

RESSALVA

Atendendo solicitação do autor, o texto completo desta dissertação será disponibilizado somente a partir de 28/02/2021.



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

Felipe da Silva Manrique Canisares

**“Complexos heterolépticos e heterobimetálicos 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 LLaMeS, 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[^]N e C[^]N e ao európio do tipo O[^]O e N[^]O. Assim, foi proposta uma metodologia adaptada para síntese de complexos heteroléticos de Ir(III) utilizando ligante com sítio coordenante do tipo N[^]N. A formação dos complexos de interesse foi comprovada com as seguintes fórmulas: [Ir(ppz)₂(bpdc)] e [Ir(ppz)₂(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)₄Eu₂(μ-bpdc)Ir(ppz)₂] e [(Cl)₄Eu₂(μ-bqdc)Ir(ppz)₂], com coordenação O[^]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)_{1,5}(H₂O)₅]·4H₂O 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[^]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[^]N e ajudam a diminuir a distância entre orbitais ¹MLCT e ³LC, 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[^]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[^]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)₂] que ao comparar suas propriedades luminescentes ao

complexo monocentrado de európio(III), o $\text{Na}[\text{Eu}(\text{Fmpc})_4]$, mostrou aumento do tempo de vida do estado excitado $^5\text{D}_0$, 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[^]N and C[^]N that coordinates to Ir(III), and O[^]O and N[^]O that coordinates to Eu(III). In this way, an adapted methodology for the synthesis of Ir(III) heteroleptic complexes using N[^]N ligands was proposed. The complexes formulae were confirmed as [Ir(ppz)₂(bpdc)] and [Ir(ppz)₂(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)₄Eu₂(μ-bpdc)Ir(ppz)₂] and [(Cl)₄Eu₂(μ-bqdc)Ir(ppz)₂] were synthesized, with the O[^]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) monocentralized complexes with bpdc and bqdc ligands were synthesized and characterized, which presented MOFs structures. The [Eu(bpdc)_{1.5}(H₂O)₅]·4H₂O 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[^]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 cyclometallating sites, C[^]N, resulting in a decrease of the energy distance between ¹MLCT and ³LC 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[^]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[^]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)₂] complex was obtained. By comparing the luminescent properties of the monocentered Eu(III) complex, Na[Eu(Fmpc)₄], with the heterobimetallic one, the second showed an increase in the lifetime of ⁵D₀, 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) ¹³	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 ₃	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 ³ CL e ³ TCML. ³ CL- ^{1,3} 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. ⁴⁵	43
Figura 11: a) Estruturas do complexo [{ (dfppy) ₂ Ir(μ-phen5f)} ₃ EuCl]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 1x10 ⁻⁵ mol/L; Linha Azul: Espectro de excitação do complexo em solução etanólica 1x10 ⁻³ mol/L e; Linha vermelha: Espectro de emissão do complexo. ⁴⁶	44
Figura 12: Linha preta: Espectro de excitação do complexo [Eu(TFAcA) ₃].2H ₂ O. Linha verde: Espectro de excitação do complexo [Eu(phen5f) ₃].4H ₂ O. Linha Azul: Espectro de excitação do complexo [(dfppy) ₂ Ir(μphen5f)Eu(TFAcA) ₃]. Linha vermelha: Espectro de emissão do complexo [(dfppy) ₂ Ir(μphen5f)Eu(TFAcA) ₃]. ⁴⁶	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 $[(pdt)_2Ir(\mu\text{-phen5f})YbCl_2(CH_3CH_2OH)_2(H_2O)]Cl$. ⁴⁷	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). ⁴⁸	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 $[\{(ppy)_2Ir(l\text{-pmc})\}_3EuCl_2]$. ⁴⁸	47
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. ⁴⁹	48
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 irídio. (b) Espectros de emissão do complexo bimetalico formado. ⁴⁹	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 $N^{\wedge}N$.	70
Figura 20: Esquema das sínteses dos complexos heterobimetalicos de irídio (III) e európio (III) com os ligantes $N^{\wedge}N$.	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 heterobimetalico $[((Cl)_2Eu)_2(\mu\text{-bpdc})Ir(ppz)_2]$ 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 $[\text{Eu}(\text{bpdc})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 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).	79
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 λ_{em} em 616 nm e espectro de emissão com fenda de emissão e excitação em 2,5 nm e λ_{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 λ_{ex} 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 $[\text{Eu}(\text{bpdc})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ utilizando o modelo sparkle/AM1.	84
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.	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, $[(\text{ppz})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{ppz})_2]$, do complexo $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpda})]$ e do ligante bpda. b) ampliação da região entre $1800\text{-}400\text{ cm}^{-1}$.	90
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 $2500\text{-}475\text{ cm}^{-1}$.	91
Figura 38: a) Espectros de absorção no UV-vis do $[(\text{ppz})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{ppz})_2]$, do complexo $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpdc})]$ e do ligante bpdc; b) Espectros de absorção no UV-vis do $[(\text{ppz})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{ppz})_2]$, do complexo $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bqdc})]$ e do ligante bqdc.	92
Figura 39: Espectro de massas obtido para o complexo $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpdc})]$ através de análise MALDI-TOF.	93
Figura 40: Espectro de massas obtido para o complexo $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bqdc})]$ através de análise MALDI-TOF.	94
Figura 41: Espectro de ^1H -RMN para o complexo $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bpdc})]$.	95
Figura 42: Espectro de ^1H -RMN para o complexo $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\text{bqdc})]$.	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 (λ_{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 (λ_{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 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 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 $[\text{Ir}(\text{ppz})_2(\mu\text{-bpdc})\text{Ir}(\text{ppz})_2]^+$	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 (λ_{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 (λ_{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: ^1H -RMN da molécula S1.	127
Figura 63: ^1H -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 absortividade molar (ϵ) 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 $[(ppz)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(ppz)_2]$ e do complexo $Ag[Ir(ppz)_2(S1)]$	137
Figura 71: Espectro vibracional na região do IV do ligante livre S2, do dímero precursor $[(ppz)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(ppz)_2]$ e do complexo $Ag[Ir(ppz)_2(S2)]$	138
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 absortividade molar (ϵ) $Ag[Ir(ppz)_2(S1)] = 1,85 \times 10^5 \text{ mol L}^{-1}$	139
Figura 73: a) Espectros de absorção eletrônica $Ag[Ir(ppz)_2(S2)]$, S1 e $[(ppz)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(ppz)_2]$; b) determinação do coeficiente de absortividade molar (ϵ) $Ag[Ir(ppz)_2(S2)] = 2,14 \times 10^5 \text{ mol L}^{-1}$	140
Figura 74: a) Representação da estrutura molecular de $Ag[Ir(ppz)_2(S1)]$; b) 1- complexo sob luz branca, 2 e 3 complexo sob luz UV (~350 nm).....	140
Figura 75: a) Representação da estrutura molecular de $Ag[Ir(ppz)_2(S2)]$; 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 $Ag[Ir(ppz)_2(S1)]$; b) Espectros de excitação e emissão do complexo $Ag[Ir(ppz)_2(S2)]$; 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- 1H 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), $Na[Gd(Fmpc)_4(H_2O)_3]$ (azul) e $Na[Eu(Fmpc)_4(H_2O)_4]$ (vermelho).....	159
Figura 81: (a) Espectros de absorção eletrônica no UV-Vis dos complexos monocentrados 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 $Na[Eu(Fmpc)_4(H_2O)_4]$	162
Figura 83: Espectro de massa obtidos por análise MALDI TOF do complexo $Na[Gd(Fmpc)_4(H_2O)_3]$	162

Figura 84: a) Comparação entre os espectros de emissão do complexo $\text{Na}[\text{Gd}(\text{Fmpc})_4(\text{H}_2\text{O})_3]$ 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 $\text{Na}[\text{Eu}(\text{Fmpc})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ medidos no pó e em solução de acetonitrila; b) Espectros de emissão do complexo de európio no pó e em solução de acetonitrila.....	164
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.	165
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.	165
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 ($\sim 350 \text{ nm}$).	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, $\text{Na}[\text{Eu}(\text{Fmpc})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$	168
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.	169
Figura 91: a) Comparação entre os espectros no IV dos complexos $[(\text{ppz})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{ppz})_2]$, $\text{Na}[\text{Eu}(\text{Fmpc})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ e $[\text{Eu}((\mu\text{-Fmpc})\text{Ir}(\text{ppz})_2)_3]$; b) Proposta da estrutura do complexo heterobimetálico obtido.	170
Figura 92: a) Comparação entre os espectros no UV dos complexos $[(\text{ppz})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{ppz})_2]$, $\text{Na}[\text{Eu}(\text{Fmpc})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ e $[\text{Eu}((\mu\text{-Fmpc})\text{Ir}(\text{ppz})_2)_3]$; b) Espectro no UV do complexo $[\text{Eu}((\mu\text{-Fmpc})\text{Ir}(\text{ppz})_2)_3]$, plotado sob absorvidade molar ($\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) com concentração de $2,33 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$	171
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 $9,70 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ sob luz branca; c) e d) complexo sob luz UV ($\sim 350 \text{ nm}$).	172
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.....	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 tripletos 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) ⁴²	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 heteroléticos e heterobimetálicos de irídio com os ligantes N^N.	72
Tabela 5: Parâmetros de Intensidade Ω_2 e Ω_4 , taxa de decaimento radiativo (Arad), taxa de decaimento não-radiativo (Anrad), eficiência quântica (η) 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, Ω_2 e Ω_4 ; taxa de decaimento radiativo, Arad; taxa de decaimento não radiativo, Anrad; tempo de vida; e eficiência quântica de emissão, η , 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 heteroléticos.....	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) ₂ Ir(μ-Cl) ₂ Ir(ppz) ₂] e do complexo Ag[Ir(ppz) ₂ (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_{rad}) e não-radiativo (A_{nrad}), parâmetros de Judd-Ofelt (Ω_2 e Ω_4), e eficiência quântica de emissão obtida para o complexo Na[Eu(Fmpc) ₄ (H ₂ O) ₄] na forma de pó e em solução de acetonitrila.....	166
Tabela 16: Parâmetros de Intensidade Ω_2 e Ω_4 , taxa de decaimento radiativo (A_{rad}), taxa de decaimento não-radiativo (A_{nrad}), eficiência quântica (η) 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 ⁵ D _J (J = 0, 1 e 4) do íon európio (III).....	168
Tabela 18: Tempo de vida (τ), parâmetros de Intensidade Ω_2 e Ω_4 , taxa de decaimento radiativo (A_{rad}), taxa de decaimento não-radiativo (A_{nrad}) e eficiência quântica (η) para os complexos [Eu((μ-Fmpc)Ir(ppz) ₂) ₃] e Na[Eu(Fmpc) ₄ (H ₂ O) ₄].	175

LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES

OM	Orbital Molecular
g	par (do alemão <i>gerade</i>)
u	ímpar (do alemão <i>ungerade</i>)
CIS	Cruzamento intersistemas
MLCT	transferência de carga metal-ligante.
¹MLCT	estado singlete da transferência de carga metal-ligante.
³MLCT	estado tripleto da transferência de carga metal-ligante.
LC	Centrado no ligante.
³LC	estado tripleto centrado no ligante.
T₁	nível doador tripleto de menor energia.
ζ	Acoplamento spin-orbital
RGB	vermelho, verde e azul (do inglês <i>red, green and blue</i>)
amppz	5-amino-3-metil-1-fenilpirazol.
ppz	1-fenilpirazol ppy = fenilpiridina
bzq	Benzo[h]quinolina
C[^]N	Ligantes coordenados ao irídio por um nitrogênio e um carbono.
N[^]N	Ligantes coordenados ao irídio por dois átomos de nitrogênio.
Fempc	Etil – 5 – trifenil – 1 – fenilpirazol – 4 – carboxilato
L	ligantes sintetizados.
bpdc	2,2' - bipyridina-3,3' - ácido dicarboxílico.
bqdc	2,2' – biquinolina – 4,4' – carboxilato ácido de potássio tri hidratado.
S1	2-[[3-metil-1-fenil-1h-pirazol-5-il)imino]metil]-fenol
S2	2-[[3-metil-1-fenil-1h-pirazol-5-il)imino]metil]-4-dietilaminafenol
TLC	Cromatografia de camada fina.
Fmpc	4- trifluoro – 1 – fenilpirazol – 4 – ácido carboxílico
IV	Infravermelho.

UV-Vis	Ultravioleta-visível.
TG	Termogravimétrica.
DSC	Calorimetria diferencial exploratória.
TD-DFT	Teoria do funcional da densidade dependente do tempo
¹H-RMN	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio.
v	estiramento.
δ	deformação.
λ	Comprimento de Onda.
a	Coeficiente normalizado da transição ³ LC.
b	Coeficiente normalizado da transição ³ MLCT.
f	força do oscilador.
d	duplete.
dd	duplo duplete.
s	singleto.
m	multiplete.
q	quarteto.
ttt	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 (¹ 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 [^] N.....	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) _{1,5} (H ₂ O) ₅]·4H ₂ O 85	
5.3.3	Caracterizações dos complexos de irídio com os ligantes N [^] N	90
5.3.4	Caracterização dos complexos heterobimetálicos de európio e irídio com ligantes do tipo N [^] N.....	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 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) ₂ (S1)] e Ag[Ir(ppz) ₂ (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 ponte ácido carboxílico do tipo C [^] N.....	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 monocentrados de lantanídeos Na[Ln(Fmpc) ₃ (H ₂ O) _x]:	159
7.3.3	Caracterização do complexo heterobimetálico [Eu((μ-Fmpc)Ir(ppz) ₂) ₃]:	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 heteroléticos 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 heteroléticos 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 heteroléticos 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.¹⁻³

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.⁴⁻⁵

O significado da sigla OLED é *Organic Light Emitting Diode*, ou seja, “diodo orgânico emissor de luz”. Em 1987, Tang e VanSlyke⁶ 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 energético⁷ 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), heteroléticos 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^N 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 heterolépticos 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^N (os ligantes dos capítulos 2 e 3 são denominados C^N 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 heterolépticos de Ir(III) com os ligantes C^N.

O terceiro capítulo foi destinado a síntese e caracterização do ligante ácido carboxílico ciclometalante (C^N), 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.

2 INTRODUÇÃO

2.1 Terras raras e luminescência

Os elementos lantanídeos são caracterizados pelo preenchimento progressivo do orbital $4f$ em sua configuração eletrônica, começando com o cério ($Z=58$), e terminando com o lutécio ($Z=71$). Embora o lantânio não apresente elétrons na configuração $4f$, ele é normalmente classificado como um lantanídeo devido às suas similaridades químicas.⁸ Quando incluímos os elementos escândio (Sc, $Z=21$) e ítrio (Y, $Z=39$), que são elementos do bloco d , mas apresentam similaridades química com os elementos lantanídeos, usamos o termo terras-raras.⁹ Os lantanídeos neutros possuem a característica comum de uma estrutura eletrônica de xenônio com dois ou três elétrons exteriores ($6s^2$ ou $5d^1 6s^2$).¹⁰ Os elementos terras raras estão destacados na Tabela Periódica na Figura 1:

Grupo →	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
↓ Período	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba		72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra		104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Fl	115 Uup	116 Lv	117 Uus	118 Uuo
Lantanídeos			57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	
Actinídeos			89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	

Figura 1: Tabela Periódica com os elementos Terras-raras em destaque

Fonte: https://pt.wikipedia.org/wiki/Tabela_peri%C3%B3dica

Sabe-se que a configuração eletrônica dos elementos da tabela periódica influencia nas suas características químicas, sendo assim, moldando-os a determinadas aplicações. Os lantanídeos são conhecidos como elementos de transição interna por apresentarem em suas distribuições eletrônicas o subnível $4f$, sendo este o nível mais energético.¹¹ Como os orbitais

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 2¹².

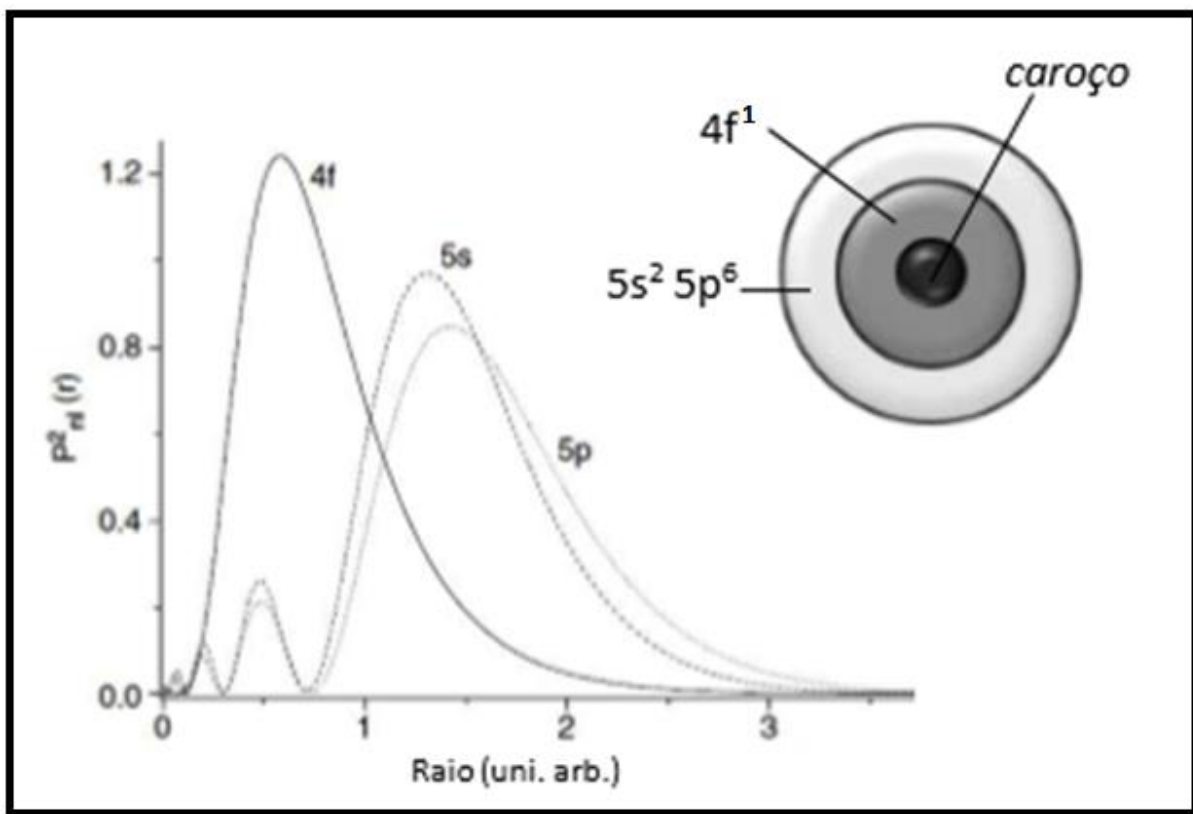


Figura 2: Representação gráfica da distribuição radial de probabilidade das funções de ondas hidrogenóides dos orbitais $4f$, $5d$ e $5s$ do cério(III)¹³.

Fonte: Adaptado de ¹³.

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 cor¹¹. 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.

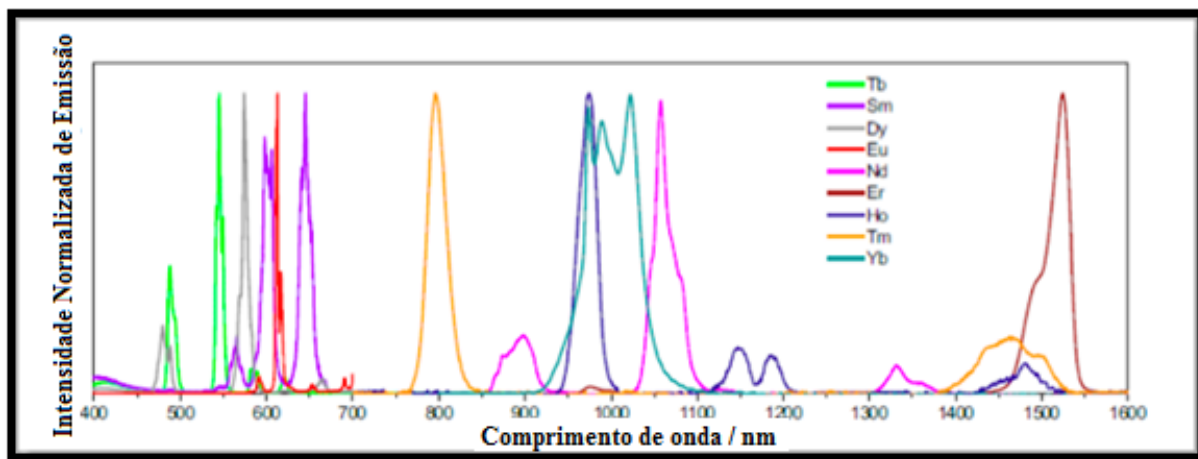


Figura 3: Espectros de emissão de alguns lantanídeos na região do visível e do infravermelho próximo.

Fonte: http://www.pitt.edu/~dave/Lanthanide_spec.html, 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 Laporte¹⁰. 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.¹⁴

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*).^{10,14} 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.^{10,14}

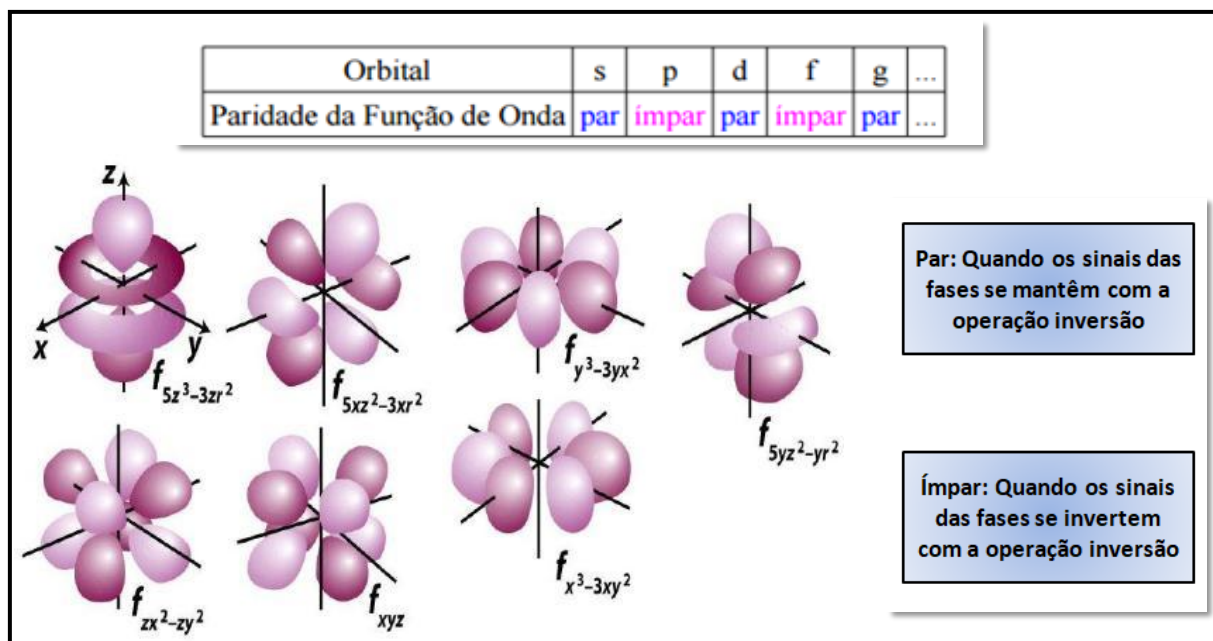


Figura 4: Representação dos orbitais atômicos f e determinação da paridade segundo a operação de simetria inversão.

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 Eu(III) apresenta características espectroscópicas ainda mais singulares quando comparado a outros íons lantanídeos, isto se deve principalmente as suas transições proveniente do $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ e 6) uma vez que tanto o estado fundamental $^7\text{F}_0$ e o estado emissor de menor energia, $^5\text{D}_0$, 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 Binnemans¹⁵ publicou no ano de 2015 um trabalho de revisão de grande importância para a interpretação de espectros do íon Eu(III) , descrevendo os níveis de energia e intensidades das transições $f-f$.

A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ é proibida pela regra de seleção do ΔJ . 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 .¹⁶ 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).¹⁵

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).¹⁷⁻¹⁸

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 sítio 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.¹⁹ 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 Judd²⁰ e Ofelt²¹ 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 permitidas²² 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 Ψ_f e Ψ_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.²³

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, Ω_{λ} .²⁴

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 Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 utilizando a equação 2:²⁵

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

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)), $\langle {}^7F_\lambda \| U^{(\lambda)} \| {}^5D_0 \rangle$ é igual a 0,0032, 0,0023 e 0,00023 para $\lambda = 2, 4$ e 6 respectivamente. ω 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 Ω_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, Ω_2 , Ω_4 e Ω_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.⁵⁸

- Ω_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.

- Ω_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 Ω_6 , neste último a polarizabilidade é ainda mais pronunciada.

2.5 Complexos de lantanídeos e “efeito antena”

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

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 ligantes¹⁰, embora, a natureza desta ligação tenha um caráter iônico bastante considerável.²⁷

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 β -dicetonas, que são ligantes orgânicos que contem duas carbonilas, uma em posição β 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.²⁸

Os ligantes orgânicos que atuam como antenas para captar energia devem essa capacidade aos sistemas conjugados de ligações π ,^{29,30} 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 simplificadaamente representado na Figura 5.³¹

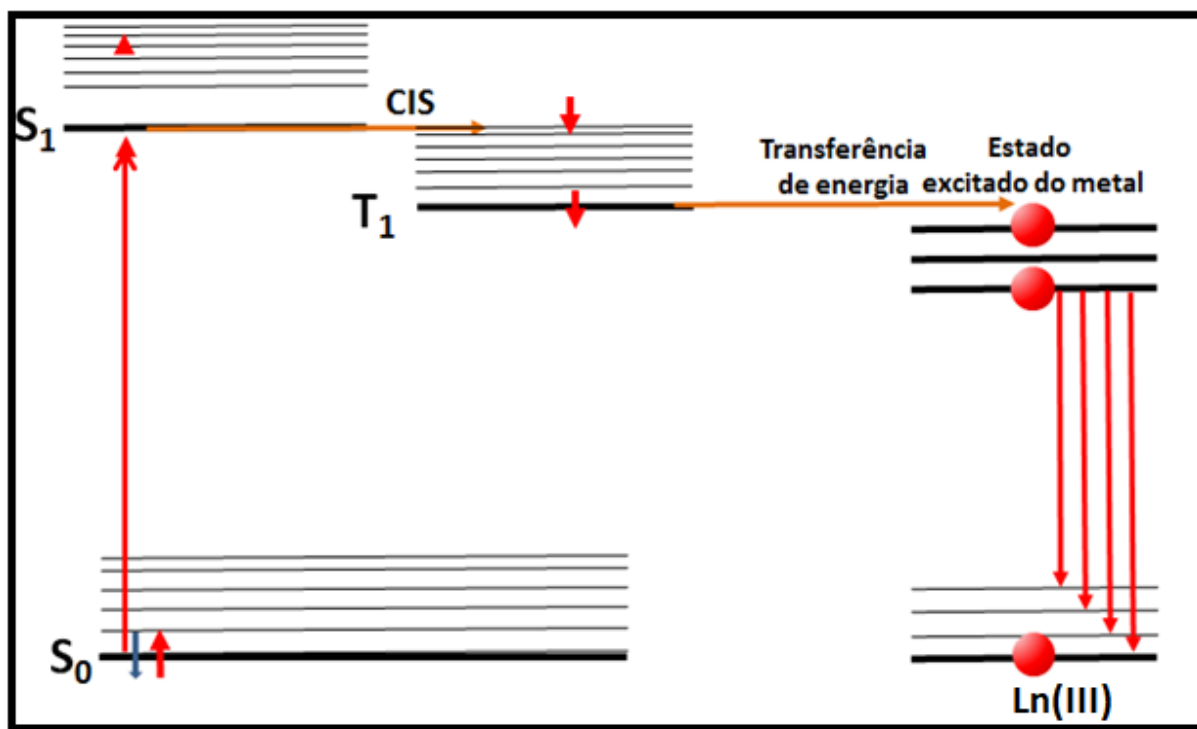


Figura 5: Diagrama simplificado de Jablonski mostrando o efeito antena em íons lantanídeos. CIS (Cruzamento Intersistemas), S para nível singleto, T para nível tripleto, os subscritos 0 para fundamental e 1 para o primeiro nível excitado.

Fonte: Adaptado da referência³²

Embora a sensibilização possa ocorrer através de outros níveis de energia da molécula, o de maior eficiência é via o nível tripleto³¹. 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 íon³¹. 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 energia³³. 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 β -dicetonas esse valor é de cerca de 2000 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+.

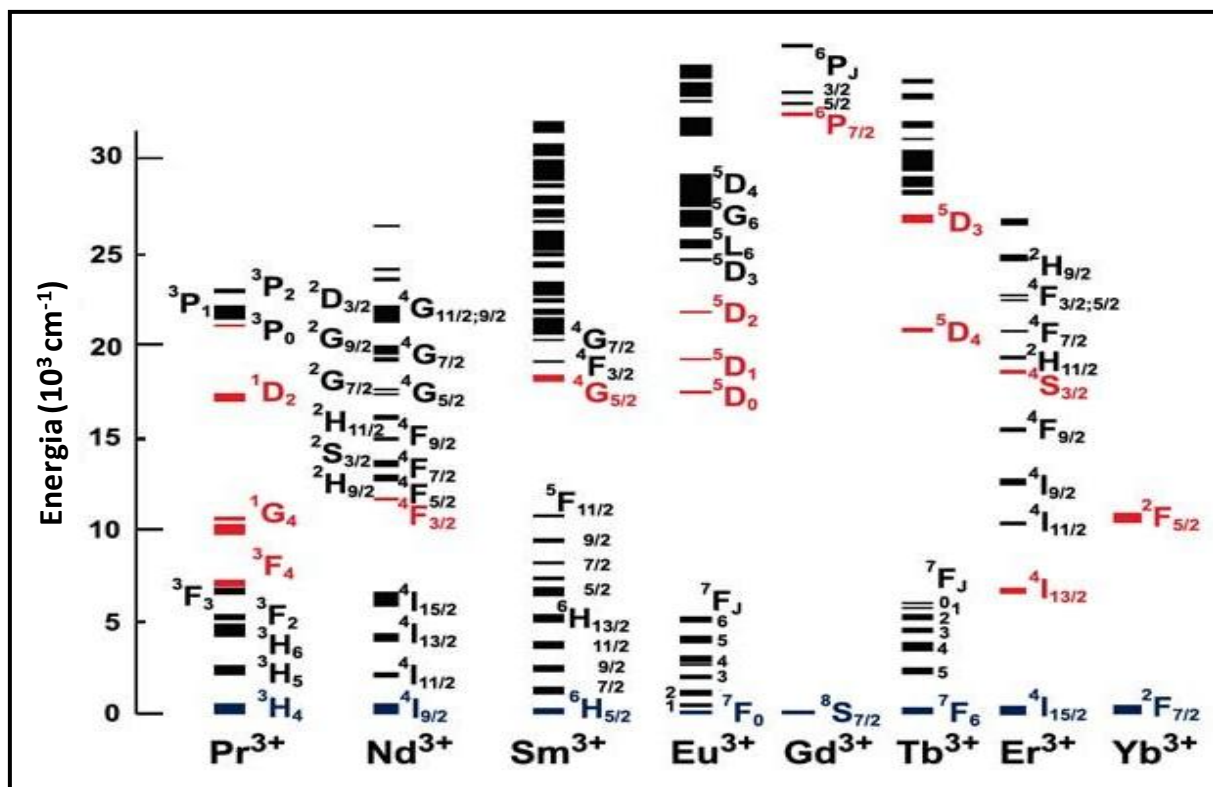


Figura 6: Diagrama parcial com os níveis de energia de alguns íons trivalentes de alguns íon lantanídeos em matriz de LaF₃.

Fonte: Adaptado da referência.³⁴

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 (T₁) e posteriormente comprometendo a população do nível emissor impondo um limite de eficiência quântica de emissão ao complexo.²⁹

2.6 Complexos bimetálicos d-f

Outra regra de seleção muito importante é a regra de seleção de spin.^{33,35} 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.³⁶ Essa proporção ocorre, pois, quando um elétron é excitado, há possibilidade de formação de três estados excitados tripleto e apenas um singlet, como mostrado na Figura 7.³⁷

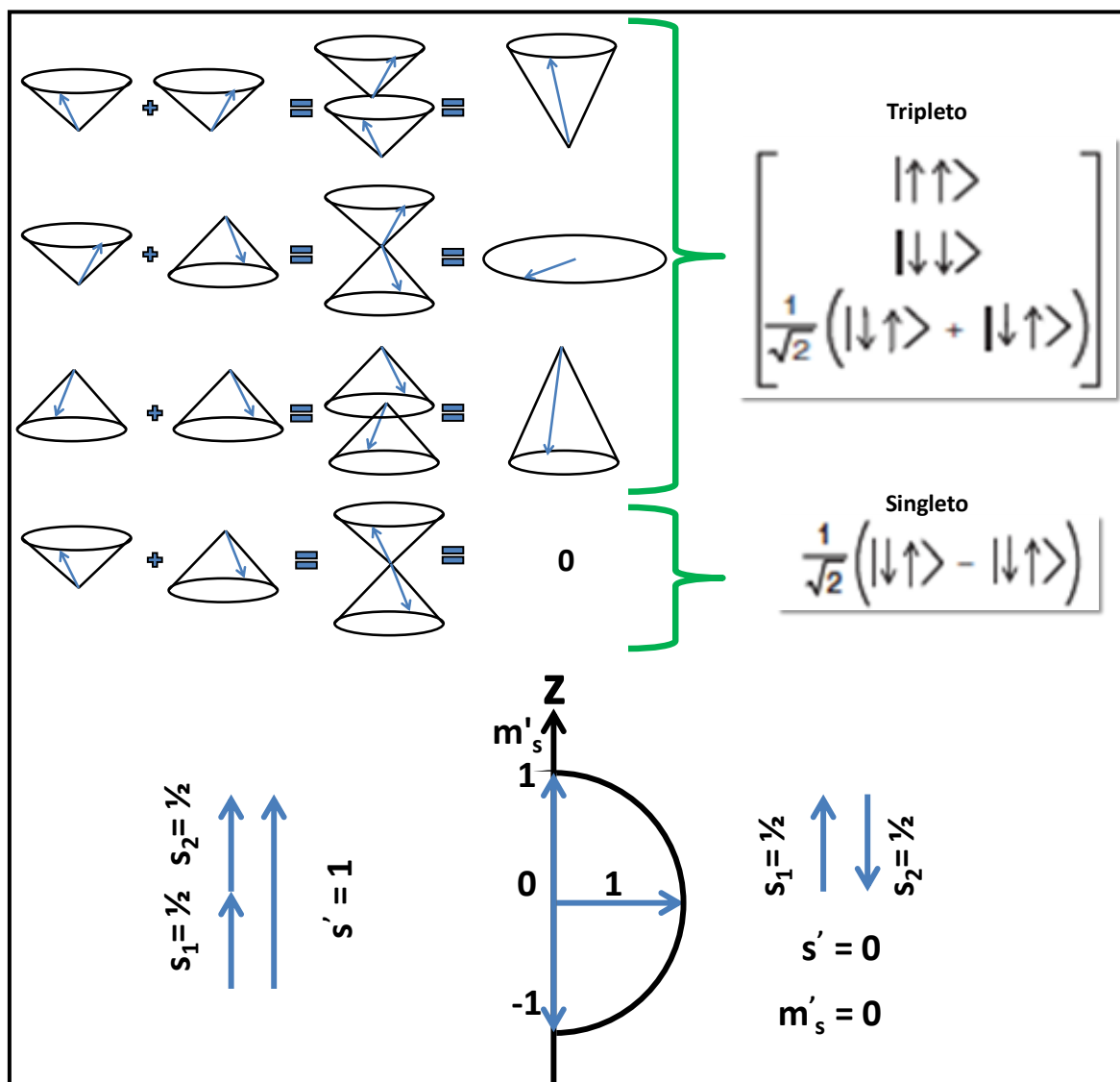


Figura 7: Representação da somatória dos spins para determinação da multiplicidade de spin.
Fonte: Adaptado referência.³⁷

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% singlete.^{36,37}

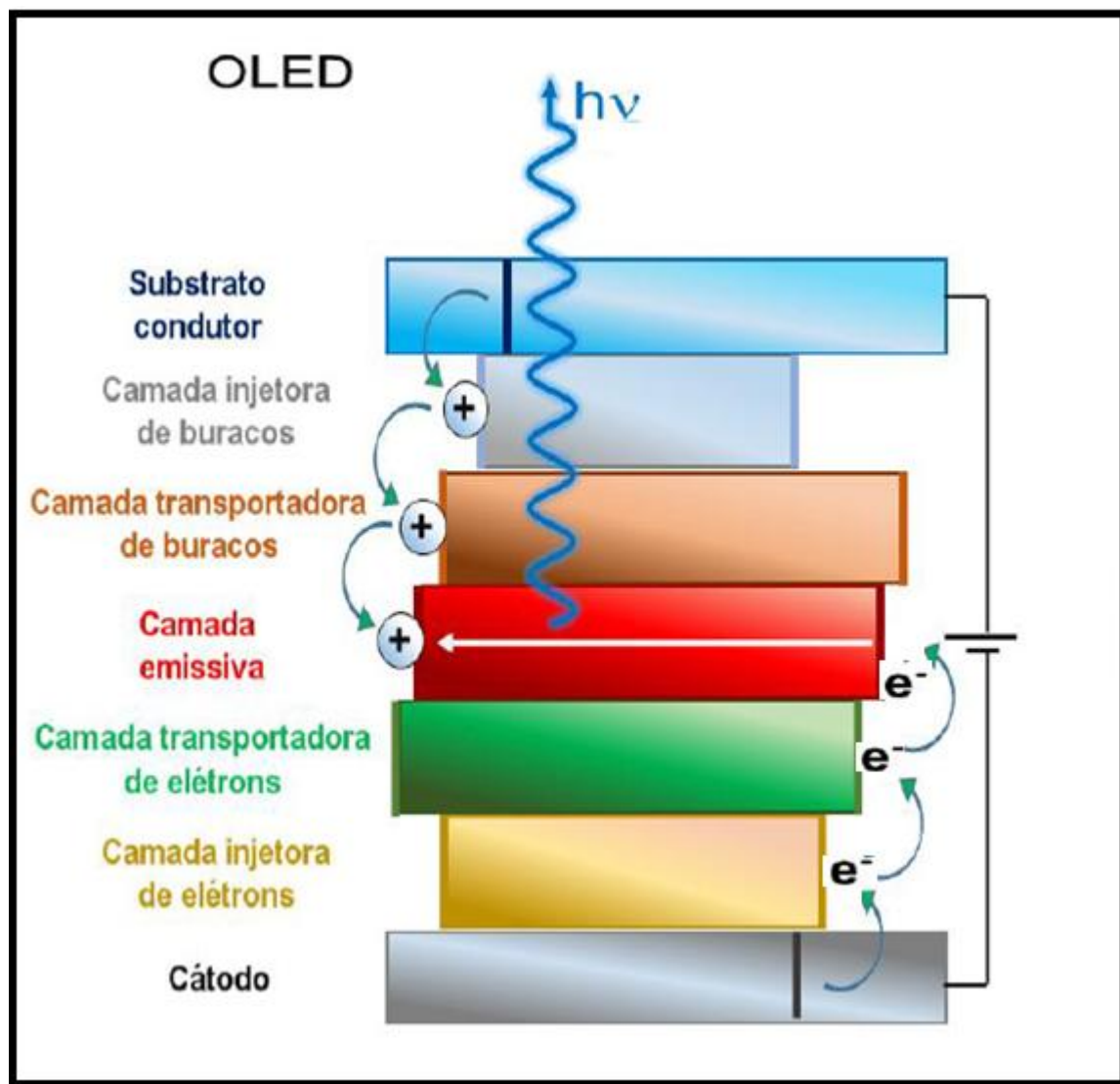


Figura 8: Esquema simplificado de um dispositivo conversor de luz do tipo OLED.
Fonte: Adaptado da referência.³⁸

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 singlete $^1\text{MLCT}$ (Transferência de Carga Metal Ligante) e tripleto $^3\text{MLCT}$ com tripleto centrado no ligante (^3LC) cria um estado híbrido, o $^3\text{LC-}^{1,3}\text{MLCT}$, 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).^{31, 36, 39, 40}

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)⁴¹ e íons lantanídeos, têm como função gerar um estado híbrido doador para facilitar o CIS aumentando a população deste nível e consequentemente 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 (ζ)⁴² de 1326 cm^{-1} , esse valor é consideravelmente alto comparado aos valores dos metais de transição do período 4 e 5⁴³, 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)⁴⁴ 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)⁴²

Íons Lantanídeo (III)	acoplamento spin-orbital (ζ) (cm ⁻¹)
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 9.⁴¹

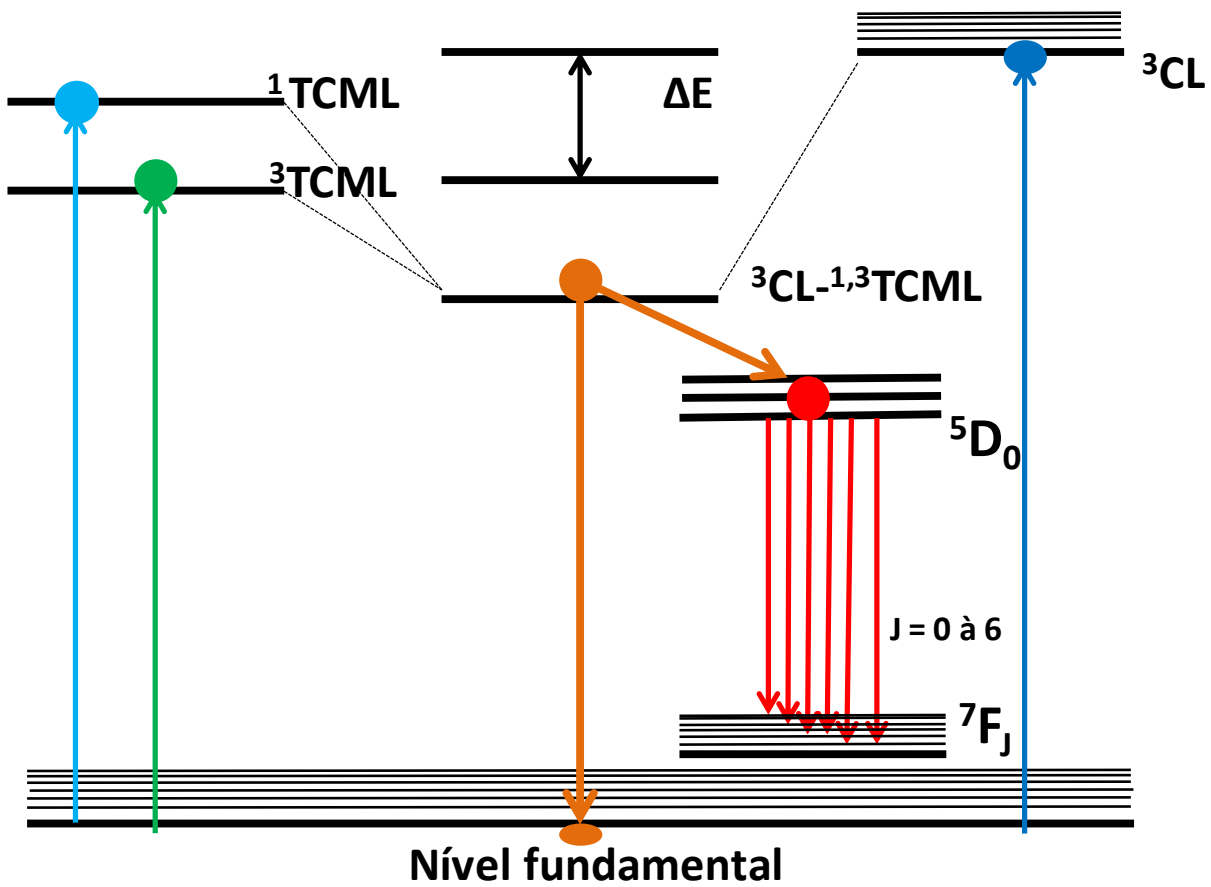


Figura 9: Representação simplificada do efeito antena nos complexos contendo Ir(III) e Eu(III). TCML (Transferência de carga metal-ligante), CL (transição centrada no ligante), 1 para os estados singletos e 3 para os estados tripletos. ΔE é a diferença energética entre os estados ^3CL e $^3\text{TCML}$.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

Fonte: Adaptado da literatura.²⁴

2.7 Acoplamento Spin-Órbita

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.³⁷

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.⁴⁵ 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.

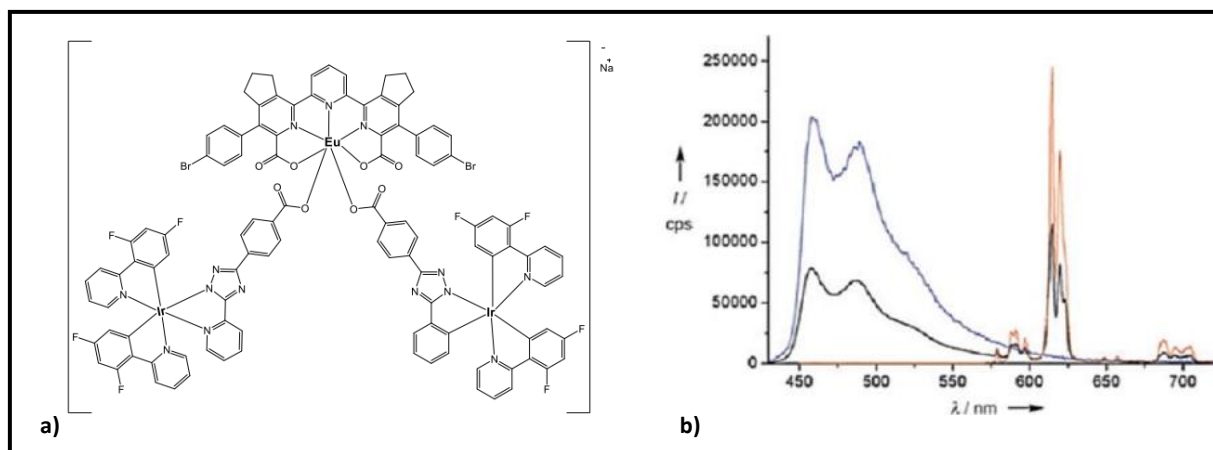


Figura 10: a) Estrutura do complexo bimetalico utilizando como ligante em ponte o 2-(5-fenil-4H-[1, 2,4]triazol-3-il)-piridina; b) Espectros de emissão dos complexos precusores e o complexo de irídio e európio.⁴⁵

Em 2008, Chen et al.⁴⁶ 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 β -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.

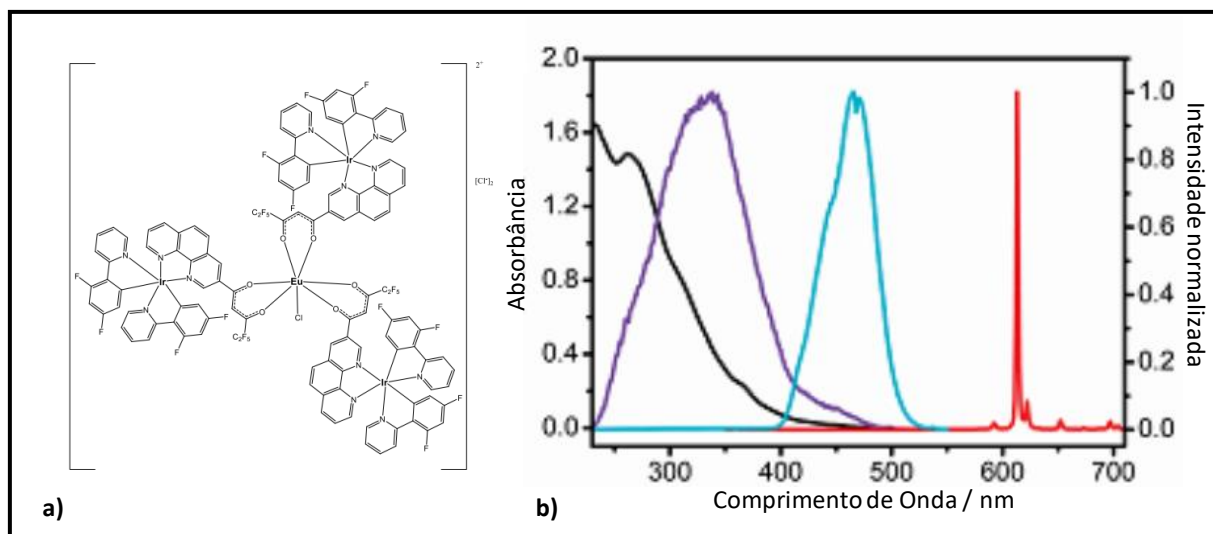


Figura 11: a) Estruturas do complexo $[\{(\text{dfppy})_2\text{Ir}(\mu\text{-phen5f})\}_3\text{EuCl}]\text{Cl}_2$; b) Espectros do complexo, sendo que Linha preta: espectro de absorção no ultravioleta-visível; Linha violeta: Espectro de excitação do complexo em solução etanólica 1×10^{-5} mol/L; Linha Azul: Espectro de excitação do complexo em solução etanólica 1×10^{-3} mol/L e; Linha vermelha: Espectro de emissão do complexo.⁴⁶

O segundo complexo relatado por Chen e colaboradores, $[(\text{dfppy})_2\text{Ir}(\mu\text{-phen5f})\text{Eu}(\text{TFAcA})_3]$, 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 β -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 β -dicetonatos quanto do complexo ligante de Ir(III). Na figura 12 pode ser visto a representação da estrutura molecular da molécula $[(\text{dfppy})_2\text{Ir}(\mu\text{-phen5f})\text{Eu}(\text{TFAcA})_3]$, assim como o espectro de excitação e emissão obtidos para o complexo.

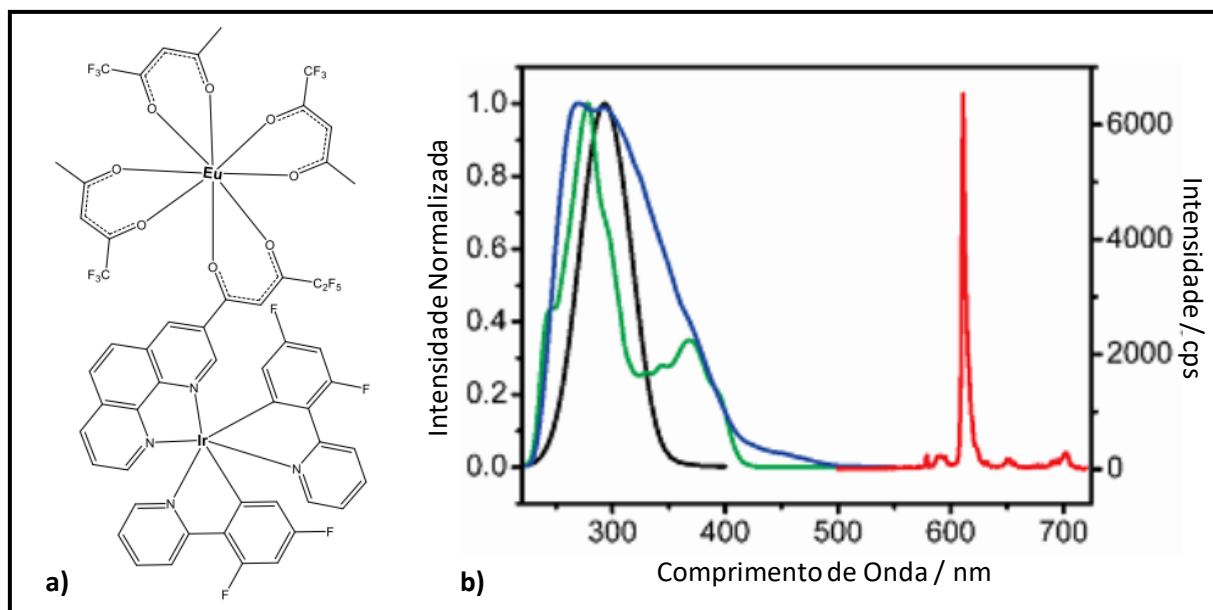


Figura 12: Linha preta: Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{TFACa})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Linha verde: Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{phen5f})_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Linha Azul: Espectro de excitação do complexo $[(\text{dfppy})_2\text{Ir}(\mu\text{phen5f})\text{Eu}(\text{TFACa})_3]$.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

Complexos heterobimetálicos contendo íons Ir(III) e outros lantanídeos também já foram reportados. No ano de 2009 Dan Li⁴⁷ e colaboradores sintetizaram um complexo contendo íons Ir(III) e Yb(III). O complexo com itérbio consite 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 β -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 β dicetona em ponte, duas moléculas de etanol, uma molécula de água e dois íons cloreto.

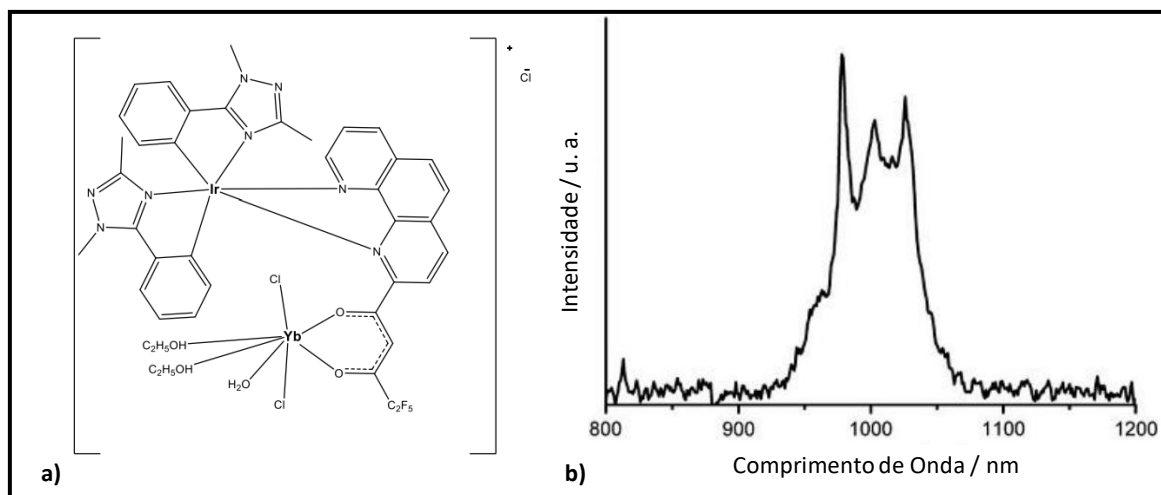


Figura 13: (a) Estrutura do complexo $[(pdt)_2Ir(\mu\text{-phen5f})YbCl_2(CH_3CH_2OH)_2(H_2O)]Cl$. (b) Espectro de emissão do complexo $[(pdt)_2Ir(\mu\text{-phen5f})YbCl_2(CH_3CH_2OH)_2(H_2O)]Cl$.⁴⁷

Lian⁴⁸ 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.

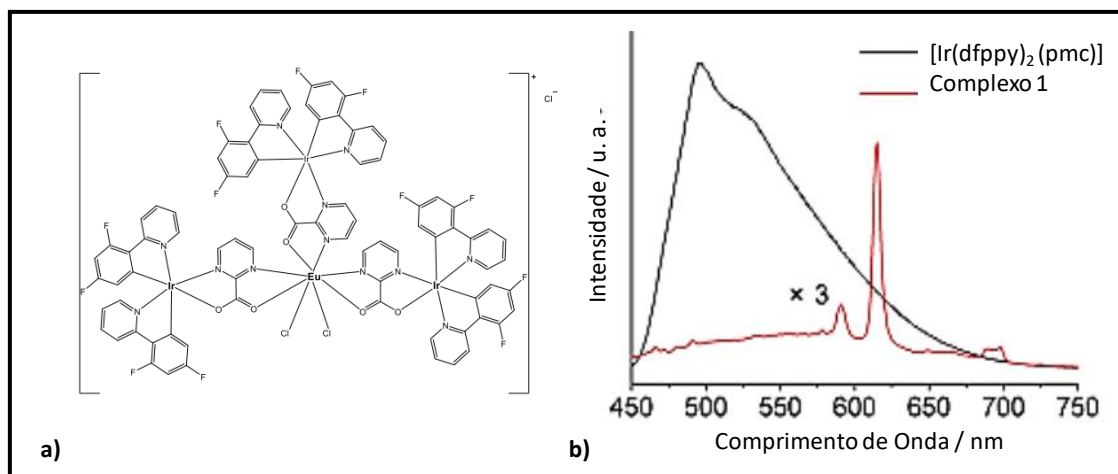


Figura 14 (a) Estrutura do complexo $[(dfppy)_2Ir(l-pmc)]_3EuCl_2$ (b) Espectros de Emissão dos complexos $[(dfppy)_2Ir(l-pmc)]_3$ (linha preta) e $[(dfppy)_2Ir(l-pmc)]_3EuCl_2$ (linha vermelha).⁴⁸

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.

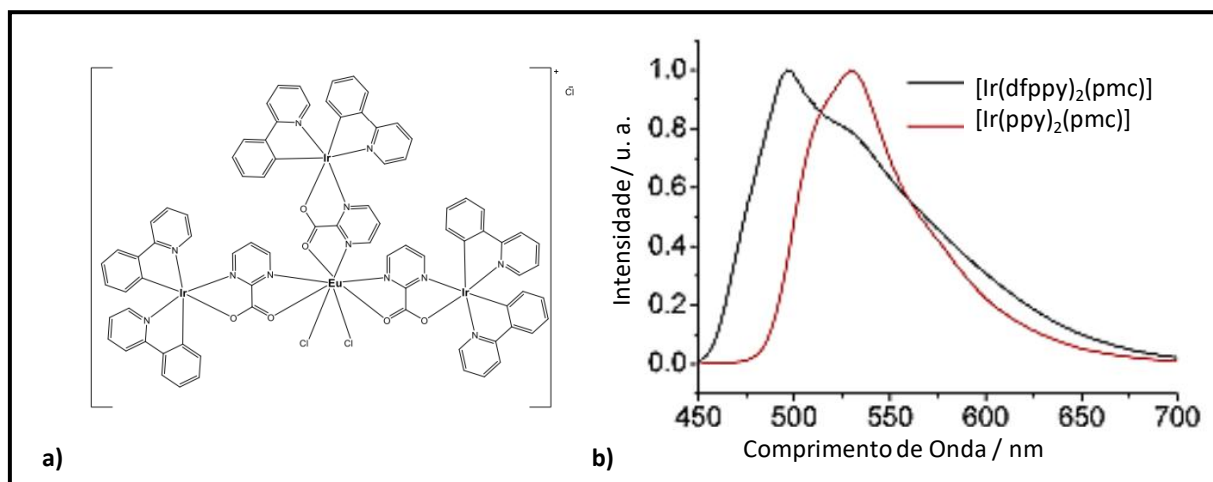


Figura 15: (a) Estrutura do complexo $[(ppy)_2Ir(l-pmc)]_3EuCl_2$. (b) Espectros de emissão dos complexos $[(dfppy)_2Ir(l-pmc)]_3EuCl_2$ e $[(ppy)_2Ir(l-pmc)]_3EuCl_2$.⁴⁸

Ainda no ano de 2011 Sykes⁴⁹ 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 β -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.

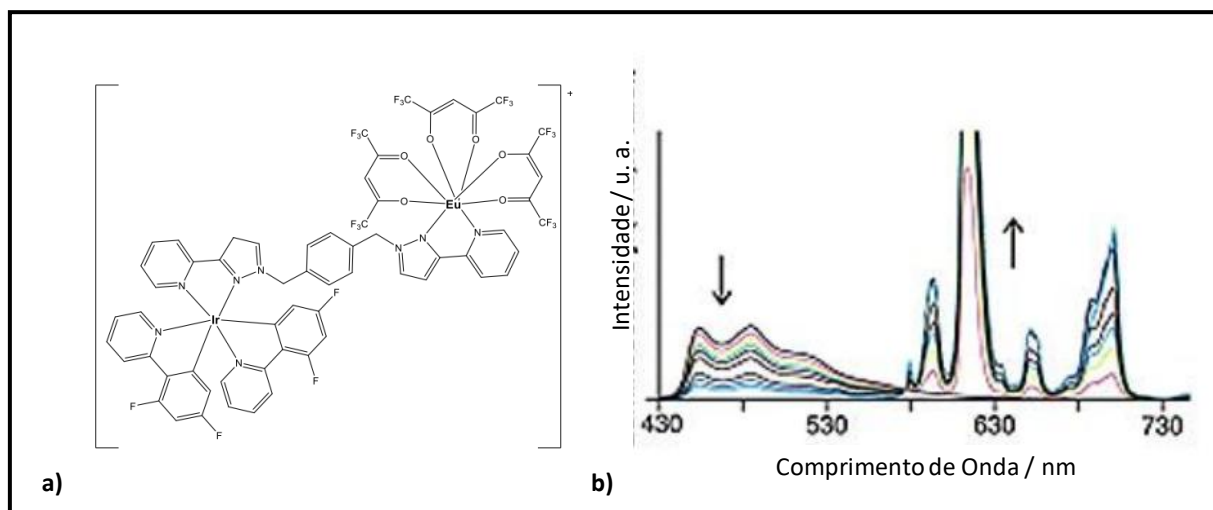


Figura 16: (a) Estrutura do complexo bimetalico com um ligante com grupos fenilpirazol separados por um grupo fenil usado como ponte entre os metais e difluorofenilpiridina coordenado ao irídio. (b) Espectro de emissão do complexo bimetalico formado.⁴⁹

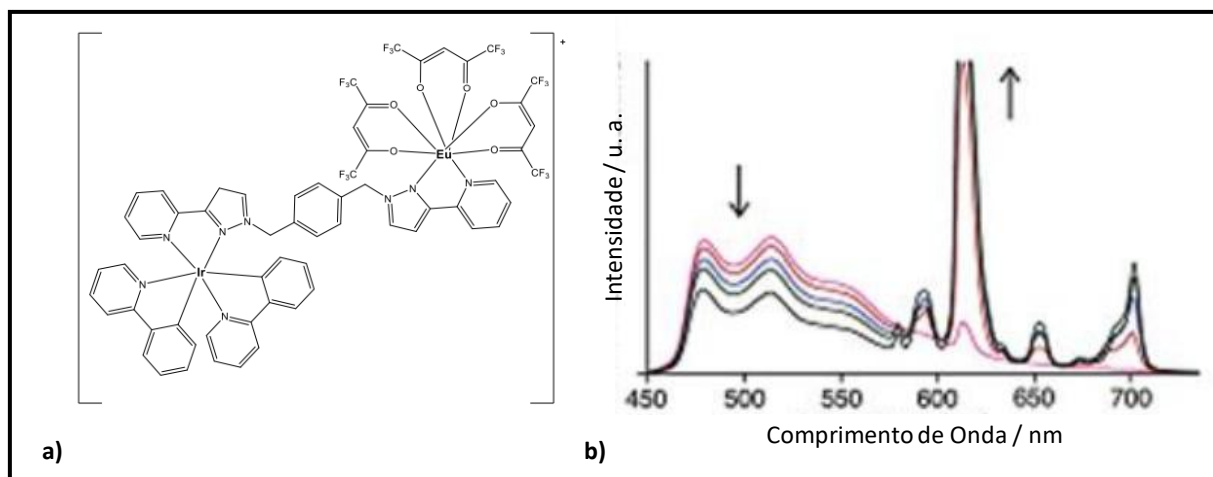


Figura 17: (a) Estrutura do complexo bimetalico com um ligante com grupos fenilpirazol separados por um grupo fenil usado como ponte entre os metais e fenilpiridina coordenado ao irídio. (b) Espectros de emissão do complexo bimetalico formado.⁴⁹

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.⁵⁰ 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).

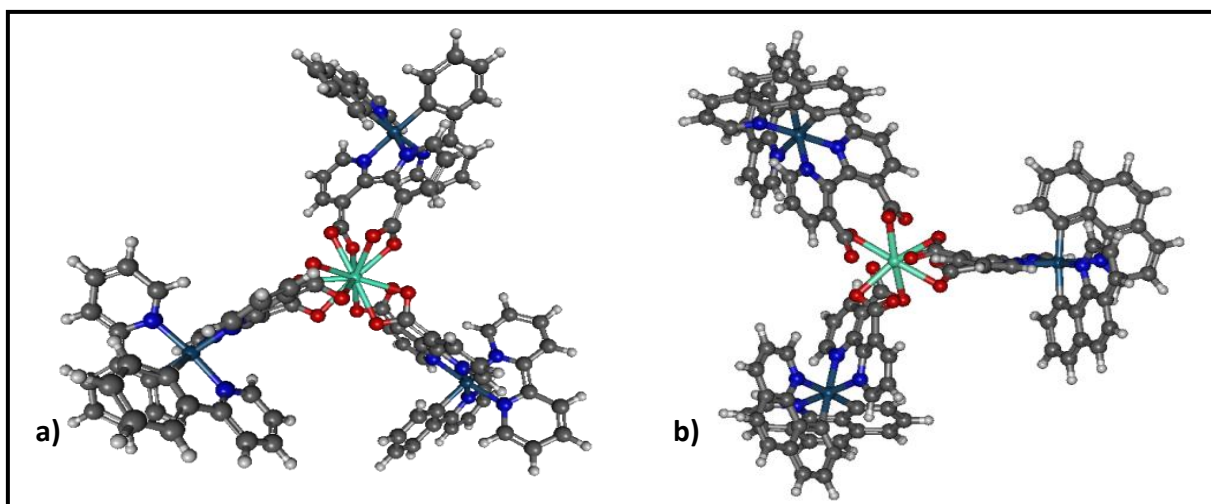


Figura 18: a) Geometria obtida para o complexo $[\text{Eu}\{\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-bpda})\}_3]$ usando o software MOPAC2012, b) Representação da estrutura do complexo $[\text{Eu}\{\text{Ir}(\text{bzq})_2(\mu\text{-bpda})\}_3]$ obtida utilizando o software MOPAC2012.

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.⁵⁰

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.⁵¹

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 (^3LC) 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.⁵²⁻⁵⁷

As misturas entre os estados $^1\text{MLCT}$ e ^3LC 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 Ψ_{T1} é a função de onda do estado excitado de mais baixa energia gerado e α é o coeficiente que dá a estimativa do grau do caráter singleto no estado tripleto não perturbado (^3LC).³⁶⁻⁴¹ O valor de α pode ser previsto aproximadamente através da Equação 9 abaixo.

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

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

Fortes doadores sigmas como C^- presentes em ligantes ciclometalantes estabilizam o estado $^1\text{MLCT}$ e diminui a diferença de energia que o separa do estado ^3LC .³⁶ 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 ^3LC , que apresenta energia maior que o estado $^3\text{MLCT}$, bastante característico em complexos com ligantes $\text{N}^{\wedge}\text{N}$.

2.10 O Pacote LUMPAC

O LUMPAC⁵⁸, *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 (Ω_λ), taxas de decaimento radiativo (A_{rad}) e taxa de decaimento não-radiativo (A_{nrad}) e eficiência quântica de emissão (η). 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 (Φ) 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.

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 Optoeletronic 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
- [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 β -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^N mostram que a capacidade de sensibilização ao íon Eu(III) após a formação do complexo heterobimetálico se deve sobretudo ao nível energético do estado 1,3MLCT 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 $[Ir(ppz)_2(bpdc)]$ com ligante, que antes da complexação apresenta luminescência na região do verde, e da não sensibilização do complexo $[Ir(ppz)_2(bqdc)]$ 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 3LC e 1MLCT , 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 5D_0 do íon Eu(III) (nível emissor de menor energia), porém, os complexos heteroléticos 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) .

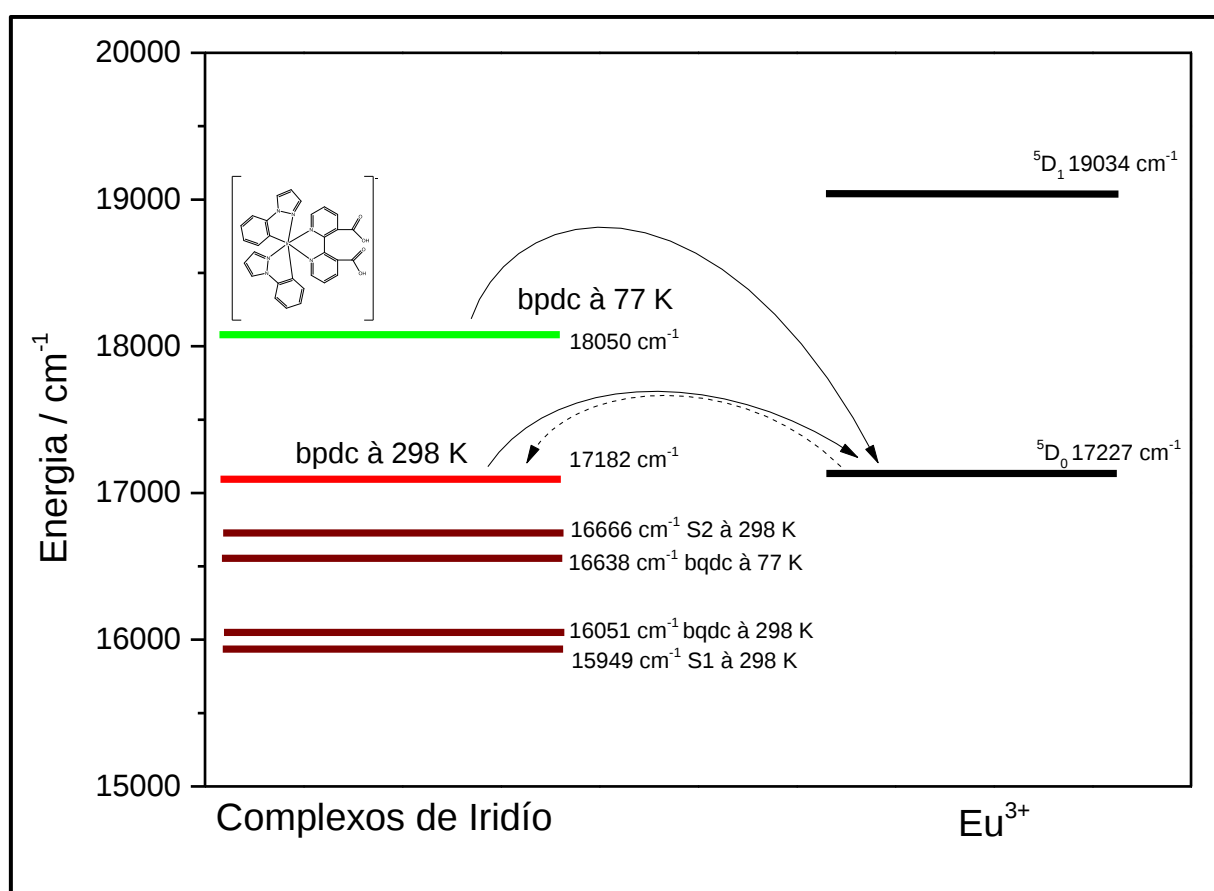


Figura 98: Diagrama de energia dos estados emissores $^1,^3\text{MLCT}$ dos complexos heteroléticos de Ir(III) estudados neste trabalho medidos à 298 K e 77 K, e a energia do nível $^5\text{D}_0$ do íon Eu(III) .

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 $^{1,3}\text{MLCT}$ formado.

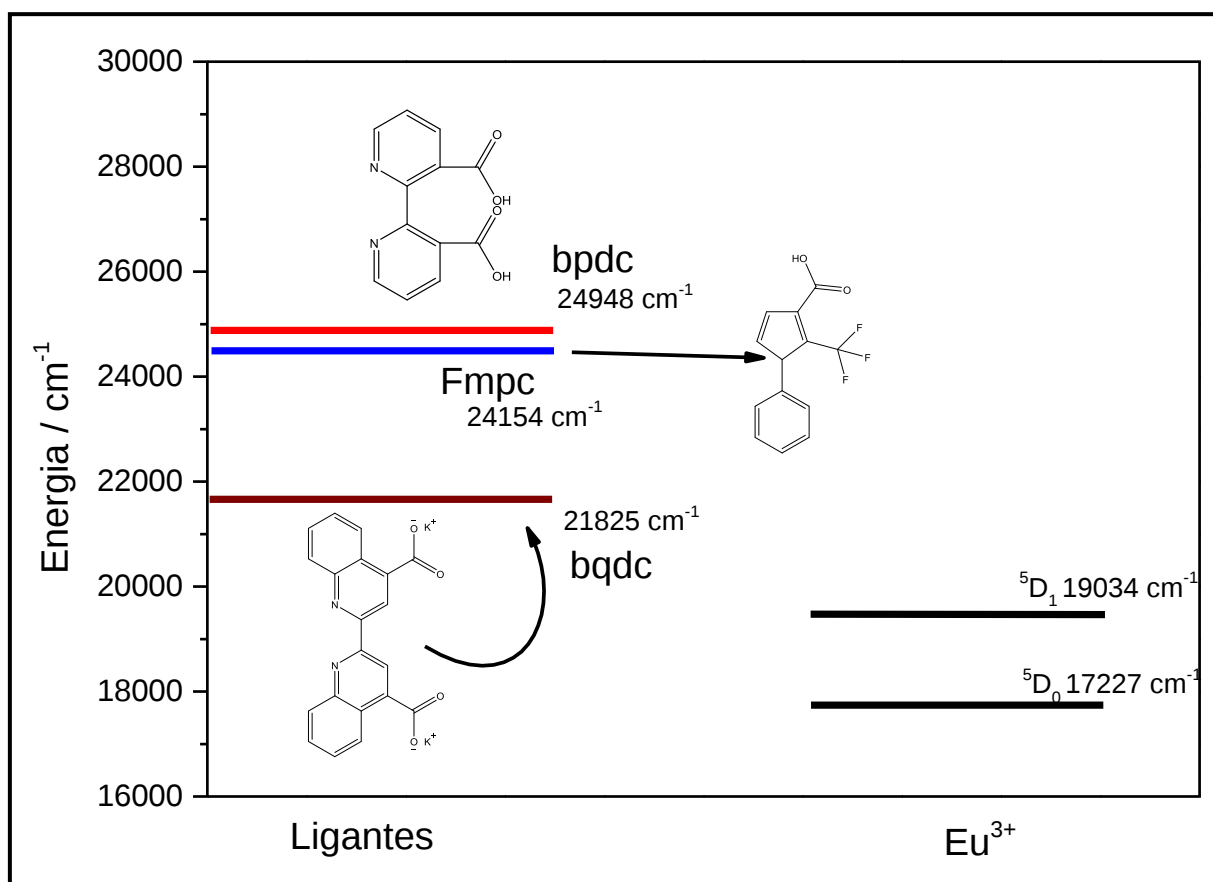


Figura 99: Diagrama de energia dos estados tripletos dos ligantes estudados neste trabalho medidos à 298 K e a energia do nível $^5\text{D}_0$ do íon Eu(III).