram que a capacidade de sensibilização ao íon Eu(III) após a formação do complexo heterobimetálico se deve sobretudo ao nível energético do estado <sup>1,3</sup>MLCT formado, quanto maior a energia, isto é, mais deslocado para o azul, maior a capacidade de sensibilização ao íon Eu(III), sendo evidenciado principalmente pela transferência parcial quando utilizado o complexo [Ir(ppz)<sub>2</sub>(bpdc)] com ligante, que antes da complexação apresenta luminescência na região do verde, e da não sensibilização do complexo [Ir(ppz)<sub>2</sub>(bqdc)] ao íon Eu(III), que apresenta emissão no vermelho.

3 - O estudo luminescente dos complexos heterobimetálicos de Eu(III)-Ir(III) mostraram que devido à coordenação de um segundo centro metálico com alto valor de acoplamento spin-orbita, faz com a energia do estado emissão híbrido formado apresente diminuição, isso vem do fato, de que quanto maior o acoplamento spin-orbita, maior o caráter tripleto no estado emissor, sendo este de menor energia que o estado singlete.

4 - No segundo capítulo seriam utilizados ligantes ciclometalantes para ligar em ponte os íon Ir(III) e Eu(III), uma vez que é conhecido na literatura que fortes doadores sigmas ajudam a estabilizada a diferença energética entre os estados <sup>3</sup>LC e <sup>1</sup>MLCT, o que pode causar deslocamento de emissão para maior energia. Os ligantes escolhidos foram do tipo base de Schiff, uma vez que também apresentam uma estreita relação em transferir energia diretamente para o <sup>5</sup>D<sub>0</sub> do íon Eu(III) (nível emissor de menor energia), porém, os complexos heterolépticos apresentaram emissão na região do alaranjado/vermelho que impossibilitou a utilização destes como antena ao íon Eu(III), porém, tal complexo pode ser utilizado para sensibilizar íon lantanídeos que emitam na região do infravermelho, ou até mesmo compor sistema bimetálicos com outros íons de metais de transição.

5 - No terceiro capítulo, fez-se a substituição dos ligantes ciclometalantes do tipo base de Schiff por um ligante ácido carboxílico, uma vez que essa classe apresenta maior energia do

estado tripleto, e também realizou-se uma modificação no processo de síntese, sendo realizado em primeiro lugar a síntese do complexo monocentrado de európio para depois a síntese do bimetalico, garantindo que o sítio ácido se coordenasse ao íon Eu(III). Os complexos foram caracterizados, tendo suas formações confirmadas. Ao final o complexo heterobimetálico de Eu(III)-Ir(III) apresentou significativo aumento da intensidade de luminescência, assim como do tempo de vida, ficando evidente que o íon Ir(III) está atuando no aumento populacional do estado sensibilizador  $^1,^3\text{MLCT}$ .

Na figura 98 é apresentado um resumo de todas as energias do máximo de emissão dos complexos heteroléticos sintetizados e estudos neste trabalho, mostrando a forte relação entre o comprimento de onda de emissão com a sensibilização ao íon Eu(III), ficando evidente que quanto maior a energia do estado emissor do complexo heterolético de Ir(III), maior também a capacidade de sensibilização do íon Eu(III).

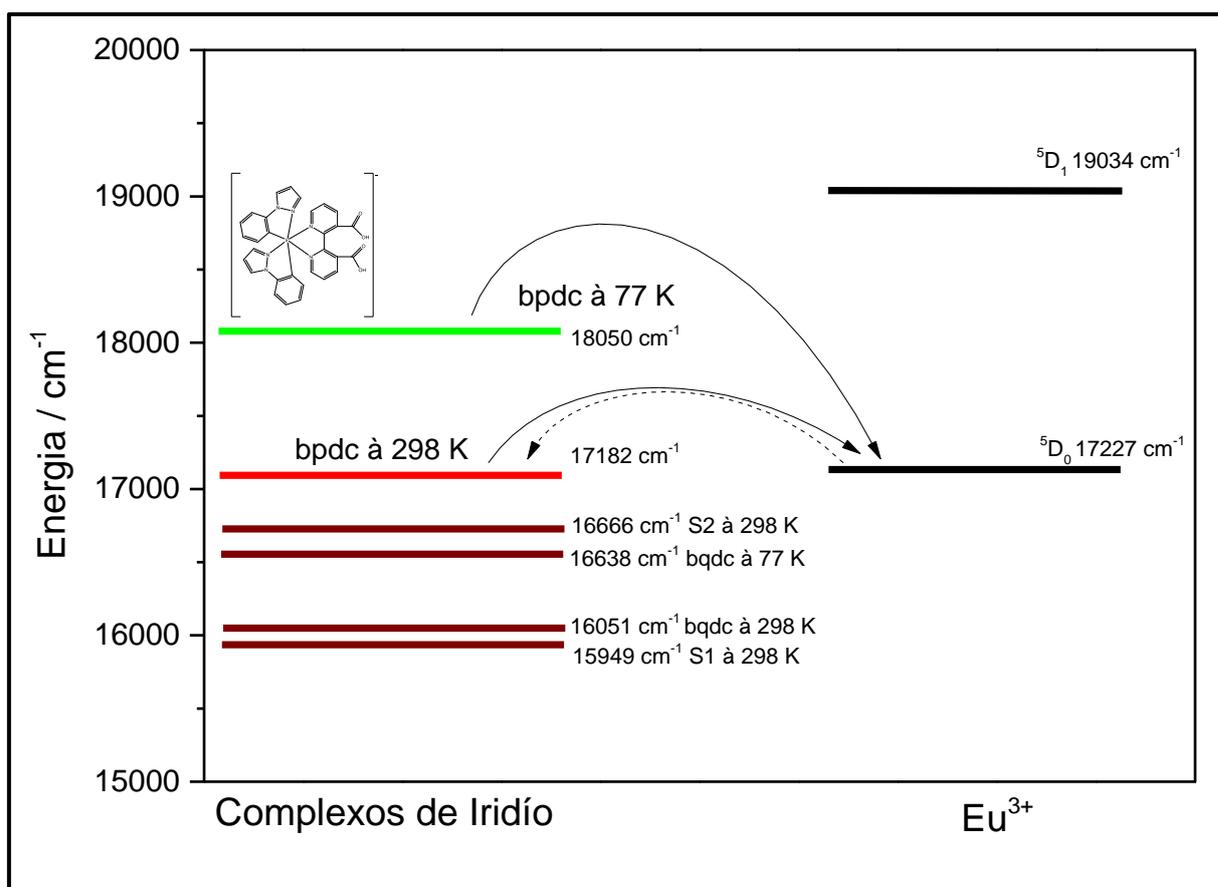


Figura 98: Diagrama de energia dos estados emissores  $^1,^3\text{MLCT}$  dos complexos heteroléticos de Ir(III) estudados neste trabalho medidos à 298 K e 77 K, e a energia do nível  $^5D_0$  do íon Eu(III).

Outro fator que apresenta o mesmo comportamento quando leva-se em consideração a probabilidade de sensibilização do íon Eu(III) é a energia do ligante utilizando. As energias dos ligantes ácidos carboxílicos foram calculadas através dos complexos monocentrados de gadolínio e encontram-se no diagrama apresentado na figura 99, mostram também que quanto maior energia do estado tripleto do ligante, maior a capacidade de sensibilização quando formado o complexo heterobimetálico, vale ressaltar que a energia contida no diagrama para o ligante Fmpc foi determinada em solução de acetonitrila, e para os demais ligantes foi realizada medida no sólido, como em solução é estabilização do estado excitado é pertinente dizer que o ligante Fmpc apresenta energia maior que os outros quando realizada a medida no estado sólido. A relação entre as energias dos ligantes e a probabilidade de sensibilização é comprovada, pois, o complexo com Fmpc apresentou apenas emissão do íon Eu(III) quando compôs o sistema Eu(III)-Ir(III), já bpdc apresentou emissão tanto do íon Eu(III) quanto do complexo ligante de Ir(III), e bqdc não foi capaz de sensibilizar o íon Eu(III) resultando em emissão apenas do estado  $^{1,3}MLCT$  formado.

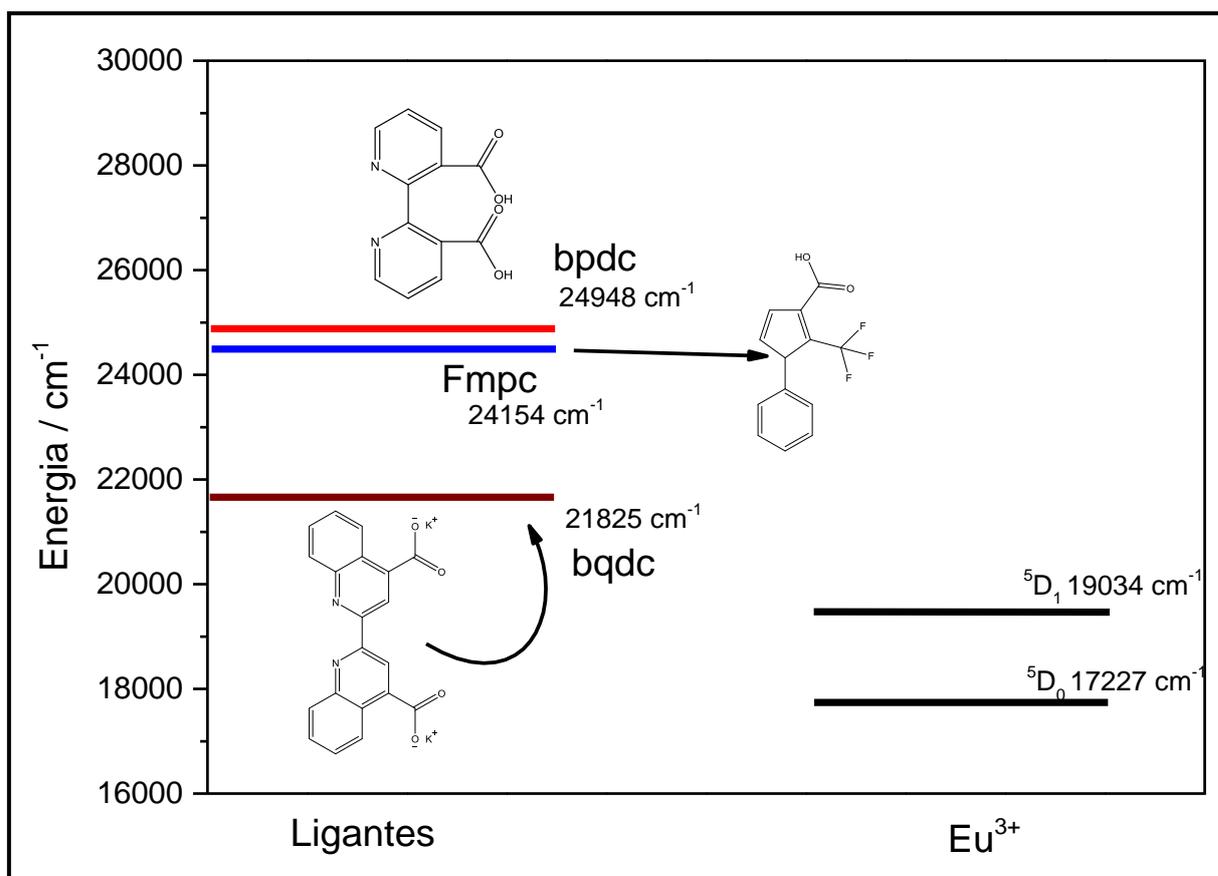
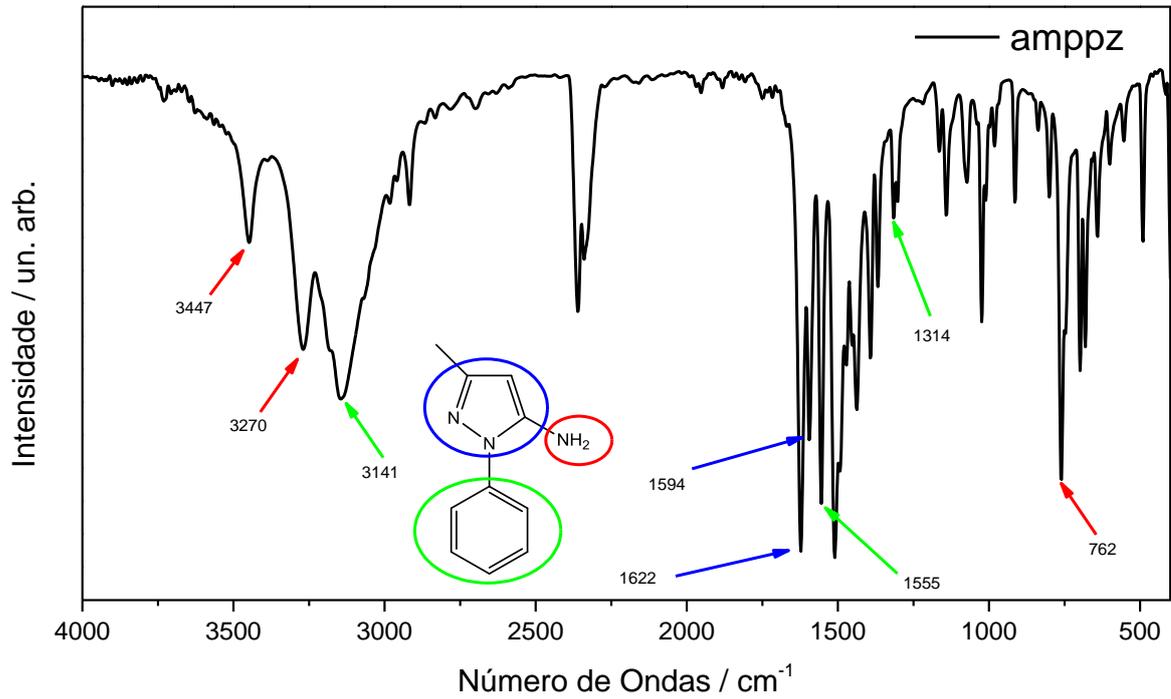


Figura 99: Diagrama de energia dos estados tripletos dos ligantes estudados neste trabalho medidos à 298 K e a energia do nível  $^5D_0$  do íon Eu(III).

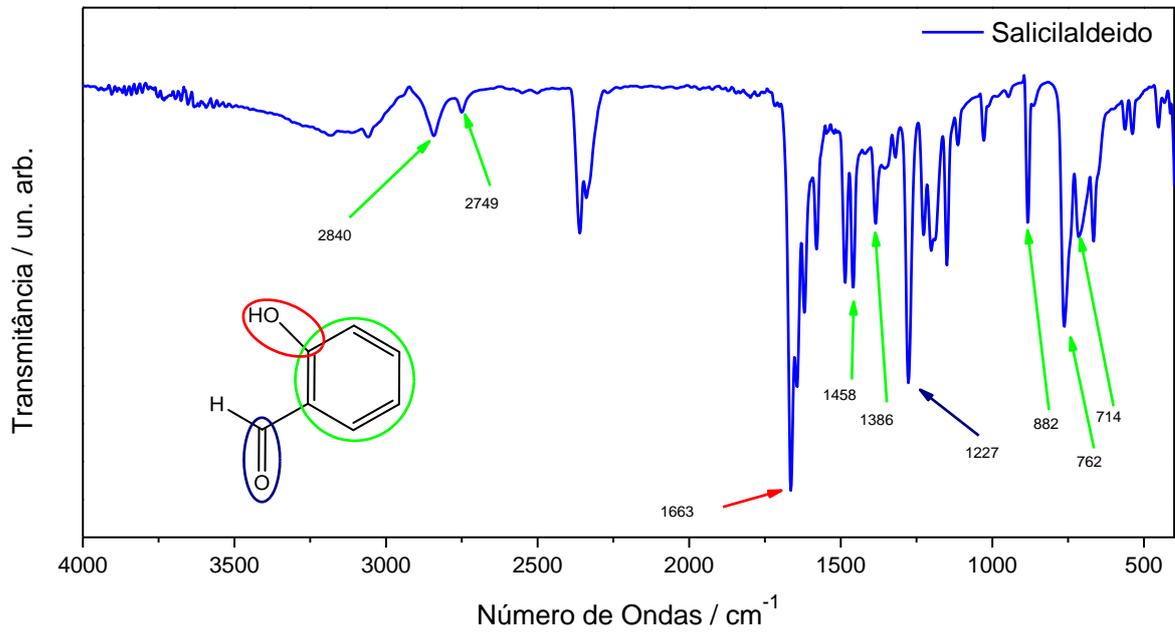
# Anexos:

## Capítulo 2

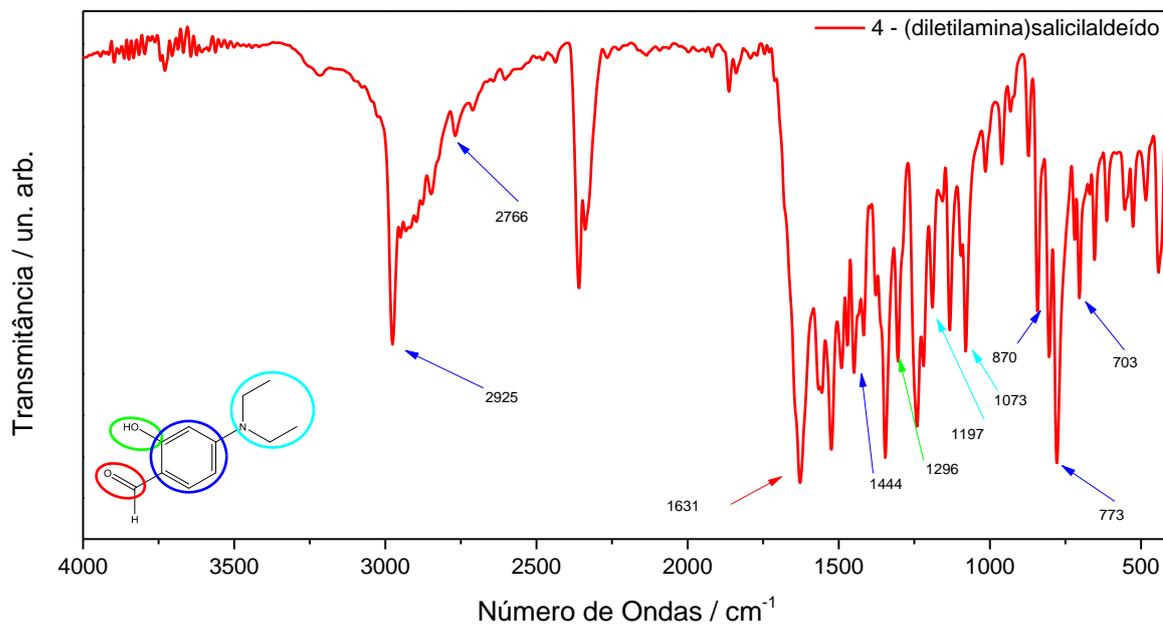
A2.1 – Espectro vibracional na região do infravermelho obtido da amina primária amppz:



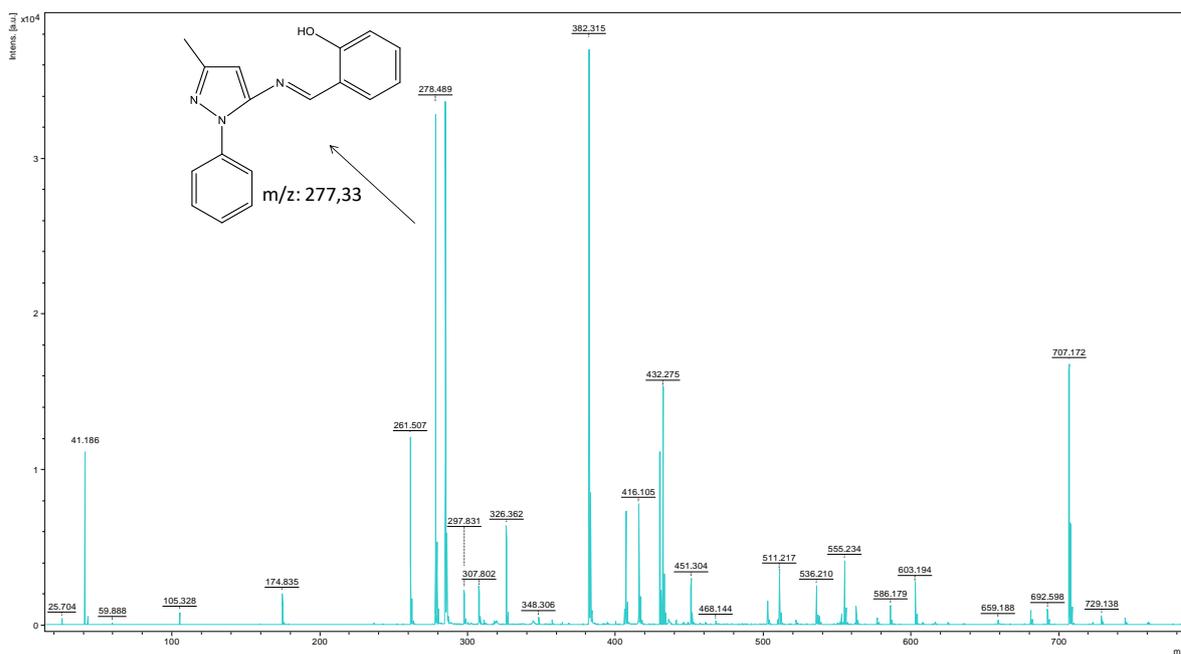
A2.2 – Espectro vibracional na região do infravermelho obtido do salicilaldeído:



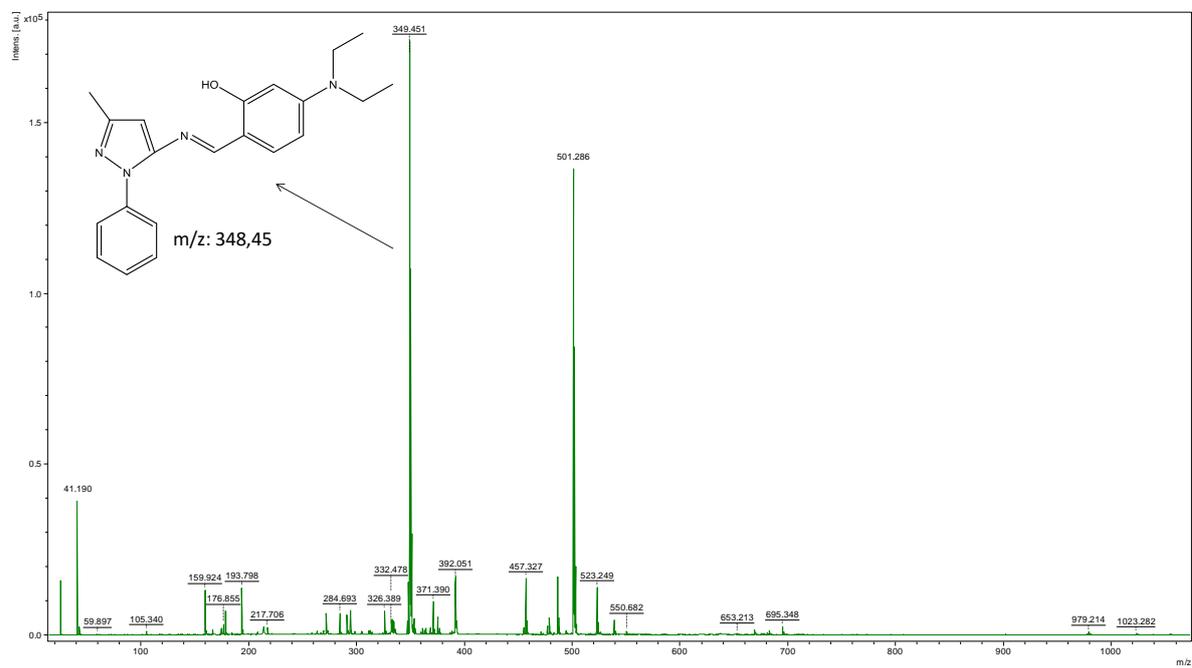
A2.3 – Espectro vibracional na região do infravermelho obtido do 4 – (dietilamina)salicilaldeído:



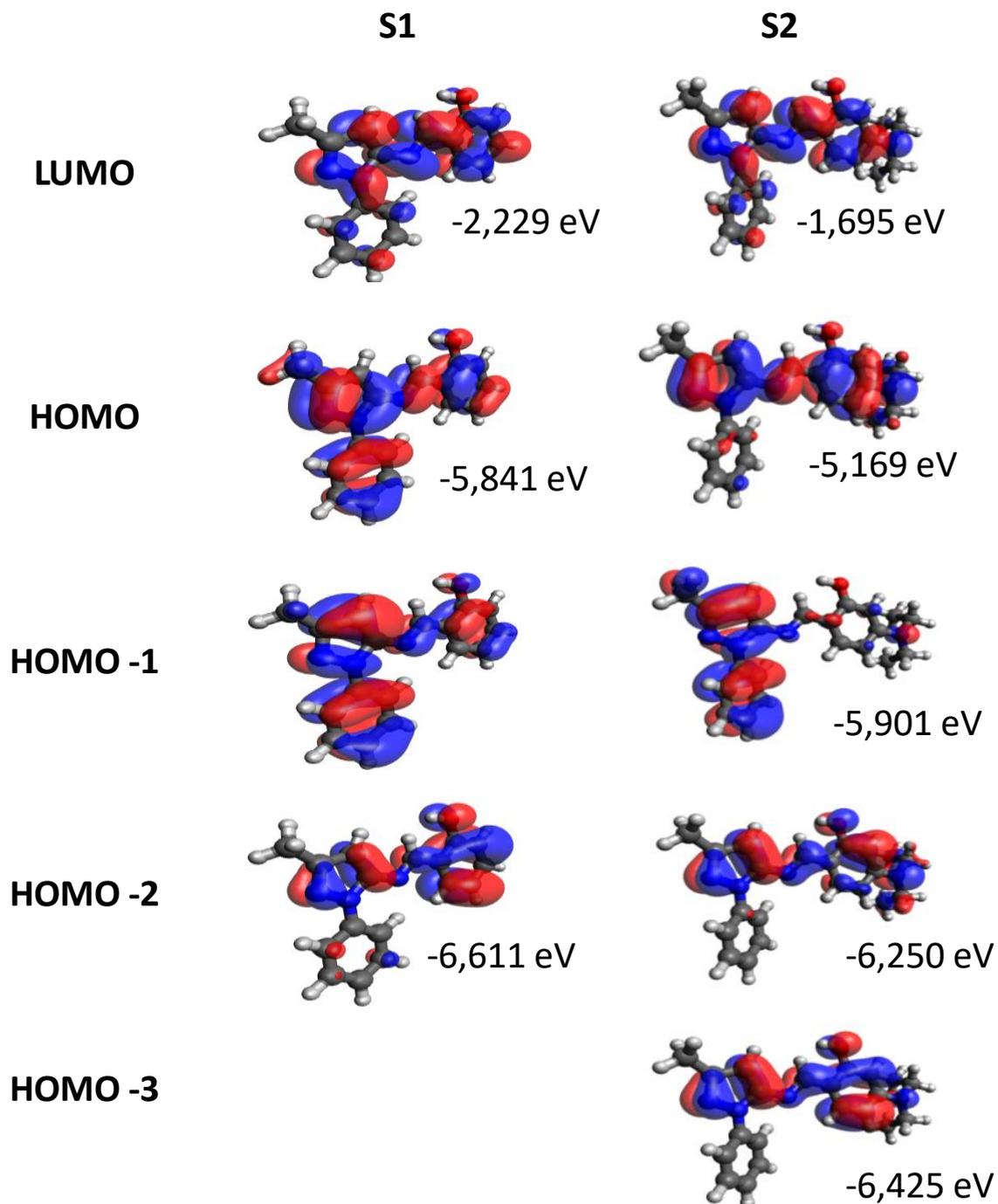
A2.4 – Espectro de MALDI TOF obtido para o ligante S1:



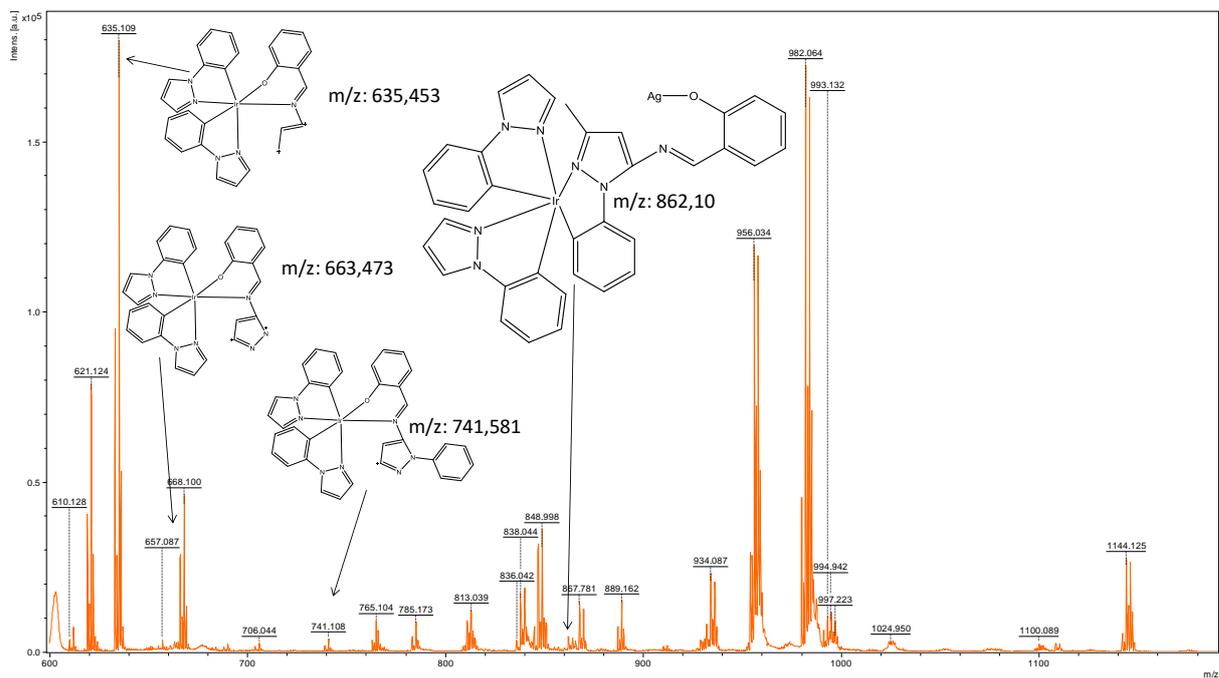
## A2.5 – Espectro de MALDI TOF obtido para o ligante S2:



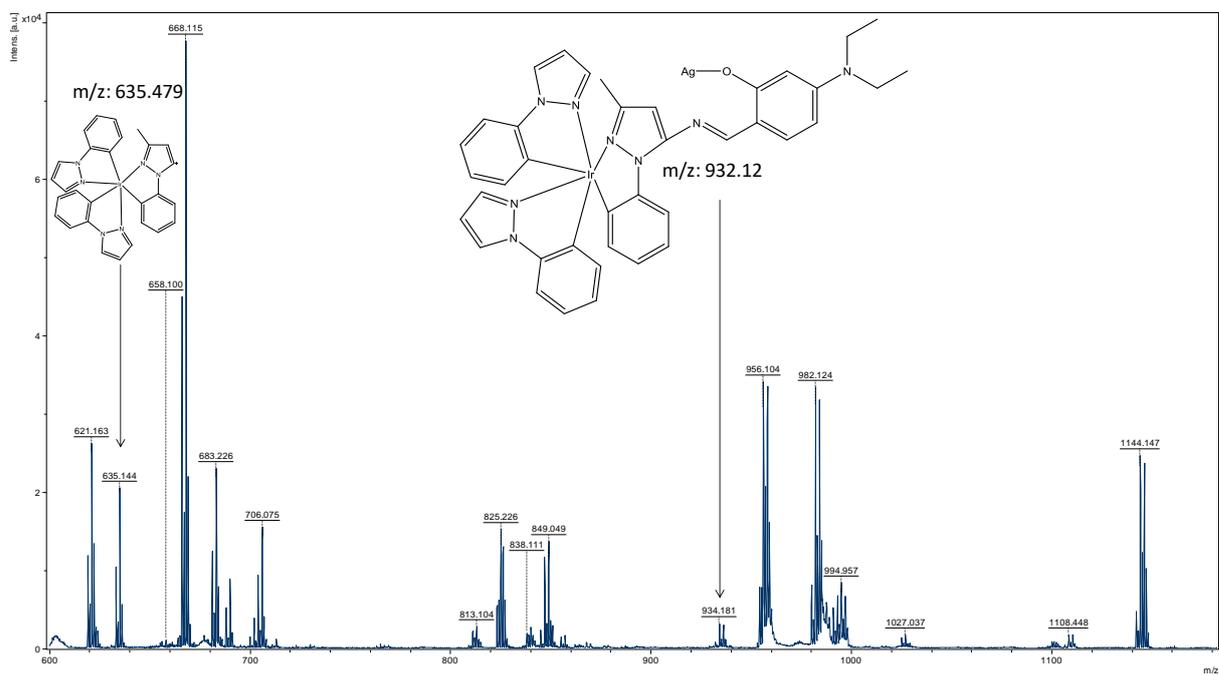
A2.6 – Orbitais de fronteira obitidos para os ligantes S1 e S2 atarvés do programa ORCA:



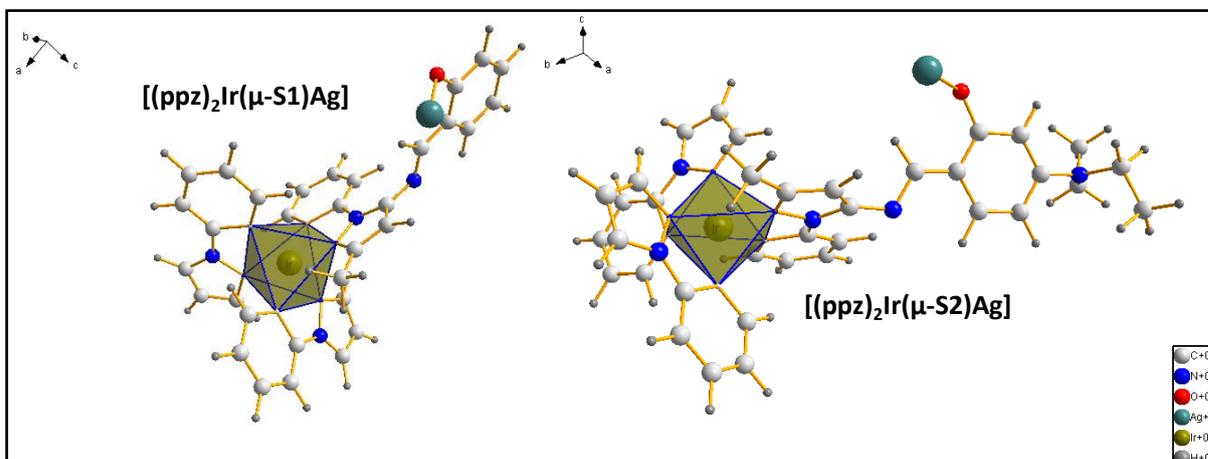
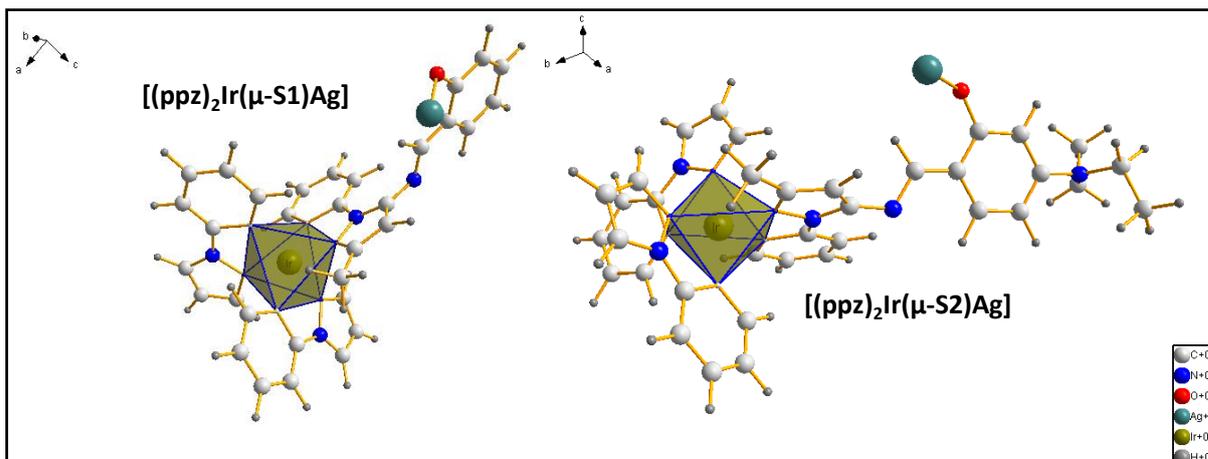
A2.7 – Espectro de MALDI TOF obtido para o complexo  $\text{Ag}[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{S1})]$ :



A2.8 – Espectro de MALDI TOF obtido para o complexo  $\text{Ag}[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{S2})]$ :



A2.9 – Estruturas moleculares não otimizadas dos complexos  $\text{Ag}[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{S1})]$  e  $\text{Ag}[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{S2})]$ :



## TERMO DE REPRODUÇÃO XEROGRÁFICA

Autorizo a reprodução xerográfica do presente Trabalho de Conclusão, na íntegra ou em partes, para fins de pesquisa.

São José do Rio Preto, 27/03/2019

*Felipe da Silva e Luíza Camargo*

---

Assinatura do autor