



Universidade Federal da Paraíba
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

Tese de Doutorado

**Desenvolvimento de novos complexos de íons
 Al^{3+} e Ga^{3+} contendo ligantes β -dicetonatos
utilizados como camada emissora em OLEDs:
Estudo Experimental e Teórico.**

Israel Ferreira da Costa

Orientador: Prof. Dr. Ercules Epaminondas de Sousa Teotonio

João Pessoa-PB

Fevereiro 2019



Universidade Federal da Paraíba
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

Tese de Doutorado

**Desenvolvimento de novos complexos de íons
 Al^{3+} e Ga^{3+} contendo ligantes β -dicetonatos
utilizados como camada emissora em OLEDs:
Estudo Experimental e Teórico.**

Israel Ferreira da Costa

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Ercules Epaminondas de Sousa Teotonio

João Pessoa-PB

Fevereiro 2019

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

C838d Costa, Israel Ferreira da.

Desenvolvimento de novos complexos de íons Al(III) e Ga(III) contendo ligantes beta-dicetonatos utilizados como camada emissora em OLEDs: Estudo Experimental e Teórico. / Israel Ferreira da Costa. - João Pessoa, 2019.

259f . : il.

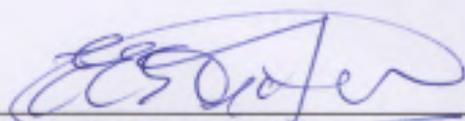
Orientação: Ercules Epaminondas de Sousa Teotonio.
Tese (Doutorado) - UFPB/CCEN.

1. OLEDs. 2. Eletroluminescência. 3. Luminescência. 4. Tris(2-acil-1,3-indandionato) de alumínio(III). 5. Tris(2-acil-1-indanonato) de alumínio(III). I. Ercules Epaminondas de Sousa Teotonio. II. Título.

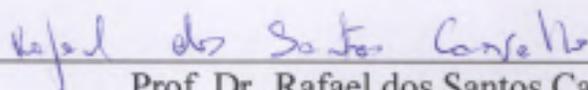
UFPB/BC

Desenvolvimento de novos complexos de íons Al^{3+} e Ga^{3+} contendo ligantes B-dicetonatos utilizados como camada emissora em OLEDs: Estudo Experimental e Teórico.

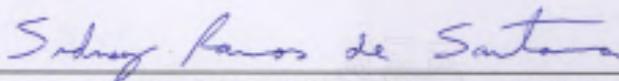
Tese de Doutorado apresentada pelo aluno Israel Ferreira da Costa e aprovada pela banca examinadora em 26 de fevereiro de 2019.



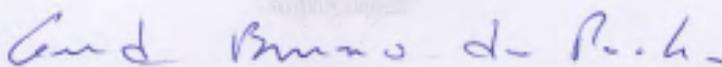
Prof. Dr. Ercules Epaminondas de Sousa Teotônio
Orientador/Presidente



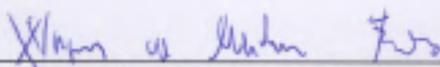
Prof. Dr. Rafael dos Santos Carvalho
Examinador



Prof. Dr. Sidney Ramos de Santana
Examinador



Prof. Dr. Gerd Bruno da Rocha
Examinador



Prof. Dr. Wagner de Mendonça Faustino
Examinador

Agradecimentos

- Ao Prof. Dr. Ercules E. S. Teotônio, pela confiança e orientação deste trabalho, por acreditar no meu potencial, por me inspirar com seu exemplo de dedicação à ciência e também por me apresentar ao mundo da Luminescência e dos Lantanídeos. Especialmente pelos ensinamentos e amizade ao longo desses anos.
- Ao Prof. Dr. Marco Cremona do Departamento de Física da PUC-RJ e a todos os alunos do Laboratório de Optoeletrônica Molecular (LOEM), especialmente a Harold e Rian por me receberem tão bem na PUC, fornecendo uma valiosa contribuição na fabricação dos OLEDs, bem como nas discussões esclarecedoras e construtivas.
- Ao prof. Dr. Sydney Ramos do Departamento de Química e Física CCA-UFPB, ao professor Gerd B. Rocha do departamento de Química da UFPB e Msc. Iran Ferreira (PPGQ-UFPB) pela contribuição na realização e análise dos cálculos teóricos.
- Ao prof. Dr. Wagner Faustino, por sua efetiva contribuição nas avaliações de seminário geral, exame de qualificação, nas disciplinas e também nas discussões do dia - dia (regradas a muito café).
- Ao Prof. Dr. Hermi Felinto Brito do IQ-USP/SP pelo incentivo constante, por ter contribuído para o desenvolvimento desse trabalho, a todos do “Laboratório dos Elementos do Bloco f” pela presteza em ajudar sempre que solicitados.

- A profa. Dra. Maria Cláudia F. C. Felinto do IPEN/USP pela colaboração na realização deste trabalho.
- Profa Dra. Juliana Alves que manteve as portas do “Laboratório de Síntese Orgânica e Biocatálise” (LASOB) sempre abertas, por se mostrar acessível.
- Aos alunos de iniciação científica: Tássio Max, Paulo Roberto e Stephanie.
- Agradeço em especial à minha família que sempre esteve ao meu lado em todos os momentos, meus pais, Antônio e Maria José, que trabalharam arduamente para que eu pudesse ter a oportunidade de estudar, aos meus irmãos: Ismael, Iradilson, Igor e minha irmã Iara. Acho que a melhor maneira de expressar minha eterna gratidão é compartilhando essa conquista com todos vocês.
- Agradeço à minha namorada Eugênia Abrantes pelo amor, paciência, apoio e incentivo durante essa difícil caminhada.
- Ao meu avô José Ferreira, meus tios, tias, primos e primas, em especial a tio galego (Valdecí) e sua família, obrigado por ter acreditado que eu poderia chegar mais longe.
- Aos meus amigos desde sempre: Clarissa (Clara), Isabelle Peixoto (belle), Gaby, Jacques, Hugo, Evandro, André, Amaurí, Ferreira, Jandeilson, Iran, Gilvan e Handerson. Ter a amizade e apoio de vocês tornou essa caminhada bem mais fácil.
- Agradeço aos meus amigos e amigas do DQ, Cleilson, Dayvison, Sófacles, Stéfani Iury, Marcelo, Inakã, Ivson, Antônio, Wellison, Flaviano e Thamires. Muito obrigado pelo apoio, pelas conversas nos corredores e todas as contribuições ao longo desses anos!
- Aos amigos do LCCQS: Hugo, Dariston, Evandro, André (Camarada), Handerson, Iran, Francisco (Chico), Clarissa, Hundemberg, Gilvan, Jandeilson, Nathália (Nah), Geórgia, Jacqueline, Elaine, Bruna, Isabele, Thiago, Ferreira, Paulo, Heberton, Tácio, Joaldo, Iana, Thatyana, Anna Paula, Isabela, Haryanne, Caio, Bárbara, Annaíres, Katharine, João Batista, Poliane. A todos muito obrigado pelos momentos de divertimento, aprendizagem, pela presença e suporte!

- Aos Professores do Laboratório LCCQS: Ercules, Wagner, José Geraldo, Júlio, Fauston e Rafaela, por todo incentivo em especial pelo esforço em manter a infraestrutura do laboratório em pleno funcionamento.
- Aos professores das disciplinas da pós-graduação que contribuíram com minha formação: Ercules, Wagner, Oscar Malta, Otávio Santana, Elizete, Silmar, Júlio, Mario Vasconcellos, Iêda e Gerd Rocha. Aos demais professores e funcionários do DQ/PPGQ.
- Ao amigo e professor de violão Jaelson Farias, pela amizade e por me apresentar ao mundo da música clássica, que é minha parceira fiel em muitos momentos da vida.
- Agradeço à todas as bandas de Rock e Heavy Metal que embalaram a escrita dessa tese madrugada adentro, a citar: Iron Maiden, Black Sabbath, Megadeth, Metallica, Sepultura, Angra, Accept, entre outras. E aos grandes violonistas: Jaelson, Carlo Marchione, Jorge Caballero, David Russel, Matt Palmer, Jerome Ducharme, Marcin Dylla, Gabriel Bianco, Ana Vidovic, entre tantos outros que se dedicam a arte de tocar esse maravilhoso instrumento, que nos trazem inspiração.
- À Linus Torvalds criador do Linux, aos desenvolvedores que contribuem, contribuíram para o crescimento e fortalecimento do GNU/Debian/Mint, bem como à toda a comunidade dos desenvolvedores do Kernel Linux, que contribuem com esse sistema aberto, seguro e de qualidade.
- Aos fóruns dedicado ao \LaTeX , pelos tutoriais e dicas que ajudaram no refinamento gráfico durante a escrita deste trabalho.
- Agradeço à CAPES, pela bolsa concedida que foi imprescindível para o desenvolvimento dessa tese de doutorado, aos auxílios e ajuda de custo para participação e divulgação dos resultados obtidos durante o desenvolvimento desse trabalho em eventos científicos.
- Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelos recursos que financiaram esse trabalho (edital-49/2013).
- À toda equipe do Laboratório Multiusuário de Caracterização e Análises (LMCA/UFPB), especialmente aos técnicos: Alexsandro, Evandro e Marcelo pela aquisição dos RMN's.

- Ao Programa de Iniciação Científica (PIVIC/PIBIC) sem o qual “talvez” eu não tivesse despertado para ciência. E foi lá onde tudo começou!
- À Universidade Federal da Paraíba, uma Instituição Pública de Ensino e Pesquisa onde encontrei ótimos professores na Graduação e Pós-Graduação, que me possibilitaram uma excelente formação, não só em química como também em muitas outras áreas do saber.



*“So, carry on, there’s a meaning
to life...”*

André Matos— —Angra

Resumo

O presente trabalho reporta a síntese, caracterização e o estudo das propriedades foto- e eletroluminescentes de compostos de íons Al^{3+} e Ga^{3+} contendo os ligantes β -dicetonatos cíclicos 2-acil-1,3-indandionatos (acind) e 2-acil-1,3-indandonatos: 2-acetil-1,3-indandionato (aind), 2-propil-1,3-indandionato (propind), 2-benzoil-1,3-indandionato (bind), 2-(4-metilfenil)-1,3-indandionato (mbind), 2-naftil-1,3-indandionato (nind), 2-acetil-1-indanonato (aci), 2-trifluoro-1-indandionato (tfi), 2-benzoil-1-indandionato (bzi). Os complexos com os íons Al^{3+} e Ga^{3+} foram sintetizados através da reação direta entre os sais (cloretos ou nitratos) destes íons com os ligantes indandionatos ou indanonatos. Todos os ligantes e complexos foram caracterizados por análise elementar (CHN), espectroscopia na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C e análise termogravimétrica (TGA). As propriedades fotofísicas dos complexos de Al^{3+} e Ga^{3+} nas formas de pó e filmes finos foram investigadas a partir dos dados espectrais de absorção na região UV-vis e os espectros de emissão registrados à temperatura ambiente (300 K) e de nitrogênio líquido (77 K). Os dados demonstraram que estes complexos exibem propriedades luminescentes similares às daquelas para o complexo Alq_3 (tris-hidroxiquinolinato de alumínio), o qual é largamente utilizado em dispositivos eletroluminescentes como camada emissora e transportadora de elétrons. No entanto, as propriedades eletrônicas destes compostos são significativamente diferentes daquelas apresentadas por este complexo de referência. Neste contexto, no presente trabalho foi desenvolvido novos dispositivos eletroluminescentes com diferentes arquitetura em que os complexos $[\text{Al}(\text{acind})_3]$ e $[\text{Al}(\text{ind})_3]$ foram empregados como camadas emissoras e transportadora de elétrons em Dispositivos Moleculares Conversores de Luz (DMCL) do tipo OLED. Esses dispositivos foram fabricados pelo método de deposição por evaporação térmica em duas configurações diferentes para os complexos Al-indandionatos: $\text{ITO}/\beta - \text{NPB}/[\text{Al}(\text{acind})_3]/\text{LiF}/\text{Al}$ (1) e $\text{ITO}/\beta - \text{NPB}/\text{spiro} - 2\text{CBP}/[\text{Al}(\text{acind})_3]/\text{Al}$ (2); e para o Al-indanonato na configuração $\text{ITO}/\beta - \text{NPB}/[\text{Al}(\text{bzi})_3]/\text{LiF}/\text{Al}$. Os dispositivos bicamadas contendo os ligantes acind apresentaram eletroluminescência vermelha, enquanto que os dispositivos de configurações tricamada apresentaram emissão intensa na região do verde. Ao contrário dos dispositivos contendo os complexos com ligantes indanonatos, o dispositivo de configuração $\text{ITO}/\beta - \text{NPB}/[\text{Al}(\text{bzi})_3]/\text{LiF}/\text{Al}$ apresentou eletroluminescência verde. As diferenças observadas foram correlacionadas com as estruturas de níveis de energia HOMO-LUMO

e gap óptico (E_{opt}) dos compostos, estimadas experimentalmente por voltametria cíclica (VC) e absorção UV-vis, respectivamente. As propriedades elétricas dos compostos nos dispositivos foram investigados com base nos gráficos da tensão aplicada (V) contra densidade de corrente ($\text{mA}\cdot\text{m}^{-2}$) e luminância ($\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$). As cores emitidas pelos compostos no estado sólido e seus dispositivos foram determinadas através das coordenadas (x, y) do diagrama de cores CIE. Os resultados obtidos demonstraram que é possível variar a cor de emissão dos dispositivos OLEDs do verde para vermelho, utilizando complexos $[\text{Al}(\text{acind})_3]$ como camadas emissoras. Em que a cor emitida reflete mudanças no processo da recombinação de carga, a emissão verde está associada a recombinação direta na camada emissora formada pelo complexo $[\text{Al}(\text{acind})_3]$, enquanto o dispositivo com emissão vermelha é resultado de uma emissão TADF baseada por éxciplex, na qual o complexo $[\text{Al}(\text{acind})_3]$ e o spiro 2-CBP atuaram como aceitadores e doadores, respectivamente. Sugerindo que os compostos desenvolvidos apresentam potencial para aplicações em sistemas emissores de luz para displays eletrônicos e/ou iluminação. A partir de perspectivas teóricas, cálculos baseados na Teoria do Funcional de Densidade (DFT), as estruturas dos complexos *mer*- e *fac*- $[\text{Al}(\text{acind})_3]$ foram otimizadas empregando o método B3LYP/6-31G(d). As propriedades estados excitados das moléculas (espectroscópicas) foram obtidas pela teoria DFT dependente do tempo (TD-DFT) empregando-se diferentes funcionais. Os resultados principalmente das energias HOMO-LUMO mostraram boas correlações com os dados determinados experimentalmente.

Palavras-chave: OLED, Eletroluminescência, Luminescência, Tris(2-acil-1,3-indandionato) de alumínio(III), Tris(2-acil-1-indanonato) de alumínio(III).

abstract

The present work reports the synthesis, characterization and studies of different photoluminescent and electroluminescent properties of Al^{3+} and Ga^{3+} ion compounds containing cyclic β -dicetonate ligands 2-acyl-1,3-indandionates (acind) and 2-acyl-1-indanonates (ind): 2-acetyl-1,3-indandionate (aind), 2-propyl-1,3-indandionate (propind), 2-benzoyl-1,3-indandionate (bind), 2-(4-methyl-phenyl)-1,3-indandionate (mbind) and 2-naphthyl-1,3-indandionate (nind), 2-acetyl-1-indanone (aci), 2-(2,2,2-Trifluoroethyl)-1-indanone (tfti), 2-benzoyl-1-indanone (bzi). Al^{3+} and Ga^{3+} complexes were synthesized by the direct reaction between the salts (chlorides or nitrates) of these ions with the indandionate ligands. All ligands and complexes were characterized by elemental analysis (CHN), Infrared Spectroscopy, ^1H and ^{13}C nuclear magnetic resonance and Thermogravimetric Analysis (TGA/DSC). The photophysical properties of the Al^{3+} and Ga^{3+} complexes in the powder and thin film forms were investigated from spectral absorption data in the UV-vis region and emission spectra recorded at room temperature (300K) and liquid nitrogen (77K). The obtained data demonstrated that these complexes exhibit luminescent properties similar to those for the Alq_3 complex (aluminum tris-hydroxyquinolate), which is widely used in electroluminescent devices as the emitter and electron carrier layer. However, the electronic properties of these compounds are significantly different from those presented by this reference complex. In this context, new electroluminescent devices were developed, with different architecture in which the complexes $[\text{Al}(\text{acind})_3]$ and $[\text{Al}(\text{ind})_3]$ were used as emitter layers and electron carrier in Molecular Devices (DMCL) of the OLED type. These devices were fabricated by thermal evaporation deposition in two different configurations: ITO/ β -NPB/ $[\text{Al}(\text{acind})_3]$ /LiF/Al (1) and ITO/ β -NPB/spiro-2CBP/ $[\text{Al}(\text{acind})_3]$ /Al (2), and ITO/ β -NPB/ $[\text{Al}(\text{ind})_3]$ /LiF/Al. The bilayer devices exhibited red electroluminescence, whereas the trilayer device exhibited green color. On the other hand, the device ITO/ β -NPB/ $[\text{Al}(\text{ind})_3]$ /LiF/Al exhibited green color electroluminescence. The observed differences were correlated with the energy levels structures and the electrical properties of the compounds. The HOMO-LUMO energy levels and energy gap (E_{opt}) of the compounds were estimated based on the technique of cyclic voltammetry (CV) and optical absorption (UV-vis), respectively. The devices presenting (1) and (2) configurations were investigated based on the current-voltage characteristic ($\text{mA}\cdot\text{m}^{-2}$) and luminance ($\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$). The colors emitted by the compounds in the solid state and their devices were determined

by the coordinates (x, y) of the CIE color diagram. Our results showed that it is possible tuning the emission color from green to red, in accordance with the change from the direct charge recombination in the emitting layer of the $[\text{Al}(\text{acind})_3]$ complexes to an exciplex-based TADF emission in which $[\text{Al}(\text{acind})_3]$ complexes and spiro 2-CBP acted as acceptor and donor, respectively. These results suggest that $[\text{Al}(\text{acind})_3]$ complexes present great potential for applications in light-emitting systems for electronic displays and/or lighting. From theoretical perspectives, calculations based on the Functional Density Theory (DFT), the structures of the mer- and fac- $[\text{Al}(\text{acind})_3]$ complexes were optimized using the B3LYP/6-31G (d) method. The excited state (spectroscopic) properties of the molecules were obtained by the time-dependent DFT theory (TD-DFT) employing different functionals (B3LYP, CAM-B3LYP, PBE1PBE, wB97XD e M06-2X). The results mainly of HOMO-LUMO showed good correlations with experimentally determined results.

Key words: OLED, Electroluminescence, Luminescence, Tris(2-acyl-1,3-indandionate) aluminum(III), Tris(2-acyl-1-indanonate) aluminum(III).

Agradecimentos	i
1 Introdução	1
1.1 OLEDs: Aplicações e Mercado	2
1.1.1 Novas Tendências em Iluminação	2
1.1.2 A Era dos Displays OLEDs	4
1.1.3 OLEDs: Desafios e perspectivas	6
1.2 Objetivos Gerais	8
1.2.1 Objetivos Específicos	8
2 Fundamentação Teórica	10
2.1 Semicondutores Orgânicos	11
2.1.1 Breve Evolução dos Semicondutores Orgânicos	11
2.1.2 Design e Arquitetura dos OLEDs	14
2.1.3 OLEDs: Princípios e mecanismo de funcionamento	16
2.1.4 Eficiência dos OLEDs	19
2.1.5 Diagrama de cromaticidade - CIE	22
2.1.6 Eletroluminescência: Mecanismos dos Materiais Emissores de Luz	24
2.1.7 Aniquilação Triplete-Tripleto (TTA)	26
2.1.8 Fluorescência Atrasada Termicamente Ativada - TADF	30
2.1.9 Design de materiais TADF	33

2.1.10	Sistema Doador-Receptor TADF Intramolecular	35
2.1.11	Sistema Doador-Receptor TADF Intermolecular	37
2.1.12	Compostos de coordenação como emissores TADF	40
2.1.13	Materiais emissores contendo íons Al^{3+} e Ga^{3+}	42
2.1.13.1	Compostos de coordenação contendo ligantes β -dicetonatos	45
2.2	Teoria do Funcional da Densidade	48
2.2.1	Equações de Kohn-Sham	49
2.2.2	Funcionais	52
2.2.3	Funções de Base	56
2.2.4	Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (TD-DFT)	60
3	Procedimentos Experimentais e Metodologia Teórica	65
3.1	Procedimentos Experimentais	66
3.1.1	Reagentes Utilizados	66
3.1.2	Tratamento dos solventes	67
3.1.2.1	Ativação da peneira molecular de 3Å	67
3.1.2.2	Ativação do Mg	67
3.1.2.3	Secagem do Tolueno e THF	67
3.1.2.4	Secagem do Metanol e Etanol	67
3.1.2.5	Purificação e Acetato de Etila	68
3.1.3	Síntese dos ligantes	68
3.1.3.1	Síntese dos ligantes 2-acetil-1,3-indandiona (aind)	68
3.1.3.2	Síntese do 2-acetil-1-indanona (aci)	70
3.1.3.3	Síntese do 2-(2,2,2-Trifluoroetil)-1-indanona (tfi)	71
3.1.3.4	Síntese do 2-benzoil-1-indanona (bzi)	71
3.1.4	Síntese dos complexos Al(III) e Ga(III)	73
3.1.4.1	Síntese dos complexos $\text{Al}(\text{acind})_3$ e $\text{Ga}(\text{acind})_3$	73
3.1.4.2	Síntese dos complexos $\text{Al}(\text{ind})_3$ e $\text{Ga}(\text{ind})_3$	75
3.1.5	Deposição dos Filmes Finos	76
3.1.6	Fabricação dos dispositivos eletroluminescentes	77
3.2	Caracterização dos Ligantes e Complexos	79
3.2.1	Análise elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio	79

3.2.2	Espectroscopia de Absorção na Região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	79
3.2.3	RMN de ^1H e ^{13}C	80
3.2.4	Análises Térmica	80
3.2.5	Espectroscopia de Absorção UV-Vis	80
3.2.6	Medidas de Voltametria Cíclica	81
3.2.7	Espectros de Fotoluminescência	81
3.2.8	Espectros de Eletroluminescência	82
3.2.9	Medidas Elétricas	82
3.2.10	Medidas de Luminância	82
3.2.11	Diagrama CIE	83
3.3	Metodologia Computacional	84
3.3.1	Estratégias e Recursos Computacionais	84
3.3.2	Cálculo da Energia de Reorganização	84
4	Resultados e Discussões	86
4.1	Análise elementar	87
4.1.1	Análise elementar CHN	87
4.1.2	Absorção na Região do Infravermelho	89
4.2	Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	94
4.2.1	RMN dos ligantes indandionatos e indanonatos	94
4.2.2	RMN dos complexos $\text{M}(\text{acind})_3$	105
4.3	Análises Termogravimétrica - TGA	111
4.3.1	Análise Térmica dos ligantes	111
4.3.2	Análise Térmica dos Complexos	113
4.4	Propriedades Ópticas	120
4.4.1	Absorção UV-Vis dos ligantes indandionas e indanonas	120
4.4.2	Absorção UV-Vis dos Complexos de $\text{Al}(\text{III})$ e $\text{Ga}(\text{III})$	122
4.5	Espectroscopia de Fotoluminescência	124
4.5.1	Fotoluminescência dos Complexos de $\text{Al}(\text{III})$ e $\text{Ga}(\text{III})$ com ligantes 2-acil-1,3-indandionato e 2-acil-1-indanonato	124
4.5.2	Espectroscopia de Fotoluminescência Resolvida no Tempo	129
4.6	Propriedades Elétricas	137

4.6.1	Propriedades Eletroquímica dos Complexos de Al(III) e Ga(III)	137
4.6.2	Propriedades eletroluminescentes dos Complexos de Al(III).	145
4.6.3	Coordenadas CIE dos dispositivos OLEDs	150
4.6.4	Eficiência eletroluminescente dos Dispositivos	151
4.7	Estudos mecânico-quântico dos complexos de Al ³⁺	154
4.7.1	Energia de Reorganização	155
4.7.2	Geometrias Moleculares do Estado Fundamental S_0	157
4.7.3	Propriedades Espectroscópicas dos complexos Al(acind) ₃	165
4.7.4	Energias de reorganização dos complexos Al(acind) ₃	168
5	Considerações Finais	174
5.1	Conclusões	175
	Referências Bibliográficas	178
A	Apêndice	205
A.1	Dados Experimentais	206
A.1.1	FTIR dos complexos de Ga(acind) ₃ e Ga(ind) ₃	206
A.1.2	RMN de ¹³ C dos ligantes	208
A.1.3	RMN de ¹ H e ¹³ C dos complexos M(acind) ₃	212
A.1.4	RMN de ¹³ C do complexo Al(aci) ₃	219
A.1.5	Análise Térmica dos complexos	220
A.1.6	Absorção UV-Vis dos Complexos de Ga(III)	223
A.1.7	Fotoluminescência dos Complexos de Ga(III) com ligantes 2-acil-1,3-indandionato e 2-acil-1-indanonato	224
A.2	Publicações durante o doutorado	226

Lista de Figuras

1.1	Aplicações dos OLEDs em iluminação.	3
1.2	Aplicações de OLEDs em dispositivos eletrônicos.	5
2.1	Estrutura de pequenas moléculas com alta conjugação.	12
2.2	Estrutura do OLED/bicamada em que o Alq_3 atua como camada emissora.	13
2.3	Arquiteturas típicas dos OLEDs em: (a) monocamada, (b) bicamada, (c) tricamada e (d) multicamada.	15
2.4	Imagem ilustrativa do processo de recombinação elétron/buraco, formação de éxcitons e emissão de luz pelos complexos na camada emissora.	16
2.5	Diagrama de bandas para um dispositivo semicondutor orgânico (tricamada) e processo esquemático para formação de éxciton.	17
2.6	Diagrama vetorial que ilustra as orientações relativas dos dois spins dos elétrons para o estado singleto e tripleto.	18
2.7	Curvas das cores padrões CIE para coordenadas $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ e $\bar{z}(\lambda)$	23
2.8	Diagrama de cromaticidade CIE ilustrando as cores da região espectral do visível, o triângulo dentro do diagrama CIE é o gamut (paleta de cores) exibida por uma HDTV.	24
2.9	Diagrama vetorial que ilustra as orientações relativas dos dois spins dos elétrons para o estado singleto e tripleto.	27

2.10	Diagrama de energia do processo de fluorescência atrasada via mecanismo TTA. Onde NR representa a relaxação não-radiativa, F_{DF} -fluorescência atrasada, F_R fluorescência radiativa, CI-processo de conversão interna e P-Fosforescência.	29
2.11	Diagrama de energia do processo de fluorescência atrasada via mecanismo TADF.	31
2.12	<i>Design</i> de moléculas (D-A) para emissão baseada em TADF.	32
2.13	Avanços no <i>design</i> molecular de compostos TADF.	34
2.14	Estrutura molecular da 4CzIPN mostrando os diferentes ângulos de torção C-N e os orbitais HOMO-LUMO.	36
2.15	Modelo simplificado do processo exciplex intermolecular para emissão TADF em OLEDs.	38
2.16	Fórmula estrutural representativa de algumas moléculas selecionadas como doadoras (m-MTDATA e TPD) e receptores (TPBi e OXD-7).	40
2.17	Estrutura molecular do complexo Cu(IPr)(py ₂ -BMe ₂), (IPr = 1,3-bis(2,6-fenil)imidazol-2-ilideno; py ₂ -BMe ₂ = di(2-piridil)dimetilborato) (a), orbitais HOMO-LUMO calculados com diferentes a ângulos de torção (N-C-Cu-N), 0° e 90°, respectivamente (b) e curva dependência da diferença de energia ΔE_{ST} , em relação ao ângulos de torção (N-C-Cu-N), calculado por DFT e TD-DFT-B3LYP/def2-SVP.	41
2.18	Configuração estrutural dos isômeros meridional (<i>mer</i>) e facial (<i>fac</i>) dos complexos tris(8-hidroxiquinolato)M(III): <i>fac</i> -Mq ₃ e <i>mer</i> -Mq ₃ , com M = Al, Ga ou In.	43
2.19	Orbitais moleculares de fronteira dos isômeros <i>mer</i> -Alq ₃ e <i>fac</i> -Alq ₃	44
2.20	Esquema geral as sínteses das β -dicetonas alifáticas (I) e cíclicas (II).	46
2.21	Fórmula estrutural representativa dos ligantes β -dicetonatos (1,3-dicetona) (a), 2-substituído-1,3-indandionas (b) e 2-substituído-1,3-indandionas (c).	47
2.22	Representação do procedimento autoconsistente (SCF).	52
3.1	Esquema geral da síntese da 2-acetilindan-1,3-dionas (acind), em que acind = aind, propind, bind, mbind e nind.	70
3.2	Esquema de síntese da 2-acetil-1-indanona (aci).	71
3.3	Esquema de síntese da 2-(2,2,2-Trifluoroacetil)-1-indanona (tfi).	71

3.4	Esquema de reação para obtenção da 1-benzoilimidazol.	72
3.5	Esquema de síntese da 2-benzoil-1-indanona (bzi)	73
3.6	Esquema de síntese dos complexos tris (2-acil-1,3-indandionato) de alumínio e gálio.	74
3.7	Esquema de síntese dos complexos tris (2-acil-1-indanonato) de alumínio (III) e gálio (III).	75
3.8	Sistema utilizado para deposição dos Filmes Finos.	76
3.9	Fórmulas estruturais das moléculas utilizadas na fabricação dos OLEDs.	78
3.10	Configurações dos OLEDs: bicamada (dispositivo 1) e tricomada (Dispositivo 2).	79
3.11	Luminômetro Konica Minolta, com fotografias do dispositivo 1c e Dispositivo 2c em funcionamento inseridas.	83
4.1	Espectro FTIR dos ligantes 2-acil-1,3-indandionas (aind, propind, bind, mbind e nind) e dos respectivos complexos $\text{Al}(\text{acind})_3\text{H}_2\text{O}$, registrados em pastilha de KBr.	91
4.2	Espectros de absorção na região do infravermelho dos complexos $\text{Al}(\text{acind})_3$ depositados na forma de filmes finos sobre substrato de silício.	92
4.3	Espectro FTIR dos ligantes 2-acil-1-indanonas (aci, tfi, e bzi) e dos complexos $\text{Al}(\text{tfi})_3$ e $\text{Al}(\text{bzi})_3$ registrados em pastilha de KBr.	93
4.4	Formas tautoméricas dos ligantes 2-acil-1,3-indandionas.	94
4.5	Espectro de ressonância magnética nuclear de próton do ligante ainD em CDCl_3	99
4.6	Espectro de ressonância magnética nuclear de próton do ligante propind em CDCl_3	99
4.7	Espectro de ressonância magnética nuclear de próton do ligante bind em CDCl_3	100
4.8	Espectro de ressonância magnética nuclear de próton do ligante mbind em CDCl_3	100
4.9	Espectro de ressonância magnética nuclear de próton do ligante nind em CDCl_3	101
4.10	Espectro de ressonância magnética nuclear de próton do ligante aci em CDCl_3	101

4.11	Espectro de ressonância magnética nuclear de próton do ligante tfi em CDCl_3 .	102
4.12	Espectro de ressonância magnética nuclear de próton do ligante bzi em CDCl_3 .	102
4.13	Espectro de ressonância magnética nuclear de próton do complexo $\text{Al}(\text{aind})_3$ em CDCl_3 .	107
4.14	Espectro de ressonância magnética nuclear de próton do complexo $\text{Al}(\text{propind})_3$ em CDCl_3 .	108
4.15	Espectro de ressonância magnética nuclear de próton do complexo $\text{Al}(\text{bind})_3$ em CDCl_3 .	108
4.16	Espectro de ressonância magnética nuclear de próton do complexo $\text{Al}(\text{mbind})_3$ em CDCl_3 .	109
4.17	Espectro de ressonância magnética nuclear de próton do complexo $\text{Al}(\text{nind})_3$ em CDCl_3 .	109
4.18	Espectro de ressonância magnética nuclear de próton do complexo $\text{Al}(\text{aci})_3$ em CDCl_3 .	110
4.19	Curvas termogravimétricas dos ligantes 2-acil-1,3-indandionas (aind, propind, bind, mbind e nafind) registradas no intervalo de 30-600 °C, sob atmosfera de N_2 (50 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$).	112
4.20	Curvas termogravimétricas dos ligantes 2-acil-1-indanona (aci, tfi e bzi) registradas no intervalo de 30-600 °C, sob atmosfera de N_2 (50 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$).	112
4.21	Curvas termogravimétricas dos complexos $\text{Al}(\text{acind})_3$ registradas no intervalo de 30-800 °C, sob atmosfera de N_2 (50 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$).	115
4.22	Curvas DSC dos complexos $\text{Al}(\text{acind})_3$ registradas no intervalo de 30-500 °C, sob atmosfera de N_2 (50 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$).	115
4.23	Curvas termogravimétricas dos complexos $\text{Al}(\text{acind})_3$ registradas no intervalo de 30-800 °C, sob atmosfera de Ar sintético (100 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$).	116
4.24	Curvas termogravimétricas dos complexos $\text{Al}(\text{ind})_3$ registradas no intervalo de 30-800 °C, sob atmosfera de N_2 (50 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$).	117
4.25	Curvas DSC dos complexos $\text{Al}(\text{ind})_3$ registradas no intervalo de 30-500 °C, sob atmosfera de N_2 (50 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$).	118
4.26	Curvas termogravimétricas dos complexos $\text{Al}(\text{ind})_3$ registradas no intervalo de 30-800 °C, sob atmosfera de Ar sintético (100 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$).	118

4.27	Espectros de absorção UV–Vis dos ligantes 2-acil-1,3-indandionas (aínd, propínd, bínd, mbínd e nínd) registrados em solução de acetonitrila (10^{-5} mol·L ⁻¹).	121
4.28	Espectros de absorção UV–Vis dos ligantes 2-acil-1-indanonas (aci, tfi e bzi) registrados em solução de acetonitrila (10^{-5} mol·L ⁻¹).	121
4.29	Espectros de absorção UV–Vis dos complexos Al(acínd) ₃ , em que acínd = aínd, propínd, bínd, mbínd e nínd, registrados em solução de acetonitrila (10^{-5} mol·L ⁻¹).	122
4.30	Espectros de absorção UV–Vis dos complexos Al(ind) ₃ , em que ind = aci, tfi e bzi, registrados em solução de acetonitrila (10^{-5} mol·L ⁻¹).	123
4.31	Espectros de absorção UV–Vis dos complexos Al(aínd) ₃ , Al(propínd) ₃ , Al(bínd) ₃ e Al(mbínd) ₃ na forma de filmes finos depositados sobre substrato de quartzo.	123
4.32	Espectros de fotoluminescência dos complexos de Al ³⁺ -indandionato no estado sólido, com excitação monitorada em 350 nm, registrados em temperatura de 77 K. Os espectros são comparados com aquele do complexo de Alq ₃ .	126
4.33	Espectros de fotoluminescência dos complexos Al(aínd) ₃ , Al(propínd) ₃ , Al(bínd) ₃ e Al(mbínd) ₃ na forma de pó (linha tracejada) e do filme fino (linha sólida), medidos no estado estacionário em temperatura de 300 K, com excitação monitorada em 350 nm.	127
4.34	Espectros de fotoluminescência dos complexos Al(ind) ₃ na forma de pó a temperatura ambiente 300 K e temperatura de nitrogênio líquido 77 K, medidos no estado estacionário, com excitação monitorada em 350 nm.	128
4.35	Espectros de fotoluminescência dos complexos Al(bzi) ₃ na forma de pó (linha tracejada) e do filme fino (linha sólida), medidos no estado estacionário a 300 K, com excitação em 350 nm.	129
4.36	Espectros de emissão resolvido no tempo dos complexos Al(aínd) ₃ (H ₂ O), na forma de pó registrados em temperatura de 77 K, com excitação em 350 nm, e tempo de atraso variado de 0-10 ms	131

4.37	Espectros de emissão resolvido no tempo dos complexos $\text{Al}(\text{bind})_3(\text{H}_2\text{O})$ na forma de pó registrados em temperatura de 77 K, com excitação em 350 nm, e tempo de atraso variado de 0-4 ms	132
4.38	Espectros de emissão resolvido no tempo dos complexos $\text{Ga}(\text{aind})_3(\text{H}_2\text{O})$, na forma de pó registrados em temperatura de 77 K, com excitação em 350 nm, e tempo de atraso variado de 0-10 ms	133
4.39	Espectros de emissão resolvido no tempo dos complexos $\text{Ga}(\text{bind})_3(\text{H}_2\text{O})$ na forma de pó registrados em temperatura de 77 K, com excitação em 350 nm, e tempo de atraso variado de 0-4 ms	134
4.40	Espectros de emissão resolvido no tempo dos complexos $\text{Al}(\text{bzi})_3$, na forma de pó registrados em temperatura de 77 K, com excitação em 350 nm, e tempo de atraso variado de 0-10 ms	135
4.41	Espectros de emissão resolvido no tempo dos complexos $\text{Ga}(\text{bzi})_3$, na forma de pó registrados em temperatura de 77 K, com excitação em 350 nm, e tempo de atraso variado de 0-10 ms	136
4.42	Voltamogramas dos complexos dos complexos $\text{Al}(\text{acind})_3(\text{H}_2\text{O})$	140
4.43	Voltamogramas dos complexos dos complexos $\text{Ga}(\text{acind})_3(\text{H}_2\text{O})$	141
4.44	Voltamogramas dos complexos dos complexos $\text{Al}(\text{ind})_3$	142
4.45	Diagramas de nível de energia rígidos para os OLEDs fabricados com configurações de dispositivo bicamada (1a, 1b e 1c).	143
4.46	Diagramas de nível de energia rígidos para os OLEDs fabricados com configurações de dispositivo tricamada (2a, 2b e 2c).	144
4.47	Diagramas de nível de energia rígidos para o OLED bicamada 1d, em que o complexo $\text{Al}(\text{bzi})_3$ atua como camada emissora.	144
4.48	Espectros de eletroluminescência dos dispositivo fabricados nas configurações bicamada, 1a, 1b, e 1c e tricamada, 2a, 2b, e 2c. Contendo os complexos $\text{A}(\text{aind})_3$ (dispositivo 1a e 2a), $\text{Al}(\text{bind})_3$ (dispositivo 1b e 2b) ou $\text{Al}(\text{mbind})_3$ (dispositivo 1c e 2c).	146
4.49	Espectros de eletroluminescência do dispositivo fabricados com configuração 1d: substrato/ITO/NPB// $\text{Al}(\text{bzi})_3$ /LiF/Al (bicamada).	147

4.50	Representação simplificada do processo de formação de éxcitons e emissão por éxciplex nos OLEDs com configuração bicamada (1a, 1b e 1c) (a) e formação de éxcitons e emissão a partir da camada do emissor do complexo (b).	148
4.51	Diagrama de cromaticidade CIE apresentando as coordenadas (x,y) para os dispositivos baseados em Al(acind) ₃ , Al(bind) ₃ e Al(mbind) ₃ , Al(bzi) ₃ . Inserção das fotografia dos OLEDs fabricados em funcionamento de acordo com a coordenada CIE.	151
4.52	Curvas características da densidade de Corrente x Tensão (J-V) para os dispositivos bi (1) e tri-camada (2) contendo os complexos Al(acind) ₃ (1a e 2a), Al(bind) ₃ (1b e 2b) e Al(mbind) ₃ (1c e 2c).	152
4.53	Curvas de Luminância–densidade de Corrente (L-J) dos dispositivos Al(acind) ₃ e Al(mbind) ₃ (acima). Curvas da densidade de Corrente x Tensão (J-V) e Luminância–densidade de Corrente (L-J) para os dispositivos bicamada 1d contendo o complexo e Al(bzi) ₃ (abaixo).	153
4.54	Configuração estrutural dos isômeros meridional (<i>mer</i>) e facial (<i>fac</i>) dos complexos tris(2-acetil-1,3-indandiona)Al(III): (a) <i>fac</i> -Al(acind) ₃ e (b) <i>mer</i> -Al(acind) ₃	155
4.55	Determinação da energia de reorganização.	156
4.56	Sobreposição entre as estruturas experimental α -Alq ₃ (cinza) e teórica (verde) otimizada utilizando cálculos <i>DFT/B3LYP/6 – 31G(d)</i> do isômero <i>mer</i> -Alq ₃	158
4.57	Orbitais KS para o complexo <i>mer</i> -[Al(acind) ₃] obtidos utilizando o método <i>B3LYP/6 – 31G(d)</i>	161
4.58	Orbitais KS para o complexo <i>fac</i> -[Al(acind) ₃] obtidos utilizando o método <i>B3LYP/6 – 31G(d)</i>	162
4.59	Níveis de energia HOMO-LUMO para os complexos <i>fac</i> -[Al(acind) ₃] calculados a partir do método <i>B3LYP/6 – 31G(d)</i>	164
4.60	Níveis de energia HOMO-LUMO para os complexos <i>mer</i> -[Al(acind) ₃] calculados a partir do método <i>B3LYP/6 – 31G(d)</i>	164

4.61	Desempenho dos funcionais de densidade (B3LYP, CAM-B3LYP, PBE1PBE e ω B97XD) para o cálculo das transições verticais singlete ($S_0 \rightarrow S_i$) e as energias dos estados tripleto de mais baixa energia dos complexos <i>mer</i> e <i>fac</i> -[Al(acind) ₃] e mer-Alq ₃ obtidos utilizando o método com o método <i>TD – DFT</i> e a base 6 – 31G(d).	166
4.62	Geometrias moleculares otimizadas para os complexos <i>mer</i> -[Al(acind) ₃] ⁻ e <i>mer</i> -[Al(acind) ₃] ⁺ e orbitais KS unicamente ocupados (SOMO) obtidos utilizando o método <i>UB3LYP/6 – 31G(d)</i>	172
4.63	Geometrias moleculares otimizadas para os complexos <i>fac</i> -[Al(acind) ₃] ⁻ e <i>fac</i> -[Al(acind) ₃] ⁺ e orbitais KS unicamente ocupados (SOMO) obtidos utilizando o método <i>UB3LYP/6 – 31G(d)</i>	173
A.1	Espectro FTIR dos ligantes 2-acil-1,3-indandionas (aind, propind, bind, mbind e nind) e dos complexos Ga(acind) ₃ H ₂ O, registrados em pastilha de KBr.	206
A.2	Espectro FTIR dos ligantes 2-acil-1-indanonas (aci, tfi, e bzi) e dos complexos Ga(tfi) ₃ registrados em pastilha de KBr.	207
A.3	Espectro de RMN ¹³ C (50 MHz) em CDCl ₃ do ligante aind.	208
A.4	Espectro de RMN ¹³ C (50 MHz) em CDCl ₃ do ligante propind.	208
A.5	Espectro de RMN ¹³ C (101 MHz) em CDCl ₃ do ligante bind.	209
A.6	Espectro de RMN ¹³ C (101 MHz) em CDCl ₃ do ligante mbind.	209
A.7	Espectro de RMN ¹³ C (101 MHz) em CDCl ₃ do ligante nind.	210
A.8	Espectro de RMN ¹³ C (101 MHz) em CDCl ₃ do ligante aci.	210
A.9	Espectro de RMN ¹³ C (101 MHz) em CDCl ₃ do ligante tfi.	211
A.10	Espectro de RMN ¹³ C (101 MHz) em CDCl ₃ do ligante bzi.	211
A.11	Espectro de RMN ¹³ C (101 MHz) em CDCl ₃ do complexo Al(aind) ₃	212
A.12	Espectro de RMN ¹³ C (101 MHz) em CDCl ₃ do complexo Al(propind) ₃ . . .	212
A.13	Espectro de RMN ¹³ C (101 MHz) em CDCl ₃ do complexo Al(bind) ₃	213
A.14	Espectro de RMN ¹³ C (50 MHz) em CDCl ₃ do complexo Al(mbind) ₃	213
A.15	Espectro de RMN ¹³ C (101 MHz) em CDCl ₃ do complexo Al(nind) ₃	214
A.16	Espectro de RMN ¹ H (400 MHz) em CDCl ₃ do complexo Ga(aind) ₃	214
A.17	Espectro de RMN ¹ H (400 MHz) em CDCl ₃ do complexo Ga(propind) ₃ . . .	215
A.18	Espectro de RMN ¹ H (400 MHz) em CDCl ₃ do complexo Ga(bind) ₃	215

A.19 Espectro de RMN ^1H (400 MHz) em CDCl_3 do complexo $\text{Ga}(\text{mbind})_3$	216
A.20 Espectro de RMN ^1H (400 MHz) em CDCl_3 do complexo $\text{Ga}(\text{nind})_3$	216
A.21 Espectro de RMN ^{13}C (101 MHz) em CDCl_3 do complexo $\text{Ga}(\text{aind})_3$	217
A.22 Espectro de RMN ^{13}C (101 MHz) em CDCl_3 do complexo $\text{Ga}(\text{propind})_3$	217
A.23 Espectro de RMN ^{13}C (101 MHz) em CDCl_3 do complexo $\text{Ga}(\text{bind})_3$	218
A.24 Espectro de RMN ^{13}C (101 MHz) em CDCl_3 do complexo $\text{Ga}(\text{mbind})_3$	218
A.25 Espectro de RMN ^{13}C (101 MHz) em CDCl_3 do complexo $\text{Ga}(\text{nind})_3$	219
A.26 Espectro de RMN ^{13}C (101 MHz) em CDCl_3 do complexo $\text{Al}(\text{aci})_3$	219
A.27 Curvas termogravimétricas dos complexos $\text{Ga}(\text{acind})_3$ registradas no intervalo de 30-800 °C, sob atmosfera de N_2 (50 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	220
A.28 Análises de DSC dos complexos $\text{Ga}(\text{acind})_3$ registradas no intervalo de 30-500 °C, sob atmosfera de N_2 (50 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	220
A.29 Curvas termogravimétricas dos complexos $\text{Ga}(\text{acind})_3$ registradas no intervalo de 30-800 °C, sob atmosfera de Ar sintético (100 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	221
A.30 Curvas termogravimétricas dos complexos $\text{Ga}(\text{ind})_3$ registradas no intervalo de 30-800 °C, sob atmosfera de N_2 (50 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	221
A.31 Análises de DSC dos complexos $\text{Ga}(\text{ind})_3$ registradas no intervalo de 30-500 °C, sob atmosfera de N_2 (50 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	222
A.32 Curvas termogravimétricas dos complexos $\text{Ga}(\text{ind})_3$ registradas no intervalo de 30-800 °C, sob atmosfera de Ar sintético (100 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	222
A.33 Espectros de absorção UV–Vis dos complexos $\text{Ga}(\text{acind})_3$, em que acind = aind, propind, bind, mbind e nind, registrados em solução de acetonitrila (10^{-5} $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$).	223
A.34 Espectros de absorção UV–Vis dos complexos $\text{Ga}(\text{ind})_3$, em que ind = aci, tfi e bzi, registrados em solução de acetonitrila (10^{-5} $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$).	223
A.35 Espectros de fotoluminescência dos complexos de Ga^{3+} -indandionato no estado sólido, com excitação monitorada em 350 nm, registrados em temperatura de 77 K. Os espectros são comparados com aquele do complexo de Alq_3	224
A.36 Espectros de fotoluminescência dos complexos $\text{Ga}(\text{ind})_3$ na forma de pó a temperatura ambiente 300 K e temperatura de nitrogênio líquido 77 K, medidos no estado estacionário, com excitação monitorada em 350 nm.	225

Lista de Tabelas

3.1	Substâncias utilizadas e procedência.	66
4.1	Dados experimentais e esperados para as análises elementar de C e H dos ligantes 2-acil-1,3-indandionas.	87
4.2	Dados experimentais e teóricos da análise elementar de C e H dos ligantes 2-acil-1-indanonas.	87
4.3	Valores experimentais e teóricos de análise elementar de C, H nos complexos de Al(III) e Ga(III) com ligantes 2-acil-1,3-indandionatos.	88
4.4	Valores experimentais e teóricos de análise elementar de C, H nos complexos de Al(III) e Ga(III) com ligantes 2-acil-1-indanonatos.	89
4.5	Atribuição dos sinais de RMN ^{13}C para os ligantes 2-acil-1,3-indandionatos	103
4.6	Atribuição dos sinais de RMN ^{13}C para os ligantes 2-acil-1-indanonatos . .	104
4.7	Intervalos de temperatura e perdas de massa obtidas nas análises termogravimétricas dos complexos de Al(III) e Ga(III).	119
4.8	Valores medidos para os níveis HOMO e LUMO para os complexos Al(acind) ₃ .	143
4.9	Distâncias de ligação calculadas dos poliedros de coordenação nas estruturas dos isômeros <i>mer</i> e <i>fac</i> dos complexos [Al(acind) ₃], utilizando-se a metodologia B3LYP/6-31G(d).	160
4.10	Energias dos orbitais KS de fronteira (HOMO e LUMO) e diferença de energia entre estes orbitais (<i>gap</i>), para as estruturas dos complexos otimizadas com a metodologia B3LYP/6-31G(d).	163

4.11	Energias de transições eletrônicas entre estados singletos $\mathbf{S}_0 \rightarrow \mathbf{S}_1$ (em nm) e suas respectivas forças do oscilador e energia do primeiro estado tripleto excitado (em nm).	167
4.12	Tabelas das energias livres (em Hartrees) preditas teoricamente para os complexos neutros e nas formas catiônica e aniônica. Os cálculos para os complexos neutros foram realizados utilizando-se a metodologia B3LYP/6-31G(d), enquanto os cálculos envolvendo cátions e ânions foram realizados com a metodologia irrestrita UB3LYP/6-31G(d).	169
4.13	Energias de reorganização dos isômeros geométricos <i>fac</i> e <i>mer</i> dos compostos de fórmulas moleculares $[\text{Al}(\text{aind})_3]$ e $[\text{Alq}_3]$	170

Lista de Símbolos

β -NPB	N,N'-bis(naftaleno-2-il)-N,N'-bis(fenil)-benzidina
Alq ₃	Tris(8-hydroxyquinolato)aluminium
CBB	Camada Bloqueadora de Buracos
CBE	Camada Bloqueadora de Elétrons
CCSD	Coupled-Cluster Singles Doubles
CEL	Camadas Emissoras de Luz
CIB	Camada Injetora de Buracos
CIE	Camada de Injeção de Elétrons
CRT	Cathode Ray Tube
CTB	Camada Transportadora de Buracos
CTE	Camada Transportadora de Elétrons
DFT	Density Functional Theory
DHDF	Double-hybrid density functionals
EL	Eletroluminescência

EQE	Eficiência Quântica Externa
FMO	Frontier Molecular Orbital
GGA	Generalized Gradient Approximation
GTO	Gaussian Type Orbitals
HONTO	Higher Occupied Natural Transition Orbital
Hyper-GGA	Hyper-Generalized Gradient Approximation
ICT	Intramoleccullar Charge Transfer
ISC	Intersystem Crossing
ITO	Indium Tin Oxide
ITO	Óxido de Índio dopado com Estanho
LCAO	Linear Combination of Atomic Orbitals
LCD	Liquid Crystal Display
LDA	Local Density Approximation
LUNTO	Lowest Unoccupied Natural Transition Orbital
Meta-GGA	Meta-Generalized Gradient Approximation
MLCT	Metal to Ligand Charge Transfer
MTCD	1-(3-metilfenil)-1,2,3,4-tetrahidroquinolina-6-carboxialdehido-1,1 - difenilhidrazona
NPD	N,N'-Bis(1-naftil)-N,N'-difenil-(1,1'-bifenil)-4,4'-diamina
NTO	Natural Transition Orbital
OLEDs	Organic Light-Emitting Diodes
PhOLEDs	Phosphorescence OLEDs
PLQY	Photoluminescence Quantum Yield

rISC	reverse Intersystem Crossing
Spiro-2CBP	2,7-bis(9-carbazolil)-9,9-spirobifluoreno
STO	Slater Type Orbitals
TADF	Thermally Activated Delayed Fluorescence
TD-DFT	Time Dependent Density Functional Theory
TF	Triplet Fusion
TFT LCD	Thin Film Transistor Liquid Crystal Display
TPD	N,N'-Bis(3-metilfenil)-N,N'-difenilbenzidino
TTA	Triplet-Triplet Annihilation

CAPÍTULO 1

Introdução



1.1 OLEDs: Aplicações e Mercado

Atualmente, o mercado de iluminação, displays e dispositivos eletrônicos para vários fins está passando por um processo de revolução. Os diodos Orgânicos emissores de Luz, denominação advinda do inglês “*Organic Light-Emitting Diodes*” (OLEDs), têm sido os grandes protagonistas por essa inovação, intensificada especialmente na última década.^[1] Neste sentido, pesquisas envolvendo novos materiais luminescentes têm ganhado grande importância no cenário mundial, e atraído a atenção de pesquisadores tanto da academia como das grandes indústrias.^[2,3] Diversos materiais com propriedades luminescentes melhoradas vêm sendo desenvolvidos com a intuito de tornar os OLEDs mais eficientes,^[4] considerando a atual era digital, em que a sociedade cada vez mais consome dispositivos eletrônicos para diversas finalidades, tais como lazer, trabalho, locomoção e etc.^[5]

A demanda por novas tecnologias para “displays” e iluminação vem acompanhado por um crescente consumo de energia elétrica. Nesse contexto, surge o problema da escassez energética, o que a torna um recurso cada vez mais caro. Assim, se faz necessário melhorar a eficiência energética desses dispositivos eletrônicos. Nesse cenário, os OLEDs se apresentam como componentes-chave dessas novas tecnologias, e têm sido considerados como os melhores candidatos para nova geração de telas coloridas (*full-color*), e também como futura fonte de iluminação eficiente, devido às suas características únicas.^[6]

1.1.1 Novas Tendências em Iluminação

Nos últimos anos, surgiram novas tecnologias para iluminação, sendo a tecnologia LED a que mais ganha destaque a atualidade. Apesar de serem utilizados em diversos produtos no mercado como em televisores, smartphones, faróis de carro, painéis publicitários etc, sua maior relevância está no setor de iluminação. Nos dias atuais, a iluminação assume a importante função de criar ambientes com identidade própria, tornando-os mais agradáveis, através dos efeitos decorativos do LED.

Estima-se que cerca de 20% de toda energia elétrica produzida no mundo é consumida de forma ineficiente em iluminação de um modo geral.^[7] Desse modo, o desenvolvimento de novas tecnologias de iluminação mais eficientes, têm sido uma preocupação constante.

Nos últimos anos houve uma grande evolução nessa área, fazendo-se uma comparação entre as lâmpadas LED e às lâmpadas fluorescentes e incandescentes, com potência equivalente, é estimado que as lâmpadas LEDs sejam 60% mais eficientes energeticamente quando comparadas com as lâmpadas fluorescentes compactas, e 90% mais eficientes quando comparadas com lâmpadas incandescentes.^[8]

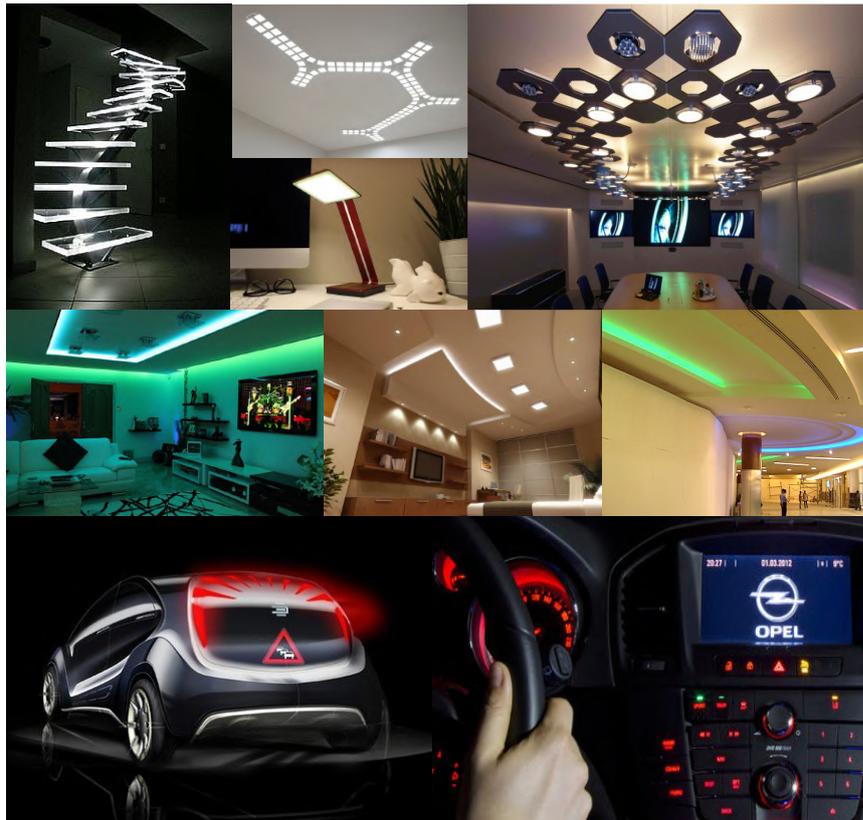


FIGURA 1.1: Aplicações dos OLEDs em iluminação.

No ano de 2014, Isamu Akasaki, Hiroshi Amano e Shuji Nakamura foram laureados com o Prêmio Nobel de Física. Estes pesquisadores inventaram uma nova fonte de luz azul de alta eficiência energética. Essa descoberta teve grande importância, pois a componente de cor azul é indispensável na fabricação de telas coloridas (full-color) baseadas em LED e para aplicações em iluminação de um modo geral.^[9-11] A principal relevância dessa invenção é que ela possibilitou o surgimento do LED que emite luz branca com alto brilho, sendo energeticamente mais eficientes e possuindo longa duração de funcionamento. Além disso, ao contrário das lâmpadas fluorescentes, elas não contêm mercúrio, o que as torna uma tecnologia ambientalmente limpa.^[8] Desse modo, as lâmpadas LEDs estão substituindo gradativamente às lâmpadas incandescentes e fluorescentes.

No entanto, essa tecnologia de iluminação já vêm sendo substituída pelas novas lâmpadas que utilizam OLEDs em sua fabricação.^[2,3,7] Além dos OLEDs apresentarem mais eficiência em sistemas de iluminação que os de LEDs, possuem outras vantagens significativas, tais como, possibilidade de funcionamento em temperaturas baixas (lâmpadas frias),^[12] cores de emissão homogêneas, pois emitem uma luz branca “brilhante” mais agradável a visão humana (não emitem luz a partir um único ponto). Além disso, essas lâmpadas apresentam diferentes possibilidades de formatos, criando um sistema de iluminação multifuncional integrado e compatível com todo e qualquer espaço, estabelecendo assim, um novo conceito na “arquitetura”, e na indústria automotiva ([Figura 1.1](#)).

1.1.2 A Era dos Displays OLEDs

Na última década observou-se uma rápida transformação em termos de tecnologia de display, que evoluiu da tela convencional CRT para LCD , TFT-LCD , LED-LCD, e atualmente o LED. No entanto, esse mercado lucrativo de displays está vislumbrado com as várias possibilidades e melhorias advindas da utilização da tecnologia OLED para utilização em televisores, computadores, notebooks, smartphones e tablets. Este é um mercado que tem crescido rapidamente devido ao aumento de demanda por computadores portáteis leves (“ultrabooks”), aparelhos de comunicação e produtos eletrônicos em geral ([Figura 1.2](#)). De modo, que existe uma grande competição entre as grandes indústrias multinacionais desse setor.^[2,13,14]



FIGURA 1.2: Aplicações de OLEDs em dispositivos eletrônicos.

Recentemente, a LG começou a produzir TVs de 55", 65", 77" e a TV 4K full-color OLED. Além da LG, a Samsung também lançou seu novo modelo 55" (UHD-TV OLED). Outras empresas que atuam nesse mercado, incluindo a Sharp, a AU Optronics, BOE Display, e Panasonic, estão muito perto de lançar seus modelos de TVs baseadas na tecnologia OLED.^[3] Este ano, a LG Display anunciou um planejamento de investir até 2020 pelo menos 20 trilhões de won (\$20,00 bilhões) principalmente em displays OLEDs para grandes produtos como TVs e telas flexíveis para smartphones e wearables.^[13] A LG e a Samsung estão implementando a tecnologia OLED também nos chamados relógios inteligente (smartwatches).^[3] E nesse contexto, uma nova companhia chamada de JOLED, foi fundada pelas gigantes japonesas Sony, Panasonic e Government Affiliated Innovation Network Corporation of Japan (INCJ), esta companhia planeja produzir a partir de 2020, displays OLEDs de tamanho médio (10-20") em larga escala, e planeja investir \$840.000.000 nessa planta industrial. Isso evidencia que o mercado global de displays OLED está crescendo rapidamente, e deve dominar as indústrias de displays logo em breve.^[15-18]

Os displays à base de OLEDs apresentam excelentes características que os diferenciam de outros tipos de displays, tais como: a elevada eficiência energética, alto contraste, emissão intensa de cores mais puras, alto brilho, elevado ângulo de visão, telas flexíveis, alta resolução de imagem, larga faixa de temperatura de funcionamento. Além disso, telas

OLEDs são superior para fabricação de displays 3D, pois sua capacidade de resposta é cerca de 1000 vezes mais rápida do que telas LCD. Assim, é esperado que em poucos anos as telas à base de OLEDs possam substituir às telas constituídas por LEDs convencionais ou os displays à base de cristal líquido (LCD-Liquid Crystal Display).^[3]

1.1.3 OLEDs: Desafios e perspectivas

Apesar dos grandes avanços ocorridos principalmente nas duas últimas décadas, onde obteve-se dispositivos OLEDs com características superiores aos LEDs e LCDs. É importante destacar que ainda existem desafios consideráveis na busca de materiais que possibilitem o desenvolvimento de dispositivos OLEDs mais estáveis e eficientes. Tais como, desenvolver materiais com elevada rendimento quântico de emissão que possibilitem dispositivos mais eficientes, que possam emitir cores monocromática intensa, em especial compostos estáveis que possam emitir luz na região azul, que atualmente ainda sofrem com baixa estabilidade dos dispositivos, e alto custo de fabricação.^[19] Estas dificuldades devem ser superadas, a fim de tornar a tecnologia OLED menos dispendiosa e mais atrativa, com elevada eficiência energética que possibilite melhor desempenho.^[4,20,21]

Embora os OLEDs tenham grande potencial para aplicação em monitores de tela plana e em iluminação que sejam ecologicamente corretos, muitos desses sistemas sofrem baixas eficiências quânticas internas e externas. Nesse sentido, os estudos na área de OLEDs estão focados principalmente em duas características: (1) entender o transporte e combinação de cargas no dispositivo eletroluminescente baseado em pequenas moléculas, e (2) desenvolvimento de novos materiais que possam atuar eficientemente como camadas transportador de elétron (ETL) ou buraco (HTL),^[22] ou como camada emissora.

Materiais utilizados como emissores em OLEDs têm importância fundamental no desempenho do dispositivo. É bem conhecido que os materiais emissores em OLEDs convencionais sofrem perdas significativas durante o processo de emissão de luz, em que 75% dos estados excitados tripleto sofre processos de desativação eficientes através de decaimento não-radioativo para o estado fundamental, à temperatura ambiente, o que pode limitar drasticamente a eficiência quântica interna (IQE). Neste contexto, existe um crescente interesse no desenvolvimento de dispositivos eletroluminescentes à base de materiais contendo íons metálicos que possam atuar como camada emissora, de modo a

superar os baixos limites teóricos de eficiência quântica interna (IQE) dos OLEDs.

Diante desse cenário, diferentes estratégias têm sido adotadas para diminuir a perda de energia, levando a novos dispositivos eletrônicos a uma alta IQE que podem atingir 100%, tais como (i) o uso de íons pesados na camada orgânica emissora aumentando o decaimento radiativo pelo fenômeno de fosforescência;^[23-25] (ii) o uso de compostos de coordenação a base de terras-raras que apresentam eficiente transferência de energia intramolecular do estado tripleto excitado do ligante para o nível excitado $(2S+1)L_J$ do metal;^[26-28] (iii) a investigação de processo up-conversion de aniquilação tripla-triplete (TTA);^[29-31] e (iv) compostos com fluorescência atrasada e termicamente ativada (TADF).^[2,32,33] Desse modo, compostos de coordenação com diferentes centros metálicos, têm sido sintetizados de forma racional e aplicados com sucesso na obtenção de dispositivos eletroluminescente.^[4,14,23,34-38] Esse grande interesse vêm desde o desenvolvimento do primeiro dispositivo OLED, quando Tang e VanSlyke aplicaram o complexo Tris(hidroxiquinolinato) de alumínio (Alq_3) como emissor de luz.^[39]

Embora o Alq_3 tenha baixa eficiência de luminescência, esse sistema apresenta alta intensidade de emissão de luz nos OLEDs, alta estabilidade na formação de filmes, alta mobilidade de carga e boa estabilidade diante das condições de operação do dispositivo.^[40-42] Por isso, essa classe de compostos de coordenação contendo o 8-hidroxiquinolinato e seus derivados como ligante continuam a ser bastante explorados tanto do ponto de vista experimental quanto teórico.^[43-50] No entanto, o desenvolvimento de novos complexos com diferentes centros metálicos e outros ligantes orgânicos, a exemplo das β -dicetonas, que possam substituir a hidroxiquinolina com o propósito de melhorar as propriedades luminescentes e no transporte de carga, podendo abrir novas alternativas para aplicações de compostos mais eficientes e que possam exibir diferentes cores de emissão em OLEDs.

1.2 Objetivos Gerais

O objetivo principal da presente tese é a síntese, o estudo teórico, e a investigação das propriedades foto- e eletroluminescentes de novos compostos de coordenação contendo íons Al^{3+} , Ga^{3+} e ligantes orgânicos da classe das β -dicetonas cíclicas: 2-acil-1,3-indandionas e 2-acil-1-indanonas. Em que os complexos estudados sejam aplicados como camadas emissoras em dispositivos OLEDs.

1.2.1 Objetivos Específicos

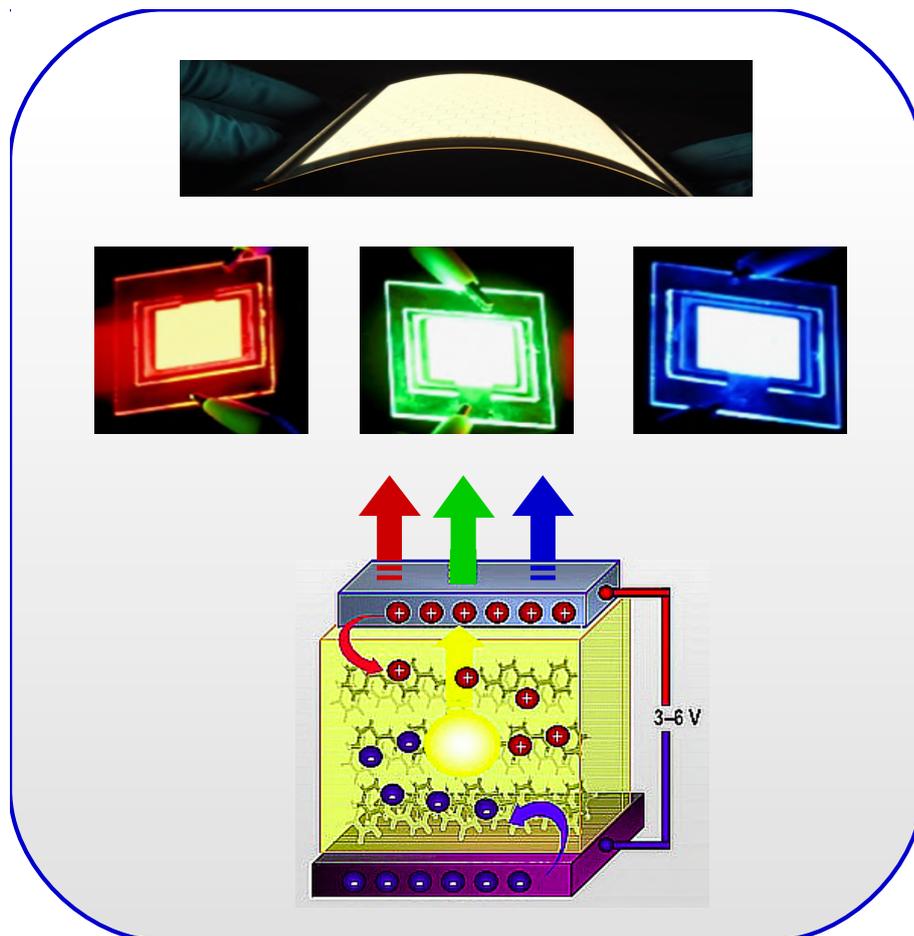
- Sintetizar e caracterizar os ligantes 2-acil-1,3-indandionas e 2-acil-1-indanonas;
- Sintetizar e caracterizar os complexos com íons Al^{3+} , Ga^{3+} com os ligantes 2-acil-1,3-indandionatos e 2-acil-1-indanonatos;
- Investigar as propriedades térmicas dos complexos utilizando as técnicas de DTG e DSC;
- Investigar as propriedades eletroquímicas dos complexos sintetizados;
- Estudar as propriedades espectroscópicas dos complexos sintetizados, por meio de espectroscopia eletrônica de absorção UV-Vis, espectroscopia de fotoluminescência em tempo estacionário, e resolvida no tempo a temperatura ambiente e de nitrogênio líquido;
- Produzir os filmes finos dos complexos sintetizados;
- Realizar um estudo comparativo entre o filme depositado e os complexos sintetizados na forma de pó, por meio técnicas experimentais, tais como: determinação da espessura, espectroscopia eletrônica de absorção UV-Vis, espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho, e fotoluminescência, com a finalidade de averiguar a estabilidade dos materiais para formação dos filmes finos;
- Estimar experimentalmente os níveis de energia HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) e LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) através de medidas de

voltametria cíclica, em conjunto com as medidas de absorção UV-Vis dos filmes dos produzidos;

- Fabricar e otimizar dispositivos eletroluminescentes contendo os complexos sintetizados como camadas emissoras de luz;
- Realizar caracterização elétrica quanto a eficiência dos dispositivos eletroluminescentes;
- Investigar as propriedades estruturais e espectroscópicas dos compostos utilizando cálculos mecânico quânticos baseados na Teoria de Funcional de Densidade (DFT e TD-DFT);

CAPÍTULO 2

Fundamentação Teórica



2.1 Semicondutores Orgânicos

2.1.1 Breve Evolução dos Semicondutores Orgânicos

O século XX foi marcado por notáveis avanços na eletrônica. Tal progresso pode ser diretamente relacionado à descoberta e desenvolvimento de diversos materiais semicondutores, baseados principalmente em silício, germânio, nitreto e arseneto de gálio. Nesse cenário, pesquisas cujo objetivos eram direcionados para o desenvolvimento de novos materiais aplicados na preparação e aprimoramento de novos semicondutores, emergiram rapidamente como um campo promissor de pesquisa, com aplicações em diversas áreas.

Agora, estamos diante de uma nova revolução da eletrônica que se tornou possível devido ao desenvolvimento e compreensão de uma nova classe de materiais, comumente conhecidos como semicondutores orgânicos. Embora as propriedades ópticas e eletrônicas desses materiais já fossem bastante conhecidas, a propriedade de conduzir corrente elétrica só foram observadas na década de 50, com o trabalho desenvolvido por Inokuchi e Akamatsu, dois cientistas japoneses, com a descoberta das propriedades semicondutoras apresentadas por sistemas moleculares orgânicos.^[51,52]

No entanto, o interesse nessa classe de materiais orgânicos com aplicações em eletrônica só foi intensificado após a década de 50, com a descoberta da eletroluminescência exibida em polímeros condutores, a qual foi supostamente relatada pela primeira vez por Bernanose e colaboradores.^[53] Alguns anos mais tarde Pope, Kallmann e Magnante reportaram pela primeira vez a eletroluminescência por pequenas estruturas orgânicas, tais como as que estão mostradas na [Figura 2.1](#). Eles relataram a eletroluminescência em cristas de antraceno com espessura entre 10 μm à 5 mm, quando uma tensão de aproximadamente 100 V foi aplicada através do material.^[54]

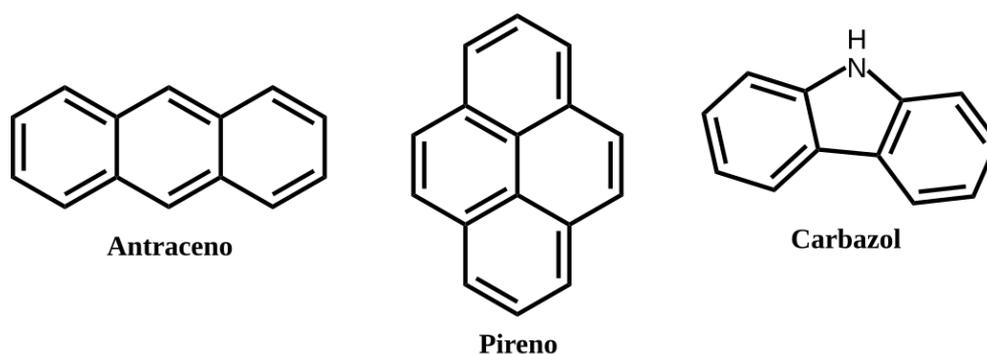


FIGURA 2.1: Estrutura de pequenas moléculas com alta conjugação.

Mais tarde, Helfrich e Schneider (1965), também estudando a eletroluminescência a partir do antraceno, investigaram o uso de eletrodos como injetores de cargas. Nesse caso, a aplicação de um campo elétrico por dois eletrodos entre a superfície do cristal de antraceno, um eletrodo de Ouro (Au) que funciona como injetor de buracos e outro eletrodo de Sódio (Na) atuando como injetor de elétrons.^[54,55] Após estes trabalhos iniciais, diferentes moléculas orgânicas que exibiam eletroluminescência foram reportadas na literatura.^[56] Uma classe de moléculas orgânicas, que chamou atenção de Helfrich e Schneider foram os materiais orgânicos Líquido-Cristalinos, eles perceberam as potenciais aplicações em eletrônica orgânica, em especial em relação aos cristais líquidos que apresentavam mesofase nemática, conhecidos como cristal líquido nemáticos torcidos (twisted nematic liquid crystals-TNLC).^[57]

Durante a década de 1970, além dos estudos abordando as características fundamentais em relação aos mecanismos envolvidos na eletroluminescência de compostos orgânicos,^[56,58-60] também foram desenvolvidas e aperfeiçoadas as técnicas para construção de dispositivos, principalmente, a técnica de deposição de filmes finos sob condições de alto vácuo que favoreciam obtenção de filmes de elevada pureza. Então, muitos dos compostos aromáticos que já haviam sido estudados na forma cristalina (com elevada espessura), foram depositados termicamente formando filmes-finos desses materiais.^[61] É importante destacar, que esses primeiros dispositivos apresentavam limitações associadas a pureza e espessura do cristal, esse último fator acarretava em altas tensão de condução e, consequentemente, uma baixa eficiência de energia, provocada pelo efeito conhecido como corrente limitada por carga espacial (SCLC, do inglês Space-Charge Limited Current).^[55,62] O uso de filmes finos (amorfo) propiciou um grande avanço, no estudo das propriedades semicondutoras desses materiais, onde foram observadas menores tensões de acionamento.^[63]

Nesse sentido, é notável que eletrônica orgânica se tornou a “raiz” dos avanços tecnológicos, tornando-se um dos campos mais interessantes para pesquisa acadêmica e também para indústria de tecnologia.^[64] Atualmente, os materiais contendo compostos orgânicos e compostos de coordenação, já são uma realidade do ponto de vista de aplicação, e estão presentes em diversos dispositivos eletrônicos, tais como: Diodos Orgânicos Emissores de Luz (OLEDs), Células Fotovoltaicas (OPVs) e Transistores de Efeito de Campo (OFET).^[64,65]

No final da década de 80, Tang e VanSlyke realizaram um grande feito, demonstrando um diodo emissor de luz (LED) baseado em complexo de coordenação o tris(8-hidroxiquinolato)alumínio(III) (Alq_3) e uma diamina aromática [Figura 2.2](#). Este trabalho inovador, apresentou o primeiro OLED baseado em uma heteroestrutura em bi-camada, que foram sublimada a vácuo. Em que o Alq_3 atua como camada emissora e a diamina como transportadora de buracos.^[39] A fabricação desse dispositivo é considerada o início da eletrônica orgânica, e mais precisamente da tecnologia OLED. Sendo de fato, a primeira aplicação que atraiu muita atenção de grupos de pesquisa nas indústrias.^[66] Os anos que sucederam essa descoberta, foi marcado por uma intensa busca por novos materiais que possibilitem o aumento da eficiência dos OLEDs, tornando os OLEDs uma alternativa promissora para muitas das tecnologias atuais de displays e iluminação.

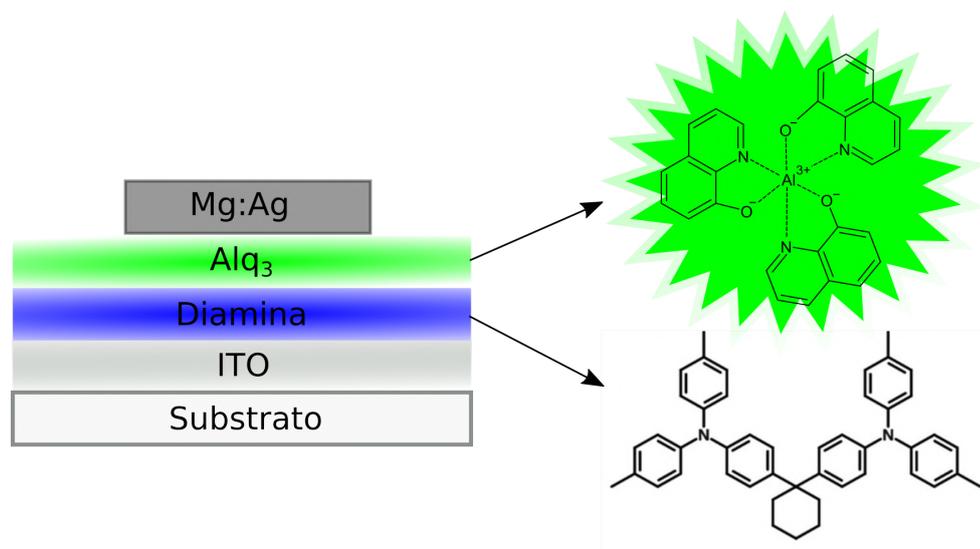


FIGURA 2.2: Estrutura do OLED/bicamada em que o Alq_3 atua como camada emissora.

2.1.2 Design e Arquitetura dos OLEDs

Os OLEDs podem ter diferentes estruturas como pode ser observado na [Figura 2.3](#). A estrutura mais simples de um OLED, é aquela que possui uma única camada entre os eletrodos de injeção, cátodo e ânodo. Esta camada, além de possuir alta eficiência quântica para fotoluminescência, também deve ter boa capacidade de atuar como transportadora de elétrons e buracos. Em um OLED com duas camadas, uma delas é escolhida especificamente para o transporte de buracos e a outra para o transporte de elétrons, sendo que uma das duas também pode atuar como camada emissora. A recombinação do par elétron-buraco, deve ocorrer na camada responsável pela emissão. No caso de um OLED com três camadas, uma camada adicional é colocada entre as camadas transportadora de buracos e a camada de transporte de elétrons. A camada emissora é principalmente o local onde acontece recombinação elétron-buraco e conseqüentemente a eletroluminescência. Esse tipo de estrutura é usualmente utilizada para materiais emissores que não possuem propriedades de serem bons transportador de carga.^[67]

Já nos OLEDs multicamadas, uma camada de injeção de elétrons também é incluída. Cada camada é adicionada ao dispositivo com objetivo de superar os diversos fatores que limitam a eficiência do OLED. A introdução de múltiplas camadas na estrutura do dispositivo minimiza a perda de carga pelas camadas transportadoras, bem como extinção de éxcitons.^[68] Como os estados excitados são geralmente desativados na interface da camada orgânica e do metal, esses dispositivos em geral são formados por múltiplas camadas de filmes finos (espessura nanométrica) depositadas sobre um determinado substrato transparente (vidro, polímeros orgânicos ou compósitos flexíveis). Assim, as camadas depositadas seguem a seguinte sequência: substrato/ITO como ânodo, camada injetora de buracos (CIB), camada transportadora de buracos (CTB), camada bloqueadora de elétrons (CBE), camadas emissoras de luz (CEL), camada bloqueadora de buracos (CBB), camada transportadora de elétrons (CTE), camada de injeção de elétrons (CIE), e o cátodo.

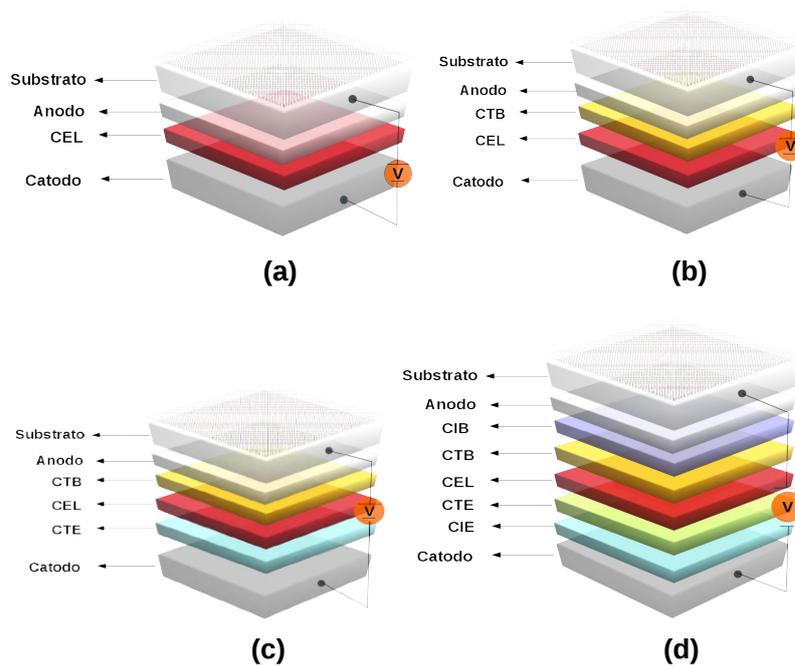


FIGURA 2.3: Arquiteturas típicas dos OLEDs em: (a) monocamada, (b) bicamada, (c) tricamada e (d) multicamada.

Nos dispositivos multicamadas, as camadas transportadoras de buracos geralmente utilizadas são NPD (N,N'-Bis(1-naftil)-N,N'-difenil-(1,1'-bifenil)-4,4'-diamina), β -NPB (N,N'-bis(naftaleno-2-il)-N,N'-bis(fenil)-benzidina), TPD 9N,N'-Bis(3-metilfenil)-N,N'-difenilbenzidino), MTCd (1-(3-metilfenil)-1,2,3,4-tetrahydroquinolina-6-carboxialdehido-1,1-difenilhidrazona), Spiro-2CBP (2,7-bis(9-carbazolil)-9,9-spirobifluoreno), e etc, e camadas transportadora de elétrons, sendo o hidroxiquinolinato de alumínio (Alq_3) um dos materiais mais utilizados. Estas duas camadas são extremamente importantes para o aumento da eficiência em um OLED. [7]

O transporte de buracos ocorre através dos orbitais HOMO (orbital molecular ocupado e mais alta energia), que é a correspondente da banda de valência (E_v) nos semicondutores inorgânicos. Já o transporte de elétrons ocorre através dos orbitais LUMO (orbital molecular desocupado de mais baixa energia) dessa camada, que é análogo à banda de condução (E_c) nos semicondutores inorgânicos. Geralmente assume-se que o transporte de cargas acontece de acordo com o modelo “*hopping*”, em que a carga se move de um sítio a outro por “saltos” discretos através dos orbitais HOMO e LUMO. [69,70] Dependendo do

grau localização, um sítio em um sólido molecular orgânico pode ser uma única unidade molecular, uma região de uma molécula maior ou polímero, ou um conjunto discreto de moléculas.

2.1.3 OLEDs: Princípios e mecanismo de funcionamento

A tecnologia OLED baseia-se em uma particularidade apresentada por certos materiais “orgânicos” de emitirem luz quando alimentados por uma corrente elétrica. Dessa forma, o princípio básico de funcionamento dos OLEDs envolve o fenômeno conhecido por eletroluminescência (EL), um mecanismo em que a luminescência é estimulada por meio de um campo elétrico, de modo que a energia elétrica é diretamente convertida em energia de excitação para o sistema molecular emissor de luz [Figura 2.4](#).

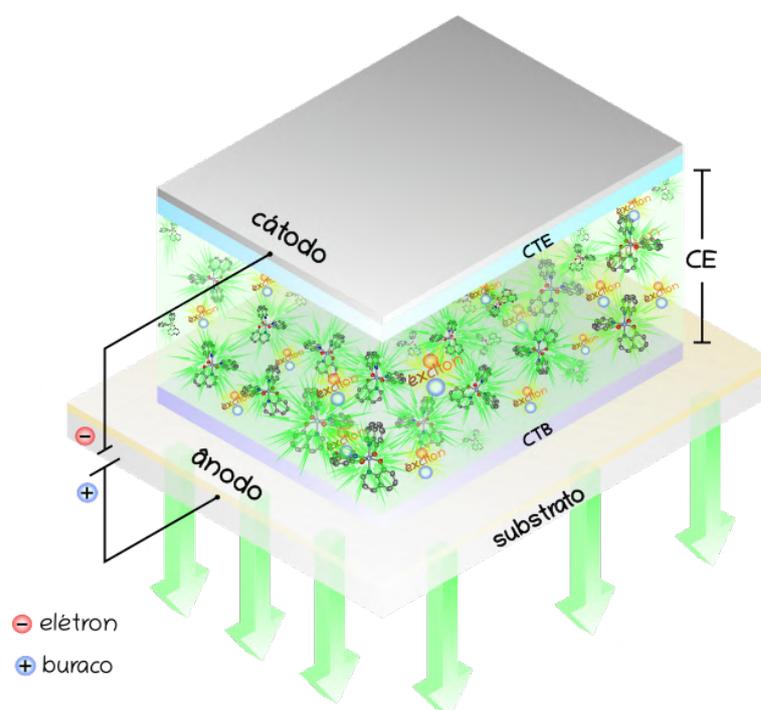


FIGURA 2.4: Imagem ilustrativa do processo de recombinação elétron/buraco, formação de excitons e emissão de luz pelos complexos na camada emissora.

Os elétrons são injetados a partir do cátodo, e os buracos a partir do ânodo (geralmente de ITO ou SnO_2), e ao aplicar um campo elétrico as cargas se deslocam uma em direção a outra, de camada em camada até se encontrem na mesma região (zona de recombinação), ocorrendo uma combinação entre as cargas negativas e positivas (elétron-buraco) e a geração de um estado ligado neutro (quase-partícula), conhecido por exciton, conforme

ilustrado na [Figura 2.5](#). O ideal é que a formação do éxciton ocorra na camada emissora, onde o éxciton promove a excitação dos compostos emissores.

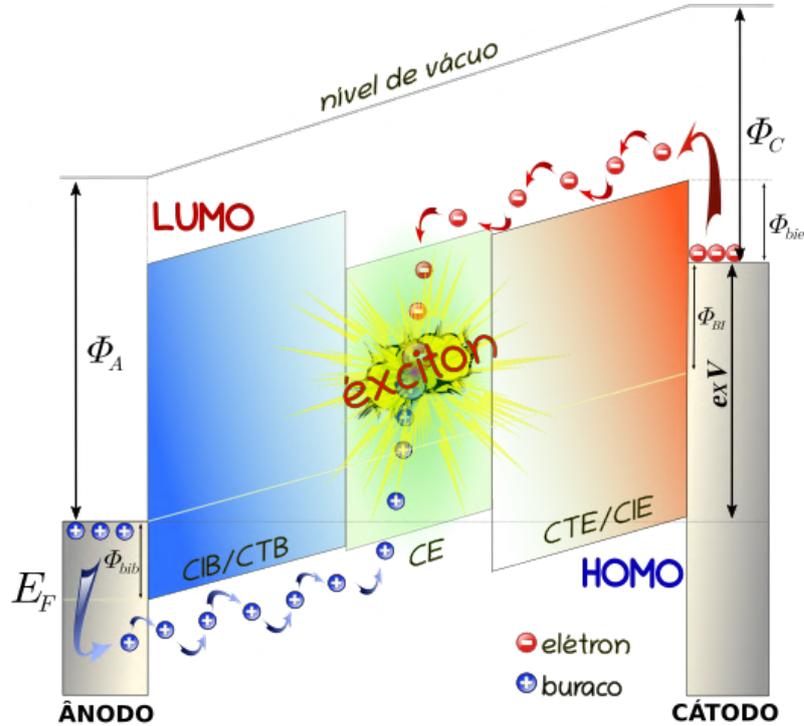


FIGURA 2.5: Diagrama de bandas para um dispositivo semiconductor orgânico (trica-mada) e processo esquemático para formação de éxciton.

De acordo com o modelo teórico Parker,^[71] o nível de energia de Fermi (E_F) do cátodo é geralmente menor do que a energia do orbital LUMO da camada transportadora de elétrons, resultando numa barreira para injeção de elétrons (Φ_{bie}). Da mesma forma, a função de trabalho (Φ_A) do material que constitui o ânodo é maior do que a energia do orbital HOMO da camada injetora de buracos, e há também uma barreira para injeção de buracos (Φ_{bib}). Os valores de Φ_{bie} e Φ_{bib} podem ser calculados por meio das equações:^[5]

$$\Phi_{bie} = \Phi_C - E_A \quad (2.1)$$

$$\Phi_{bib} = I_P - \Phi_A \quad (2.2)$$

onde, Φ_C é a função trabalho do cátodo, E_A é a afinidade eletrônica do material que compõe a camada transportadora de elétrons, I_P e Φ_A são o potencial de ionização e a função trabalho relacionados ao ânodo. Devido ao efeito quântico de tunelamento, elétrons

e buraco poderiam passar através da barreira potencial Φ_{bic} e Φ_{bib} sob uma tensão aplicada. Assim, a intensidade do campo elétrico e a densidade de corrente^[72] do OLEDs podem ser expressos com base na equação de Fowler-Nordheim.^[5,71]

$$J \propto F^2 \exp \frac{-k}{E} \quad (2.3)$$

$$k = \frac{8\pi\sqrt{2m^*}\phi^{3/2}}{3qh} \quad (2.4)$$

aqui J é a corrente, F é a força do campo elétrico, e k é um parâmetro que depende da forma de barreira, ϕ é a altura da barreira, m^* é a massa efetiva da camada transportadora de buracos, q a unidade de carga, e o h constante de Planck.

Os materiais eletroluminescentes despertam interesse especial devido ao grande potencial no desenvolvimento de dispositivos mais eficientes, para diversas aplicações. A geração e emissão de Luz em um OLED ocorre por excitação elétrica. Esse processo ocorre como uma consequência da recombinação de elétrons e buracos injetados a partir de eletrodos opostos, cátodo e anodo, que formam estados ligados de mais baixa energia. Como esses estados excitados podem ser transferidos de uma molécula para outra, enquanto conservam seu spin, são descritos como quase-partículas não ligadas, os quais são conhecidos como éxcitons.^[73]

Nesse sentido, a excitação elétrica leva a formação de éxcitons de singleto (S_1) e tripleto (T_1). Em que éxcitons de spin anti-simétricos, que possuem spin total $S = 0$ e multiplicidade $(2S + 1) = 1$, são caracterizados éxcitons de singleto. Já os éxcitons de spin simétricos, em que o spin total $S = 1$, possui multiplicidade $(2S + 1) = 3$, são conhecidos como éxcitons de tripleto (Figura 2.6).

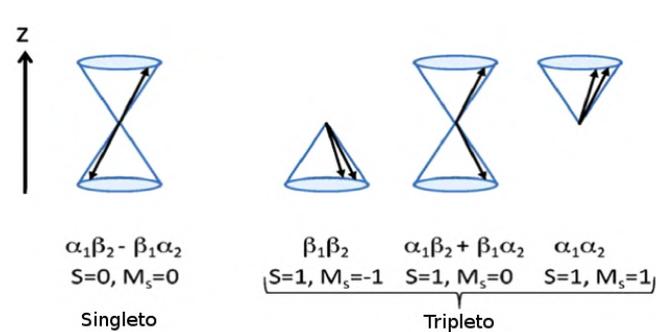


FIGURA 2.6: Diagrama vetorial que ilustra as orientações relativas dos dois spins dos elétrons para o estado singleto e tripleto.

Em que a formação desses estados excitados, de acordo com a mecânica quântica, é governada pela estatística de spin, sendo formados 25% de éxcitons singletos (S_1) e 75% éxcitons de tripleto (T_1). Desse modo, a eficiência exibida pelos OLEDs é limitada pelas restrições impostas pela conservação de spin.^[74]

As funções de onda de spin possuem a seguinte forma:^[75]

$$\varphi_{S=0} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2] \quad (2.5)$$

$$\varphi_{S=1, S_z=0} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha_1\beta_2 + \beta_1\alpha_2] \quad (2.6)$$

$$\varphi_{S=1, S_z=1} = \frac{1}{\sqrt{2}} \alpha_1\alpha_2 \quad (2.7)$$

$$\varphi_{S=1, S_z=-1} = \frac{1}{\sqrt{2}} \beta_1\beta_2 \quad (2.8)$$

A função de onda total para esse tipo de sistema que envolve dois elétrons deve ser anti-simétrica em relação a troca das coordenadas espaciais dos elétrons. Como resultado, a função de onda é simétrica para o estado singleto, e anti-simétrica para os estado tripleto, $|T\rangle$. Assim, para aplicações em OLEDs é importante ressaltar que o estado tripleto é composto por três subníveis, e que o estado singleto, $|S\rangle$, de apenas um.

De acordo com o princípio de exclusão de Pauli, apenas a transição $S_1 \rightarrow S_0$ é permitida por spin, enquanto a transição $T_1 \rightarrow S_0$ é proibida por spin. Assim, a recombinação de cargas é governada pela estatística de spin “levando” a geração de estados excitados singletos e tripletos em uma razão de 1:3. No entanto, somente as relaxações de singleto conservam o spin e geram a emissão por decaimento radiativo. Isso se deve ao fato de que o estado fundamental é também tipicamente spin-anti-simétrico.

2.1.4 Eficiência dos OLEDs

Todas as etapas para geração de luz (eletroluminescência) nos OLEDs acontecem de forma sequencial: injeção e transporte de elétrons e buracos, recombinação de elétrons-buracos, formação de éxcitons e emissão de fótons. Para que este dispositivo seja eficiente a geração do éxciton deve acontecer na camada emissora, e todas as camadas devem possuir as devidas propriedades para este fim.^[76] As características optoeletrônica são medidas por

basicamente três parâmetros: tensão de acionamento, densidade de corrente e luminância. Estes parâmetros são expressos em unidades SI de volt (V), miliamperes por centímetros quadrado ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$), e candela por metro quadrado ($\text{cd} \cdot \text{m}^{-2}$), respectivamente. O limite de voltagem em uma luminância de $1 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ é comumente definida como voltagem turn-on (V_{on}). Para telas de computador e lâmpadas fluorescentes, 100 e $1000 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ são considerados como níveis adequados de luminância para exibição prática em um display e para iluminação, respectivamente.^[27]

A eficiência de conversão eletro-óptica nos OLEDs são determinados pela eficiência de corrente (η_A), pela eficiência energética (η_P) e eficiência quântica externa (η_{ext}), que são definidos como a razão de luminosidade por corrente, brilho luminoso por potência elétrica, a relação entre o número de fótons obtidos (que sai do dispositivo) pelo número de elétrons injetados, respectivamente. Para quantificar o grau de eficiência de emissão de luz em um dispositivo OLED, a eficiência quântica interna (η_{int}) e externa (η_{ext}) são frequentemente calculados.^[77] Essas eficiências estão relacionadas entre si, por um fator (χ) de acoplamento óptico. Em que η_{int} , pode ser expressa pela [Equação 2.9](#):

$$\eta_{\text{int}} = \gamma \zeta_s \eta_{PL} \quad (2.9)$$

A [Equação 2.9](#) relaciona os parâmetros, ζ_s , que é a soma de eficiência na geração dos éxcitons de singlete e tripleto, e η_{PL} é a eficiência quântica de fluorescência (emissão de luz apenas dos éxcitons de singletos) e eficiência quântica fosforescência (emissão de luz apenas dos éxcitons de tripleto). γ é um fator de equilíbrio de carga que é determinado pela relação entre o número de buracos e elétrons injetados. A eficiência quântica de luminescência η_{PL} do material emissor, pode ser definida como a razão entre as contribuições radiativas (A_{rad}) e totais (radiativas e não-radiativas, $A_{\text{total}} = A_{\text{rad}} + A_{\text{nrad}}$):

$$\eta_{PL} = \frac{A_{\text{rad}}}{A_{\text{rad}} + A_{\text{nrad}}} \quad (2.10)$$

No caso da eficiência quântica externa,^[76] o fator de acoplamento óptico (χ), deve ser considerado. Esse fator está relacionado com a fração de luz espalhada e absorvida pelo substrato e/ou pelas camadas de filmes finos que compõem a heteroestrutura. Desse modo, eficiência quântica externa é descrita como [Equação 2.11](#):

$$\eta_{\text{ext}} = \chi \eta_{\text{int}} \quad (2.11)$$

a eficiência quântica interna é definida pela [Equação 2.12](#):

$$\eta_{int} = \gamma\eta_1\eta_2 \quad (2.12)$$

e a eficiência quântica externa como [Equação 2.13](#):

$$\eta_{ext} = \gamma\eta_1\eta_2\eta_3 \quad (2.13)$$

assim, tanto a eficiência quântica interna quanto externa, depende das quantidades η_1 e η_2 , em que, η_1 representa a eficiência da luminância dos éxcitons, e η_2 , é uma quantidade associada a taxa de transições radiativas dos estados singlete, se não houverem mecanismos de decaimento não radiativos competitivos, esse valor é ~ 1 . A quantidade η_3 , representa a fração de luz emitida na superfície em relação à quantidade de luz gerada no interior do dispositivo, ou seja, na camada emissora de luz. Este valor é determinado principalmente pela estrutura do dispositivo (quantidades de camadas e o tipo de substrato) e pela extração de luz, vinculada diretamente aos índices de refração de luz (\mathbf{n}) de cada camada. Uma considerável quantidade de luz gerada pelas camadas emissoras, nunca escapa devido à reflexão interna total da interface filme-filme e ar-filme (perdas por reflexão interna total de luz são inevitáveis em camadas muito finas), a qual é espalhada e emitida pelas bordas ou perdida novamente para o interior do filme.^[77] Esta é uma das maiores razões pelas quais a eficiência de emissão em OLEDs continua relativamente baixa. Sendo assim, a eficiência quântica externa para OLEDs fluorescentes tradicionais é estimada em 5%.^[78] E de acordo com cálculos semelhantes, a eficiência quântica externa para dispositivos que utiliza mecanismos de fosforescência é cerca de 20-30%.^[5]

2.1.5 Diagrama de cromaticidade - CIE

Um parâmetro extremamente importante em materiais luminescentes, além da eficiência, é a cor emitida pelo sistema. A comissão Internacional de l'Eclairage (CIE) tem adotado um colorímetro padrão que representa os atributos de cor através de um diagrama tridimensional.^[79] As coordenadas x , y , e z de cores CIE são definidas pelas seguintes relações:

$$\bar{x} = \frac{X}{X + Y + Z}; \quad \bar{y} = \frac{Y}{X + Y + Z}; \quad e \quad \bar{z} = \frac{Z}{X + Y + Z} \quad (2.14)$$

em que, X , Y e Z são calculados pela integração sob a curva do espectro de emissão em toda a região do espectro visível:

$$X = \int_{380}^{780} P(\lambda)\bar{x}d\lambda; \quad Y = \int_{380}^{780} P(\lambda)\bar{y}d\lambda; \quad e \quad Z = \int_{380}^{780} P(\lambda)\bar{z}d\lambda \quad (2.15)$$

o termo $P(\lambda)$, corresponde à curva de emissão fotoluminescente e/ou eletroluminescente do material. Assim como a luminância e/ou eficiência luminosa, a pureza de cor é um parâmetro extremamente importante em um dispositivo eletroluminescente. Para descrever esses parâmetros adequadamente é preciso ter em mente alguns conceitos importantes como radiometria, fotometria e diagrama de cromaticidade do CIE. O conceito de luminância está diretamente relacionado com a claridade percebida pelo observador (sensibilidade humana), ou seja, com o efeito visual que a iluminação produz na superfície considerada. A luminância, expressa em $\text{cd} \cdot \text{m}^{-2}$ é uma quantidade fotométrica relacionada com o fluxo luminoso por unidade de área. Já a radiometria estuda a medida da radiação eletromagnética (UV, visível, IR) em termos da potência absoluta. O olho humano tem três tipos diferentes de cones sensitivos, e baseando-se nisso, a resposta do olho é melhor descrita em termos de “valores tri-estímulos” indicados pelas variáveis X , Y e Z .^[80,81]

A incidência de luz gera estímulos espectrais que são representados pelas curvas $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ e $\bar{z}(\lambda)$, conforme a (Figura 2.7).

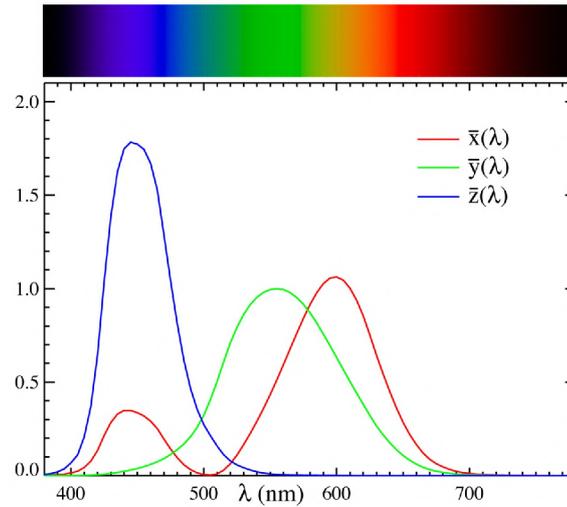


FIGURA 2.7: Curvas das cores padrões CIE para coordenadas $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ e $\bar{z}(\lambda)$.

Todas as cores do espectro visível podem ser reproduzidas pela combinação criteriosa dessas três componentes monocromáticas, de acordo com o diagrama CIE (Figura 2.8). O sistema CIE caracteriza as cores por um parâmetro de luminância Y e duas coordenadas de cores (x, y) que especifica o ponto no diagrama de cromaticidade. Assim, desde que a soma dos valores de x , y e z seja igual a um, as cores podem ser exibidas como uma projeção bi-dimensional no plano xy , uma vez que z pode ser determinado facilmente a partir de x e y . Todas as cores visíveis ao olho humano estão no interior do diagrama. Onde, às cores menos saturadas estão no centro do diagrama CIE, são menos puras que as cores das extremidades. E bem no meio do gráfico, reside a cor branca, que é a mistura de todas as cores do arco-íris. A cor branca é um caso limite de mistura de cores perfeitamente equilibradas.

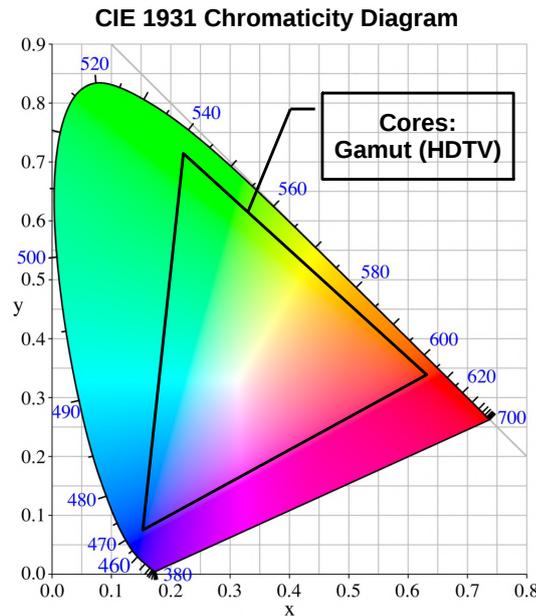


FIGURA 2.8: Diagrama de cromaticidade CIE ilustrando as cores da região espectral do visível, o triângulo dentro do diagrama CIE é o gamut (paleta de cores) exibida por uma HDTV.

A área triangular marcada no diagrama representa o gamut, é a paleta de cores que uma determinada tecnologia ou processo é capaz de reproduzir. E possui tipicamente a forma triangular, porque a maioria das reproduções de cores é realizada com base nas três cores primárias (vermelho, verde e azul). Desse modo, cada tecnologia (TV a cores, Smartphone, impressora colorida, etc.) tem limitações severas na reprodução de cor, sendo necessário estabelecer padrões. Nesta área da [Figura 2.8](#) em especial, estão todas as cores reproduzidas e percebidas pelo olho humano, por uma TV do tipo HDTV. Fazendo-se um comparativo entre a TV analógica e a TV digital (LCD, LED e OLED), TVs do tipo OLED possuem gamut muito superior (mais próximo das cores puras).

2.1.6 Eletroluminescência: Mecanismos dos Materiais Emissores de Luz

Nos OLEDs baseados na emissão por fluorescência (FOLED), apenas os éxcitons de singlete (S_1) contribuem diretamente para emissão do dispositivo, sendo esperada uma perda de 75% associado aos éxcitons de tripleto (T_1). Geralmente, o estado (T_1) passa por eficientes processos de desativação por decaimento não-radiativo para o estado singlete

fundamental (S_0), à temperatura ambiente. A combinação destes fatores pode limitar drasticamente a eficiência quântica interna (η_{int}) a somente 25%. Desse modo, o aumento da eficiência “global” de emissão dos OLEDs está centrado nos materiais utilizados como emissores, e as estratégias pelas quais os éxcitons de tripleto são recuperados fazendo com que a eficiência quântica interna de 25% possa ser superada.^[2]

Vale ressaltar que além de desempenhar um papel determinante para eficiência de emissão, a escolha dos materiais que constituem a camada emissora dos OLEDs, determinam importantes propriedades e processos ópticos nos dispositivos, tais como, o ajuste da cor de emissão, a estabilidade de fotodegradação, o transporte de carga e a modulação elétrica dos dispositivos.^[23] Diante disso, uma das maiores conquistas da pesquisa na área de OLEDs têm sido o desenvolvimento de novos materiais que além de superar a limitação imposta pelas estatísticas de spin são termicamente estáveis as condições de funcionamento do dispositivo.^[82,83]

Nesse sentido, diferentes estratégias têm sido adotadas para diminuir a perda de energia, levando a novos dispositivos eletrônicos com η_{int} que podem atingir 100%, como o uso de compostos de coordenação contendo íons “pesados” na camada emissora para aumentar o decaimento radiativo por fosforescência. Uma consequência imediata da utilização da emissão a partir do estado tripleto possibilitou o desenvolvimento dos chamados PhOLEDs, que são os OLEDs baseados em emissão a partir de decaimento por fosforescência. Nesses dispositivos a presença de metais transição na camada emissora promove uma mistura dos estados singleto e tripleto, devido ao forte acoplamento spin – órbita (SOC) do metal, convertendo éxcitons de singleto em éxcitons de tripleto via cruzamento intersistema (ISC) seguido de emissão fosforescente. Esse mecanismo torna a eficiência quatro vezes maior do que em OLEDs fabricados a partir dos sistemas orgânicos tradicionais, os chamados emissores puramente fluorescentes.^[84]

Nesses sistemas, tanto os éxcitons de singleto quanto os éxcitons de tripleto podem contribuir para emissão. Levando os PhOLEDs a apresentarem η_{int} máxima de 100%.^[85] Por outro lado, OLEDs baseados em materiais desse tipo, em especial os sistemas mais estudados e que já possuem aplicações comerciais, complexos organometálicos constituídos de Ir e Pt, apresentam elevado custo de fabricação, devido a raridade desses elementos na natureza, e a obtenção por rotas sintéticas complexas. Além do mais, os dispositivos com emissão azul, possuem baixa estabilidade nas condições de funcionamento.^[84]

Outra estratégia utilizada para recuperar os éxcitons de tripleto envolve utilização de complexos de coordenação contendo íons lantanídeos (Ln^{3+}) como camadas emissoras em dispositivos OLEDs.^[27] Nos compostos contendo íons Ln^{3+} , o centro metálico pode emitir de forma eficiente, devido à transferência de energia intramolecular altamente eficiente do estado tripleto excitado dos ligantes orgânicos para os níveis emissores $^2\text{S} + ^1\text{L}_J$ do íon Ln^{3+} , esses ligantes podem ser diretamente excitados pelos éxcitons gerados na camada emissora, resultando em dispositivos com um limite teórico de até 100%.^[86] O interesse nessa classe de materiais para aplicações em OLEDs, está associado ao fato desses íons exibirem bandas finas em seus espectros de emissão, obtendo-se compostos, e conseqüentemente dispositivos com elevada pureza de cor em praticamente todo espectro visível.

2.1.7 Aniquilação Tripleto-Tripleto (TTA)

Mecanismos que envolvem a “conversão” de energia do estado tripleto para singleto são fundamentais para entender a dinâmica dos estados excitados em materiais orgânicos e essenciais para se compreender adequadamente a eficiência apresentada pelos OLEDs, bem como a função de cada material orgânico que compõem um dispositivo eletroluminescente. Nesse sentido, os processos que envolvem o aumento de eficiência nos OLEDs ganharam notória atenção e atualmente têm sido bastante investigados.

Curiosamente, os conceitos fundamentais que envolvem esses mecanismos foram desenvolvidos há muitos anos, com o objetivo de explicar a eficiência de emissão apresentada por cristais de sistemas orgânicos e em solução.^[87-91] Dessa forma mostrou-se que nos dois mecanismos em que ocorre a conversão de energia do estado tripleto para singleto envolvem um canal de fluorescência atrasada, a qual pode ser ativada por dois mecanismos distintos. Um deles é conhecido por aniquilação tripleto-triplet (triplet – triplet annihilation TTA)^[87,88] e o outro é denominado fluorescência atrasada termicamente ativada (thermally activated delayed fluorescence-TADF) .^[92,93]

A fluorescência atrasada do tipo -p, a qual foi observada pela primeira vez em estudos com o pireno,^[88,92] surge por meio do mecanismo TTA, O qual é caracterizado como sendo um processo bimolecular. Nesse caso, os éxcitons de tripleto, que em materiais fluorescentes convencionais são perdidos por decaimento não radiativo, podem ser convertidos em éxcitons de singleto, por meio da fusão de estado tripleto (TF). A primeira observação desse mecanismo foi reportada por Parker e Hatchard na década de 60. Alguns anos

mais tarde Jortner e colaboradores desenvolveram uma descrição detalhada da teoria para geração de estado singlete via mecanismo TTA, a partir da mecânica estatística de spin. Nesse processo são necessários dois éxcitons de tripleto que interagem um com o outro (acoplamento) gerando um éxciton de singlete e o decaimento desse estado populado via TTA origina uma fluorescência atrasada.

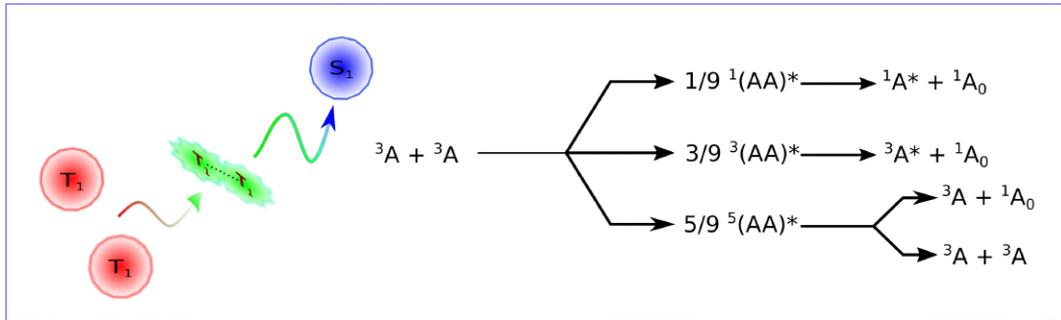


FIGURA 2.9: Diagrama vetorial que ilustra as orientações relativas dos dois spins dos elétrons para o estado singlete e tripleto.

A interação entre dois éxcitons tripleto (T_1) não correlacionados, podem formar teoricamente e com igual probabilidade, um estado intermediário que tem 1 de 9 possíveis configurações de spin ao se fundirem, tendo 1/9 característica de estado singlete ($^1(AA)^*$), 1/3 característica de estado tripleto ($^3(AA)^*$) e 5/9 característica de quinteto ($^5(AA)^*$). O estado intermediário formado a partir da fusão dos éxcitons de tripleto, possui o dobro da energia do estado T_1 , pode ser representado como um excímero excitado que possui diferentes multiplicidade de acordo com a relação 1:3:5, de acordo com a [Figura 2.9](#).

Levando em consideração esse mecanismo, no qual um estado singlete excitado é formado pela aniquilação dos 9 pares, o qual representa a aniquilação de 18 éxcitons de tripleto. No entanto, os éxcitons de tripletos remanescentes que foram formados continuam passando por ciclos de aniquilação até que todos os éxcitons de tripleto estejam esgotados,^[94] dando um rendimento máximo de 0.1,^[95] quando o estado intermediário quinteto é dissociado em $^3(A)^* + S_0$, ou se o canal dissociativo do estado quinteto leva a dois estados tripletos excitados $^3(A)^* + ^3(A)^*$, então o rendimento final de estados singletos gerados da fusão de tripletos é calculado como sendo 0,2,^[94] conforme:

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{8^n}{18^{(n+1)}} = 0.1 \quad (2.16)$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{13^n}{18^{(n+1)}} = 0.2 \quad (2.17)$$

Este esquema puramente teórico foi experimentalmente questionado, principalmente nos canais de decaimento que passa pelo estado de natureza quinteto.^[96–98] Mostrando que para muitas moléculas orgânicas (por exemplo, antraceno, tetraceno, rubreno, etc.), os níveis de energia com estados quinteto são relativamente elevados, tornando o canal que envolve o estado de multiplicidade quinteto bastante deficiente. Como consequência, na maioria dos sistemas o estado quinteto é energeticamente inacessível, e não pode ser gerado com apenas o dobro da energia do estado tripleto disponível.

Nesse caso, a estatística que governa a formação de éxcitons singletos pode ser diferente. Depende da acessibilidade energética do estado quinteto e do possível canal de decaimento seguido por esse estado, como demonstrado no esquema abaixo. Evidências experimentais, por meio de medidas de eletroluminescência atrasada a partir de OLED's realizadas por Kandakov e colaboradores, mostraram indiretamente que a contribuição para o rendimento total de eletroluminescência dos dispositivos estudados a partir de TTA poderiam ser 20% ou 50% dependendo do material da camada emissora.^[30,99]

A situação mais favorável é aquela em que a energia de dois tripletos (T_1) é maior que a energia S_1 ($2E_{T_1} > E_{S_1}$), e também obedece a condição em que a energia de dois tripletos T_1 é menor que a energia do estado T_N ($2E_{T_1} < T_N$). Dessa forma, dois éxcitons de tripleto (T_1) não possuem energia suficiente para criar um estado tripleto excitado T_N . Neste cenário particular, o único canal TTA energeticamente possível é o canal de fusão entre estados tripleto para gerar estado singleto [Figura 2.10](#).

Nesse caso, se todos os tripletos se aniquilarem, favorece-se apenas a formação de estados singleto, e a fração de estados tripletos que originam singletos através TTA vai até 50%. Isso levaria a um rendimento interno total de eletroluminescência de 62,5%. O rendimento singleto a partir da TTA é portanto extremamente dependente da ordem relativa dos níveis de energia singleto e tripleto^[95,100]

Assim, compreender a dinâmica dos estados excitados tripleto e singleto em um único ou em múltiplos filmes, e suas propriedades de difusão e aniquilação tripleto-tripletos (os mecanismos que levam a fluorescência retardada) é de importância crucial para melhorar ainda mais a performance dos OLEDs. Nesse contexto, nos últimos anos estudos realizados na universidade de Durham pelo grupo de pesquisa coordenado por Monkman, têm mos-

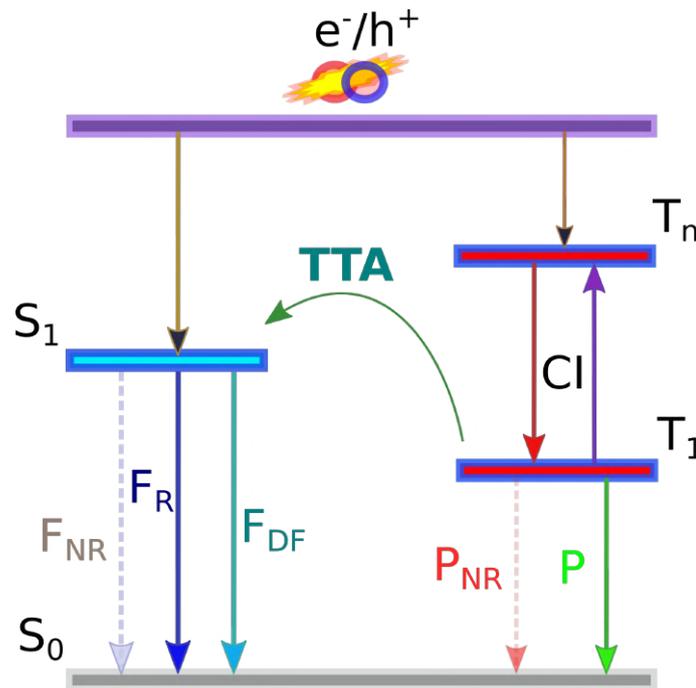


FIGURA 2.10: Diagrama de energia do processo de fluorescência atrasada via mecanismo TTA. Onde NR representa a relaxação não-radiativa, F_{DF} -fluorescência atrasada, F_R fluorescência radiativa, CI-processo de conversão interna e P-Fosforescência.

trado que um eficiente processo TTA comumente está relacionado a uma grande diferença de energia entre os estados S_1 e T_1 , consequentemente um alto gap entre esses estados ($\Delta E_{S_1-T_1}$),^[82,101,102] recentemente eles têm desenvolvido uma série de moléculas orgânicas com características estruturais e eletrônicas especialmente desenvolvidas para atuarem no processo TTA. Um estudo reportado com algumas moléculas derivadas de antraceno, apresentam uma alta diferença de energia entre os estados T_2 e T_1 ($\Delta E_{T_2-T_1}$). Nos casos em que a relação $2E_{T_1} \leq E_{T_2}$ é obedecida, os canais de decaimento TTA ineficientes são suprimidos, fazendo com que a eficiência no processo de fusão entre estados tripleto atinja 0.5, e uma contribuição de 59% do mecanismo TTA para o sinal de EL total medido fosse determinada.^[102]

Por outro lado, o mecanismo TTA também pode atuar diminuindo drasticamente a eficiência de dispositivos baseados em materiais fosforescentes,^[103,104] nos quais uma parcela dos éxcitons de singleto (formados pela fusão de estados tripleto), podem ser retro transferidos rapidamente para o estado tripleto excitado, por meio de cruzamento intersistema (ISC). Entretanto, nesses casos pelo menos um éxciton de tripleto é perdido durante o processo. Nesses casos fatores como o tempo de vida do estado excitado, a

densidade de corrente, e conseqüentemente a densidade de estados tripleto gerados, podem ser determinantes para o aumento da eficiência Roll-Off nos OLEDs.^[103,105] Esse efeito Roll-Off é especialmente importante em OLEDs eletrofosforescentes com emissão na região do azul. Materiais emissores com essas características, em geral, possuem baixo rendimento quântico de emissão, e baixa estabilidade quando expostos às condições requeridas de funcionamento. Particularmente, em sistemas de iluminação, ou displays que requerem funcionamento com alto nível de brilho.^[84,106]

2.1.8 Fluorescência Atrasada Termicamente Ativada - TADF

Dentre as estratégias desenvolvidas para tornar os dispositivos OLEDs mais eficientes pelo uso dos éxcitons de tripleto, a abordagem mais promissora está relacionada com a fluorescência atrasada do tipo - E. O mecanismo envolvido para converter os éxcitons de tripleto em éxcitons de singleto envolve os processos de cruzamento inter sistema (ISC) e cruzamento inter sistema reverso (rISC) que é possível devido a uma pequena diferença de energia (ΔE_{ST}) entre os estados excitados singleto e tripleto. Essa pequena diferença de energia permite um rápido e eficiente equilíbrio entre os estados S_1 e T_1 através de mútua transferência de energia, evidenciado por uma TADF, esse mecanismo pode ser estimulado por foto ou eletro-excitação conforme ilustrado na [Figura 2.11](#). A eficiência quântica externa (EQE) apresentada por OLEDs baseados em materiais emissores TADF, é semelhante aos PhOLEDs e pode chegar a 100%. Assim, todos os éxcitons gerados pela combinação de cargas são utilizados na geração de luz.^[107]

OLEDs baseados em materiais TADF, estão emergindo como a próxima geração de dispositivos (terceira geração).^[2] Neste cenário, é um dos temas que mais tem atraído atenção na área de eletrônica orgânica recentemente, sendo uma alternativa frente aos dispendiosos dispositivos PhOLEDs. Esse materiais têm sido apontado como promissores para aplicações em OLEDs de alta eficiência, desde que Chihaya Adachi apresentou esses conceitos para explicar a alta eficiência de OLEDs baseados em compostos de coordenação.^[32] A grande vantagem de emissores TADF é que estes podem ser desenvolvidos com sistemas puramente orgânicos, evitando o uso de complexos organometálicos baseados em metais raros.^[107]

Em um material TADF, a energia associada ao processo de transição (ΔE_{ST}) é o critério mais importante para alcançar alta eficiência no processo TADF. Essa energia

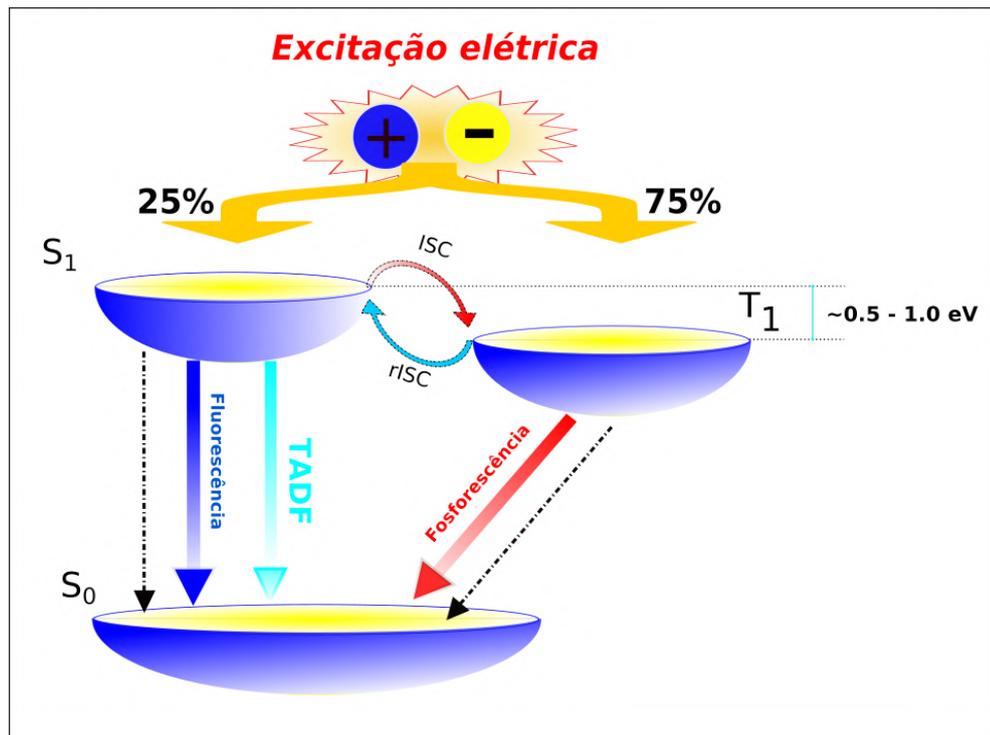


FIGURA 2.11: Diagrama de energia do processo de fluorescência atrasada via mecanismo TADF.

governa a taxa rISC (K_{rISC}) de acordo com a seguinte distribuição de Boltzman:

$$K_{rISC} \propto \exp \left\{ -\frac{\Delta E_{ST}}{K_B T} \right\} \quad (2.18)$$

Onde K_{rISC} é a taxa constante do cruzamento inter sistema reverso, K_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura. Assim, existe uma dependência de K_{rISC} com a temperatura, de modo que o processo se mostra sensível à esta variável. Se ΔE_{ST} estiver na faixa de $K_B T$, então os éxcitons de tripleto têm a probabilidade de sofrer conversão ascendente (“*upconversion*”) para o estado singlete, utilizando energia térmica do ambiente, caracterizando-se como um processo endotérmico. Essa conversão K_{rISC} resultará em uma emissão com distribuição espectral semelhante a fluorescência direta (prompt fluorescence), mas com um tempo de decaimento muito mais longo. [107,108]

Uma consequência direta dessa relação, é que uma grande diferença ΔE_{ST} resulta em um lento K_{rISC} e um atraso mais longo na fluorescência ($K_{DF} = \frac{1}{\tau_d}$), onde o tempo de vida da fluorescência atrasada, τ_d , tende a diminuir com o aumento da taxa K_{ISC} ou K_{rISC} . Assim, um pequeno ΔE_{ST} aumentará a eficiência na conversão de estados tripleto para singlete K_{rISC} , melhorando potencialmente a eficiência interna e externa dos dispositivos.

Os materiais emissores em OLEDs baseados no mecanismo TADF, além de possuírem bons rendimentos quânticos de emissão (Φ) devem apresentar uma pequena diferença de energia ΔE_{ST} . Estas duas propriedades devem ser levadas em conta durante o planejamento estrutural na síntese de novas moléculas, e estão fortemente correlacionadas com a estrutura da molécula. Nesse sentido, os emissores TADF atuais são construídos com base no *design* molecular de um sistema doador (D) e aceitador (A) com uma larga separação entre o orbital ocupado de mais alta energia (HOMO) e o orbital desocupado de mais baixa energia (LUMO),^[109] assim como ilustrado na Figura 2.12.

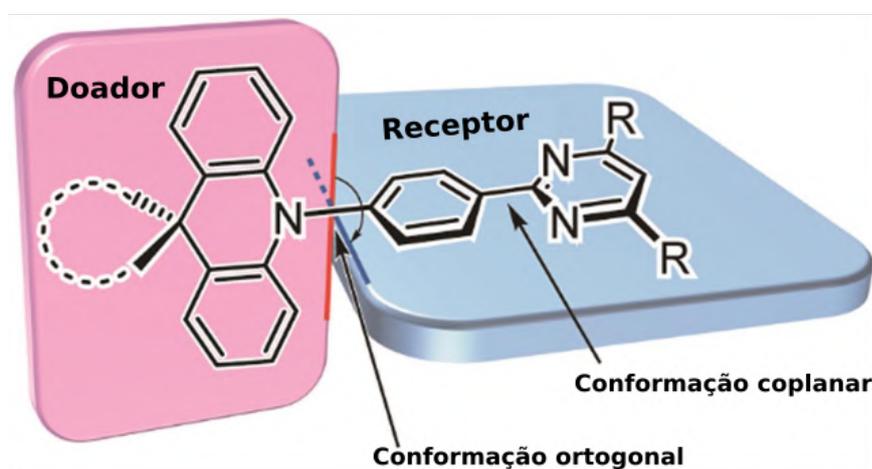


FIGURA 2.12: *Design* de moléculas (D-A) para emissão baseada em TADF. Reproduzido da ref.^[109] com permissão da Royal Society of Chemistry.

É geralmente reconhecido que $\Delta E_{ST} < 0.2eV$ é favorável para um eficiente processo *rISC*. Temperaturas mais altas fornecem energia suficiente para a barreira térmica seja vencida e se favoreça esse processo. Além do mais, um pequeno ΔE_{ST} pode ser conseguido apenas minimizando-se a repulsão elétron-elétron do estado tripleto. Do ponto de vista molecular, uma estrutura espacialmente torcida, geralmente, permite um pequeno ΔE_{ST} , de fato, a efetiva separação entre os orbitais HOMO-LUMO, significa um valor baixo da integral de troca (J). De acordo com a relação:

$$E_S = E + K + J \quad (2.19)$$

$$E_T = E + K - J \quad (2.20)$$

$$\Delta E_{ST} = E_S - E_T = 2J \quad (2.21)$$

Em que E é a energia do orbital, K é a energia de repulsão eletrônica e J é a energia de troca. Assim, J , por sua vez, depende da sobreposição entre os orbitais HOMO e LUMO, assumindo que os estados excitados S_1 e T_1 são dominado pelas transições HOMO-LUMO. O J pode ser determinado de acordo com a equação:

$$J = \int \int \phi_{HOMO}(r_1) \phi_{LUMO}(r_2) \frac{1}{r_2 - r_1} \phi_{HOMO}(r_2) \phi_{LUMO}(r_1) dr_1 dr_2 \quad (2.22)$$

Onde, ϕ_{HOMO} e ϕ_{LUMO} representam as distribuições dos estados HOMO e LUMO, respectivamente, e r_1 e r_2 são os vetores de posição. Nesse sentido, o valor de J pode ser pensado como sendo equivalente à interação colômbica repulsiva entre duas densidades de carga, em que, um valor pequeno na integral de overlap, reduz J e ΔE_{ST} , o que induz uma sutil transferência de carga intramolecular (ICT) e “leva” a uma baixa energia de troca eletrônica. Essas informações podem ser avaliadas pelo estudo dos orbitais moleculares localizados de fronteira (FMOs).^[33,107]

2.1.9 Design de materiais TADF

Diferentes tipos de materiais TADF foram desenvolvidos com sucesso nos últimos anos, tais como, sistemas constituídos de pequenas moléculas puramente orgânicas,^[107,108,110] complexos de coordenação,^[111–113] polímeros,^[114–116] e éxciplexes,^[117–119] alguns desses sistemas estão ilustrados na [Figura 2.13](#). Entre estes, sempre é apresentado em suas estruturas moleculares, ou na “heterojunção” a existência de subunidades com características de doadores e receptores. Em muitos casos também ocorre a inserção de grupos funcionais que atuam como receptores de elétrons nesses materiais TADF do tipo D-A.

Os grupos doadores e receptores que constituem os sistemas moleculares em emissores TADF, assim como os grupos espaçadores, desempenham papel crucial nas propriedades ópticas e eletrônicas. Nesse contexto, estes grupos devem ser cuidadosamente selecionados. Em teoria, um eficiente emissor TADF pode ser conseguido em sistemas moleculares que apresentam ortogonalidade ou uma pequena sobreposição entre o HOMO e o LUMO envolvidos na transição. Assim, a conectividade entre o doador e receptor tem importante impacto no valor de ΔE_{ST} e na taxa K_{rISC} , induzindo um comportamento de ICT. De um modo geral, esses materiais do tipo D-A podem ser desenvolvidos de tal forma que o grupo espaçador tenha elevada conjugação, induzindo uma forte distorção entre as regiões

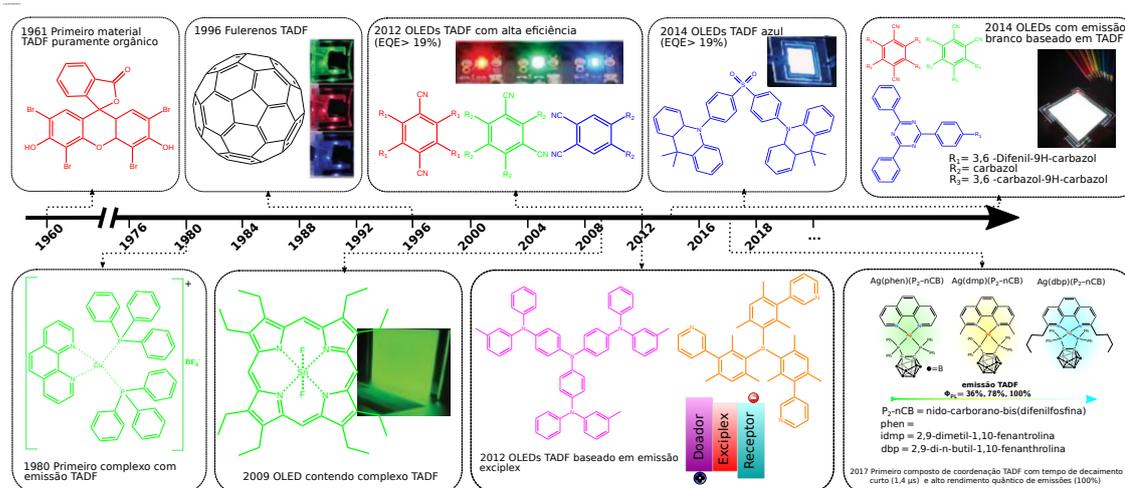


FIGURA 2.13: Avanços no *design* molecular de compostos com emissão TADF. Modificado da ref. [120] com permissão da John Wiley and Sons.

doadoras e receptoras. Muitas vezes pode ser adotada a abordagem através da qual os sistemas D-A estão conectados por homoconjugação. [121]

Em outras palavras, o mecanismo TADF é operativo quando existe uma pequena sobreposição entre os orbitais HOMO e LUMO. É geralmente encontrado quando as partes doadora e receptora são estruturalmente separadas e fracamente acopladas, as quais fornecem uma característica de transferência de carga intramolecular para a transição eletrônica e uma diferença de energia muito pequena Δ_{S-T} entre os estados excitados singleto (S_1) e tripleto (T_1). Consequentemente, o estado tripleto pode transferir termicamente sua energia para o singleto S_1 esse efeito de coleta de energia pelo estado singleto, pode contribuir para geração de luz utilizando todos os éxcitons de singleto e tripleto produzidos pela recombinação de cargas no dispositivo eletroluminescente.

Entretanto, desenvolver novas moléculas que atendam de forma sinérgica ao requisito para emissão TADF e também minimizar a taxa de conversão interna não é uma tarefa tão fácil. Alternativamente, o mecanismo TADF pode ser operativo pela exploração do processo de transferência de carga intermolecular via interação entre diferentes moléculas doadoras e receptoras em OLEDs que apresentam emissão por éxciplex. Nestes dispositivos as moléculas D-A podem ser misturadas na mesma camada, ou pela deposição em diferentes e sucessivas camadas, uma com a molécula doadora e outra com a receptora. [122] Diferentes tipos de sistemas moleculares têm sido utilizadas em estruturas D-A intermolecular para melhorar a EQE com o intuito de se obter dispositivos OLEDs com alta performance de

operação com emissão do azul ao vermelho.^[112,117,119,121,123]

2.1.10 Sistema Doador-Receptor TADF Intramolecular

A maioria dos materiais TADF reportados na literatura são baseados em sistemas moleculares que unem os grupos doadores e receptores na mesma molécula. Nesse sentido, as estruturas intramoleculares D-A TADF ilustradas de acordo com a [Figura 2.12](#), podem receber um grupo espaçador, de forma que o doador e um receptores sejam convenientemente ligados por um espaçador para formar uma molécula D-X-A, em que o grupo espaçador é representado por X. Em tais sistemas moleculares contendo uma parte doadora e outra aceitadora separadas espacialmente, os estados excitados são alcançados por transferência de carga intramolecular, nesse caso resultando geralmente em baixa eficiência de emissão, devido a limitação da sobreposição entre os orbitais. Esse aparente conflito entre o baixo ΔE_{ST} e a eficiência do emissor TADF, pode ser superado pela escolha inteligente do espaçador. Estes grupos espaçadores desempenham o papel de controlar o ângulo de torção, que pode atuar estimulando uma ICT.

De um modo geral esses materiais reúnem as seguintes características:^[122]

- Um pequeno ΔE_{ST} entre os grupos D-A, alcançado pela separação HOMO-LUMO dos grupos doadores e receptores, respectivamente.
- Estruturas com elevado impedimento estérico, indutores de torção, grupos volumosos ou junções tipo spiro, são introduzidas na estrutura para conectar unidades doadoras e receptoras, atuando na efetiva separação nas sobreposições espaciais entre HOMO e LUMO.
- O tamanho da cadeia de conjugação- π e os potenciais redox das porções doadora e receptores, juntamente com a quebra da conjugação π entre eles, ambos os comportamentos devem ser levados em consideração para alcançar uma cor de emissão desejada, bom como alto rendimento quântico de emissão .^[124]
- Escolha adequada de grupos orgânicos, que quando combinados com as partes dos doadores e receptores, possam suprimir os decaimentos não-radiativos a partir dos estados excitados, aumentar a rigidez estrutural molecular (minimizando mudanças drásticas entre o estados fundamentais e excitados), e portanto, aumentando a eficiência luminescente e o PLQY.^[125]

Embora exista uma grande variedade de grupos doadores que possam ser selecionados, grupos carbazolas contendo nitrogênio aromáticos, difenil amina, fenoxazina e seus derivados têm sido vastamente utilizados, sendo atualmente as melhores escolhas, provavelmente devido à forte natureza doadora de elétrons, estabilidade e altos estados tripleto, etc. No entanto, variados grupos aceptores são utilizados nas moléculas D-A para ajustar a eficiência de emissão do TADF, a cor e o desempenho em dispositivos.

Adachi e colaboradores têm trabalhado com diferentes sistemas moleculares orgânicos visando minimizar ΔE_{ST} , eles têm desenvolvido novas moléculas nas quais o HOMO e LUMO estão localizados em regiões diferentes, um exemplo típico é a molécula 4CzIPN (vide Figura 2.14, abaixo) desenvolvida para atuar como TADF. [125]

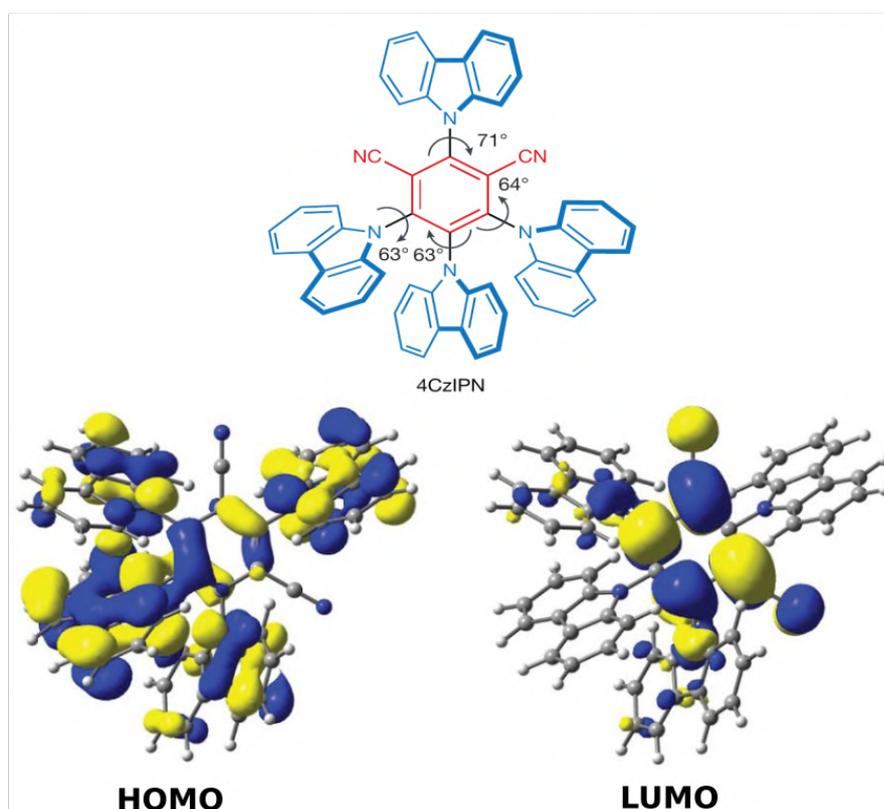


FIGURA 2.14: Estrutura molecular da 4CzIPN mostrando os diferentes ângulos de torção C-N e os orbitais HOMO-LUMO. Reproduzido da ref. [125] com permissão da Springer Nature.

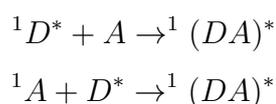
Nesse caso, cálculos realizados utilizando a teoria do funcional da densidade dependente do tempo (TD-DFT), e cálculos do orbital natural de transição (NTO) foram realizados para avaliar as energias dos orbitais de fronteira, bem como o mapa de densidade dos orbitais NTOs ocupados de mais alta energia (HONTO) e os orbitais desocupados de mais

baixa energia (LUNTO).^[126] Como visto na [Figura 2.14](#) o HONTO está deslocalizado sobre os quatro grupos carbazolil, enquanto o LUNTO está centrado no grupo dicianobenzeno, sugerindo que o estado S_1 tem carácter de transferência de carga. Em que os grupos carbazolil atuam como doadores de elétrons e o grupo dicianobenzeno atua como um receptor de elétrons. E os altos valores no ângulo de torção entre os grupos doador e receptor (D-A) provocam uma separação espacial, levando a um pequeno valor de ΔE_{ST} e um elevado $rISC$.

2.1.11 Sistema Doador-Receptor TADF Intermolecular

Além dos sistemas emissores TADF intramolecular do tipo D-A, existem os materiais em que ocorre transferência de carga entre duas moléculas, sendo que uma atua como doadora e a outra receptora, esses sistemas podem apresentar altas eficiências de emissão TADF a partir da formação de *éxciplex in situ*, apresentando bandas de emissão largas deslocadas para o vermelho, quando comparado com os grupos doadores e receptores individualmente.^[119,127] Em um dispositivo no qual a transição eletrônica entre o LUMO dos receptores para o HOMO de um doador exibe uma grande barreira para combinação elétron-buraco, existe a possibilidade de ocorrer emissão por *éxciplex*, devendo apresentar uma menor energia de troca, quando comparado com os sistemas D-A intramolecular, e baixo ΔE_{ST} para emissão TADF (por causa da eficiente taxa $rISC$), a partir da transferência de carga do tripleto para o estado singlete [Figura 2.15](#).^[119,120]

A formação de estruturas D-A *éxciplex* é bem conhecida.^[54] *Éxciplexes* são estados excitados complexos (o termo *éxciplex* é derivado das palavras “excited complex”). Esses estados são gerados pela interação de uma molécula no estado excitado (que é, elétron doador ou aceitador) e outra molécula quimicamente diferente no estado fundamental (elétron doador ou aceitador):



OLEDs baseados em sistemas *éxciplex* podem ser fabricados, sendo constituídos ou por dispositivos de duas camadas ou monocamada. Em uma estrutura bicamada, uma deve ser formada por um material doador e a outra um receptor, no caso de estruturas monocamada, as moléculas doadoras e receptoras devem ser misturadas.^[127]

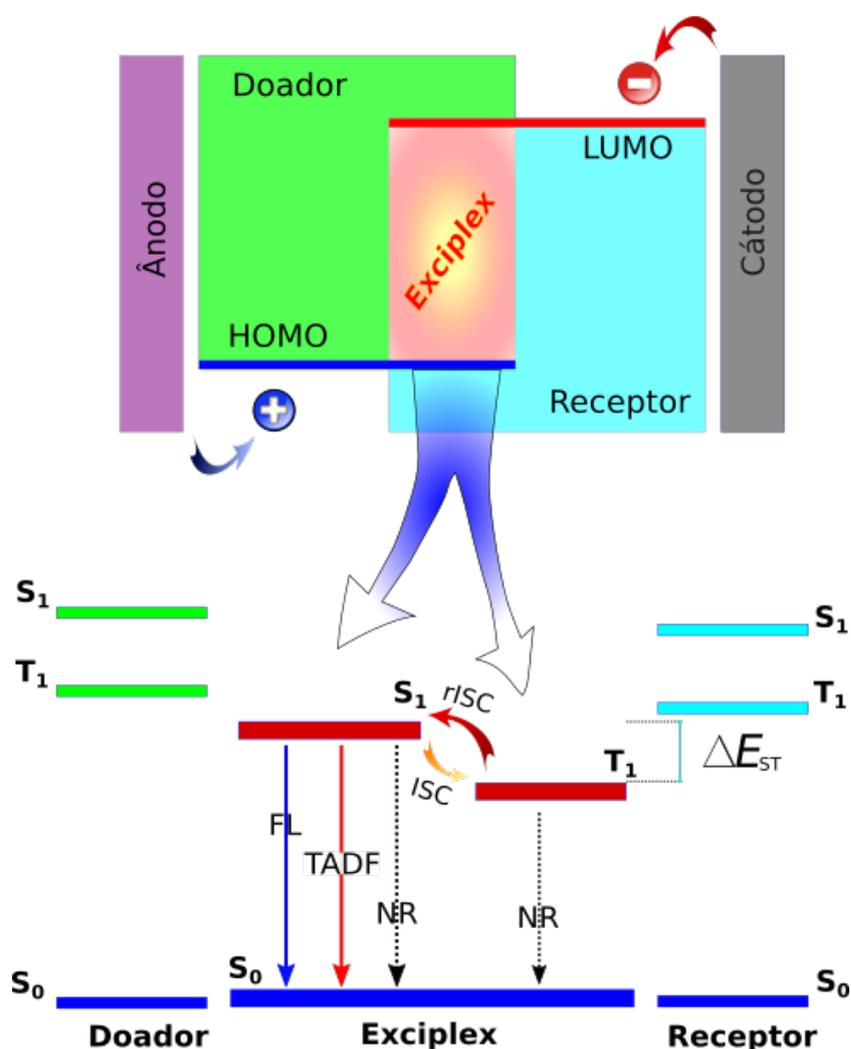


FIGURA 2.15: Modelo simplificado do processo ímplex intermolecular para emissão TADF em OLEDs. Adaptado da ref. ^[120] com permissão da John Wiley and Sons.

No entanto, a emissão ímplex por transferência de carga, possui geralmente eficiência muito baixa. Para aumentar a emissão TADF em sistemas ímplex, as moléculas do doador e a do receptor devem ser cuidadosamente selecionadas levando em consideração as seguintes características:

- (i) Moléculas eletro-doadora e receptora devem possuir alta energia no nível tripleto para favorecer o confinamento do estado tripleto do ímplex, evitando o quenching desse estado transferência de energia para o doador ou receptor; ^[119]
- (ii) Ambos os níveis HOMO na molécula do eletro-doador e o nível LUMO na molécula do eletro-receptor, bem como uma alta eficiência de emissão, são importantes para OLEDs baseados em ímplex ^[128] (Figure 11.5).

- (iii) As moléculas que interagem na interface D-A devem possuir estruturas planares, a planaridade molecular é uma das condições necessárias para melhorar o empacotamento molecular, evitando a formação de excímeros no estado sólido na camada emissora;^[129]

As propriedades emissoras dos materiais TADF estão intimamente relacionadas aos longos tempo de vida do estado tripleto excitado e, conseqüentemente, dos processos *rISC*. Nesse contexto, nos OLEDs baseados em TADF, os emissores geralmente precisam ser dispersos em uma matriz sólida (material) em uma concentração relativamente baixa, esse procedimento evita processos de aniquilação de éxcitons. A matriz sólida “hospedeira” deve apresentar algumas propriedades para que possam atuar aumentando o desempenho do OLED, tais como: energia do estado tripleto mais alta que o emissor TADF, um alto gap de energia, níveis HOMO e LUMO adequadamente alinhados, ser um eficiente transportador de cargas para maximizar a formação de éxciton na camada emissora, minimizar processos de quenching na interface dos eletrodos, possuir alta estabilidade morfológica e facilidade na formação de filmes finos.^[108]

Em 2016, Monkman e colaboradores^[130] deram contribuições significativas em relação à elucidação do mecanismo fundamental dos sistemas TADF baseados em éxciplex. Com base em um estudo sistemático de blendas formadas a partir da mistura entre moléculas doadoras e receptoras, dentre às quais foram destacadas as misturas m-MTDATA:TPBi, TPD:TPBi, e TPD:OXD-7, conforme ilustrado na [Figura 2.16](#). Nesse estudo foi observado que os mecanismos TTA e TADF são competitivos e dependentes e da energia dos estados de transferência de carga (singleto), 1CT , e 3LE dos sistemas doador-receptor, os quais desempenham papel fundamental no ΔE_{ST} . Nesse sentido, o mecanismo TADF é operativo nos sistemas em que o estado 1CT e 3LE são energeticamente muito próximos, minimizando a barreira de ativação térmica. Por outro lado, o TTA domina nos sistemas com grande ΔE_{ST} , ocorrendo uma competição entre TTA e *rISC*.

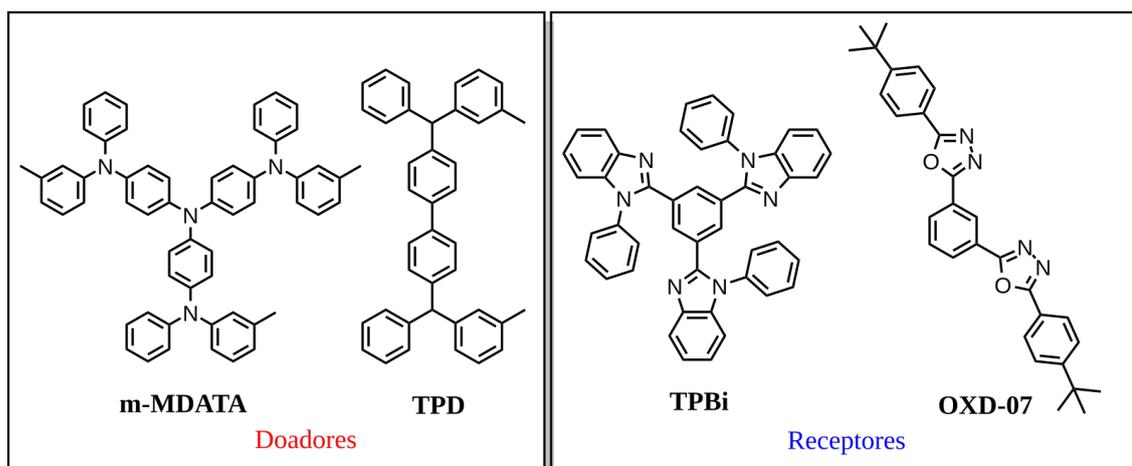


FIGURA 2.16: Fórmula estrutural representativa de algumas moléculas selecionadas como doadoras (m-MTDATA e TPD) e receptores (TPBi e OXD-7). modificado da ref. ^[130]

2.1.12 Compostos de coordenação como emissores TADF

Desde o desenvolvimento do primeiro OLED, com o uso do complexo Alq₃ como camada emissora de luz verde, que os compostos de coordenação têm uma posição de destaque na eletrônica orgânica. Os primeiros OLEDs de alta eficiência (PhOLEDs) foram construídos com essa classe de material, ^[85] nesse sentido a química de coordenação tem dado importante contribuição para o desenvolvimento de dispositivos OLEDs mais eficientes. O mecanismo TADF, primeiramente apresentado por Adachi por meio de um OLED baseado em um complexo Sn(IV)-porfirina, ^[111] abriu novos precedentes para aplicações de diversos compostos de coordenação, agora constituídos de metais abundantes na natureza, e de baixo custo. ^[37,131] A principal diferença entre os complexos contendo metais pesados, em comparação com as moléculas totalmente orgânicas, é o forte acoplamento spin-órbita (SOC) devido à natureza metal, o qual favorece processos de transferência de energia *ISC* e *rISC*, dando origem a materiais TADF eficientes.

Muitos complexos de coordenação exibem elevado rendimento quântico de emissão, próximo a 100%, a exemplo dos complexos de Cu(I), e Ag(I). Esses complexos tem sido largamente utilizados em OLEDs com elevado eficiência TADF. ^[113,132] Yersin e colaboradores vem estudando esses compostos e mostrando diferentes complexos de Cu(I) com transferência de carga metal-ligante (MLCT) que apresentam emissão TADF. Os complexos de Cu(I) são bem adequados, para cumprir a condição mais importante, da pequena diferença de energia ΔE_{ST} , uma vez que há presença de baixos estados MLCT, de caráter

$^3\text{MLCT}$ e $^1\text{MLCT}$. Nessa situação, ocorre uma distinta separação de carga entre o estado excitado e não-excitado. Yersin também tem estudado o efeito dos ligantes coordenados aos centros metálicos, avaliando principalmente efeitos de impedimento estérico, e como a alteração dos ângulos de torção entre os ligantes coordenados exercem grande influência na separação da energia entre o estado T_1 , portanto, nas propriedades de emissão TADF Figura 2.17.^[133]

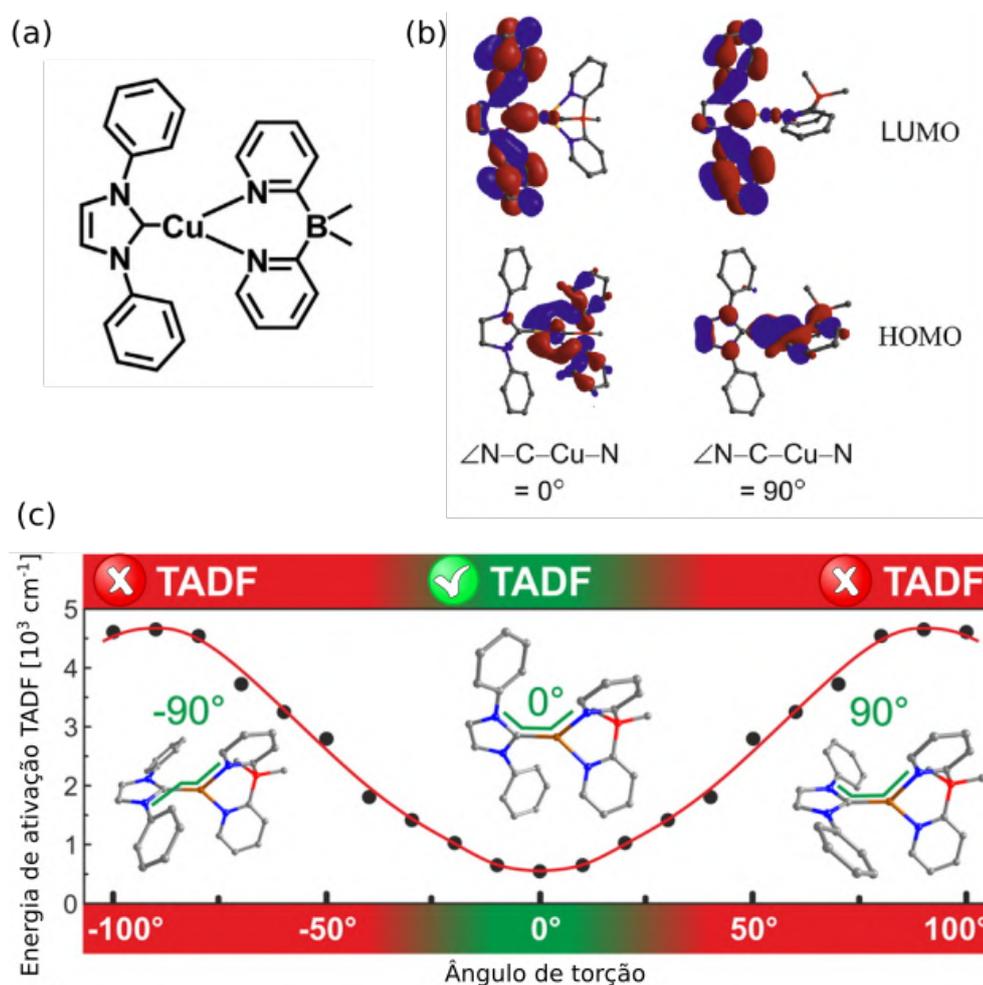


FIGURA 2.17: Estrutura molecular do complexo Cu(IPr)(py₂-BMe₂), (IPr = 1,3-bis(2,6-fenil)imidazol-2-ilideno; py₂-BMe₂ = di(2-piridil)dimetilborato) (a), orbitais HOMO-LUMO calculados com diferentes a ângulos de torção (N-C-Cu-N), 0° e 90°, respectivamente (b) e curva dependência da diferença de energia ΔE_{ST} , em relação ao ângulos de torção (N-C-Cu-N), calculado por DFT e TD-DFT-B3LYP/def2-SVP. Reproduzido da ref.^[133] com permissão da American Chemical Society

Após as primeiras aplicações desses complexos puros em dispositivos eletroluminescentes, percebeu-se que os OLEDs podiam se tornar mais eficientes ao se incorporar os

complexos nas matrizes poliméricas condutoras. Os estudos mostraram que muitos materiais poliméricos apresentavam importantes propriedades de transporte de carga. Assim, além de servir como matriz para os complexos, a inclusão de camadas poliméricas ao dispositivo ajudava no transporte de cargas, facilitando a formação e isolamento de éxcitons. Além disso, os polímeros têm a vantagem de apresentar maior flexibilidade e estabilidade mecânica,^[34,134] bem como a facilidade na processabilidade do dispositivo.^[135,136]

Alguns anos atrás, a fabricação de um OLED desenvolvido por Peters e colaboradores,^[137] com base em uma camada emissora dopada com complexo de cobre(I), exibiu um alto desempenho e uma EQE de 16.1%. Esses trabalhos fornecem entendimento sobre as propriedades de emissores TADF, nos quais a utilização dos éxcitons de tripleto por esse mecanismo tornou-se uma abordagem muito interessante para o desenvolvimento de novos materiais, em parte, com propriedades drasticamente melhoradas, para aplicações em OLEDs de alta eficiência.

2.1.13 Materiais emissores contendo íons Al^{3+} e Ga^{3+}

A família de elementos que compõe o grupo 13 da tabela periódica, em especial, o Boro (B), Alumínio (Al), Gálio (Ga) e Índio (In) desempenha um importante papel no desenvolvimento de sistemas emissores de luz, tendo sido primordial na evolução dos LEDs. Vale salientar que o grande salto tecnológico para obtenção de sistemas de iluminação eficiente a base de LED, foi possível quando Akasaki, Amano e Nakamura desenvolveram as heteroestruturas em nitreto de gálio (GaN), nitreto de índio gálio (InGaN) e nitreto de índio alumínio (InAlN), representando o primeiro diodo emissor de luz azul de forma eficiente, possibilitando a emissão de luz branca de estado sólido (SSL).^[138]

O mesmo protagonismo desses elementos é observado no avanço da tecnologia OLED, onde esses elementos na forma dos íons mais estáveis M^{3+} estão coordenados a ligantes orgânicos, ligantes estes, cujo os mais estudados são aqueles que podem se coordenar de modo quelante. Nesse caso, esses íons podem se coordenar até três ligantes, formando complexos octaédricos, (ML_3) , altamente estáveis.^[46,139,140] A série de complexos Mq_3 , onde $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$ ou In , e $\text{q} = 8\text{-hidroxiquinolina}$, têm sido constantemente estudados tanto do ponto vista teórico quanto experimental. O grande interesse nesses sistemas está associado ao fato destes apresentarem propriedades luminescentes e de transporte de carga, de grande interesse na optoeletrônica. Vale destacar que após mais de 30 anos

de intensa pesquisa e desenvolvimento dos OLEDs, o Alq₃ continua sendo o material eletroluminescente mais usado para fabricação destes dispositivos.^[40]

As propriedades luminescentes e semicondutoras desses compostos são governadas principalmente pelas características eletrônicas e estruturais dos ligantes orgânicos.^[44] Tais complexos, a exemplo do Alq₃, podem apresentar diferentes tipos de fase cristalina (α , β , γ , δ e/ou ε),^[40,141–143] bem como dois diferentes estereoisômeros, facial (*fac*) e/ou meridional (*mer*) formados durante a cristalização desses complexos, os quais apresentam simetria C₁ e C₃, respectivamente, vide Figura 2.18.^[144,145]

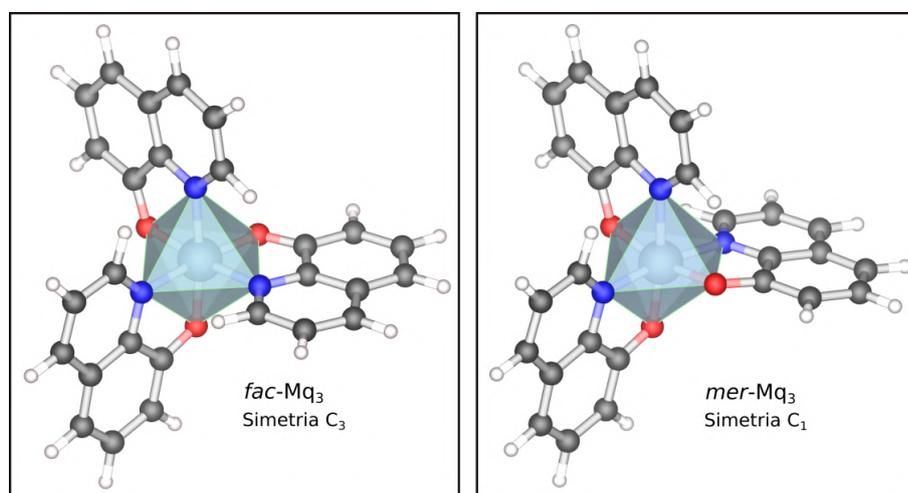


FIGURA 2.18: Configuração estrutural dos isômeros meridional (*mer*) e facial (*fac*) dos complexos tris(8-hidroxiquinolato)M(III): *fac*-Mq₃ e *mer*-Mq₃, com M = Al, Ga ou In.

Esses parâmetros são cruciais para definir o empacotamento intermolecular dos complexos, que está intimamente relacionado às propriedades luminescentes e semicondutoras desses materiais. Foi demonstrado que os complexos *mer*-Alq₃ e *fac*-Alq₃ apresentam diferentes cores de emissão na fotoluminescência, verde ($\lambda_{em} \approx 520$ nm)^[40,146] e azul ($\lambda_{em} \approx 480$ nm),^[141,147] respectivamente. No entanto, OLEDs produzidos por Fukushima e Kaji,^[40] a partir desses isômeros, apresentaram eletroluminescência verde ($\lambda_{max} \approx 525$ nm), sugerindo que alguns isômeros *fac*-Alq₃ transformam-se em *mer*-Alq₃ durante o processo de fabricação dos filmes OLEDs. Por outro lado, o OLED fabricado a partir da mistura *fac*- e *mer*-Alq₃ apresentou eficiência de eletroluminescência até 1,4 vezes maior que a eficiência do OLED fabricado a partir do *mer*-Alq₃ para a mesma estrutura de dispositivo.

Atualmente esses complexos Mq₃ se destacam de forma mais significativa ao serem aplicados como injetores e transportadores de cargas. A mobilidades de elétrons e/ou

buracos nesses sistemas moleculares têm sido descritas adequadamente pelo modelo “*hopping*”.^[72,148,149] Em que o elétron localizado em uma determinada molécula se move para uma outra molécula vizinha por uma série de “saltos” discretos, geralmente, os orbitais moleculares HOMOs são responsáveis pela transferência de buracos e os LUMOs pela transferência de elétrons.

Nesse sentido, estudos experimentais e teóricos têm demonstrado que os complexos *fac*-Alq₃ apresentam propriedades distintas de transporte em comparação com *mer*-Alq₃. Enquanto o sistema *mer*-Alq₃ apresenta uma fraca habilidades no transporte de buraco e ótimos valores para o transporte de elétrons. O *fac*-Alq₃ mostra uma melhor capacidade com relação ao transporte de buracos, e uma limitada habilidade de transporte de elétrons.^[146] Os orbitais HOMO-LUMO dos isômeros *fac*- e *mer*-Alq₃, obtidos a partir de cálculos DFT- B3LYP/6-31G(d),^[142] são mostrados na [Figura 2.19](#).

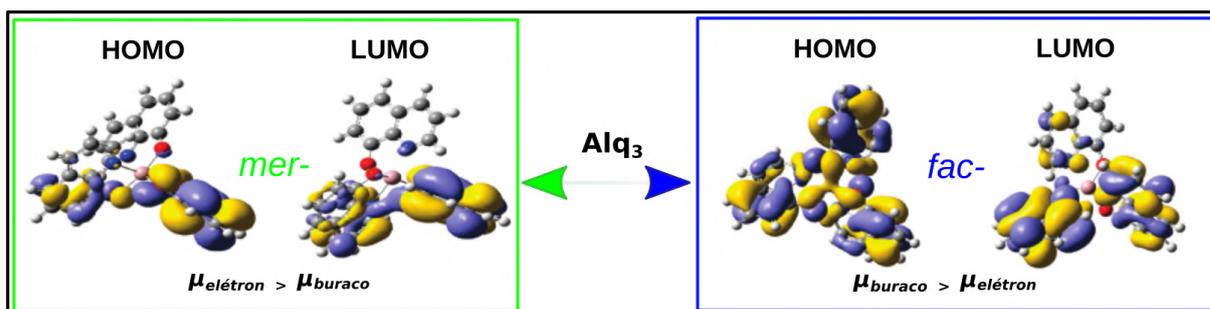


FIGURA 2.19: Orbitais moleculares de fronteira dos isômeros *mer*-Alq₃ e *fac*-Alq₃. Reproduzido da ref.^[142] com permissão da American Chemical Society.

Pode-se perceber que o LUMO é mais deslocalizado que o HOMO no isômero *mer*-Alq₃, sugerindo que o transporte de elétrons é favorecido nesse sistema. Nos casos de *fac*-Alq₃, o HOMO é mais deslocalizado que o LUMO, indicando que esse isômero é um melhor transportador de buracos.

A maioria dos estudos envolvendo os elementos do grupo 13 se concentrarem nos compostos de alumínio, em especial com o ligante 8-hidroxiquinolato e seus derivados. No entanto, têm sido reportado que embora os compostos similares contendo os íons Ga³⁺ e In³⁺ apresentem menores eficiência de fotoluminescência que os compostos de alumínio, a eficiência eletroluminescente dos OLEDs preparados sob as mesmas condições se mostra superior,^[46,150,151] sugerindo que além da influência dos ligantes orgânicos a escolha do íon metálico afeta consideravelmente as propriedades emissoras e de transporte de carga dos dispositivos. Estes resultados despertaram o interessante no estudo das propriedades

estruturais e espectroscópicas dos compostos dos demais íons desse grupo.

Com relação aos ligantes orgânicos, os compostos contendo β -dicetonatos^[152,153] tem atraído a atenção de pesquisadores. O potencial dessa classe de compostos para atuar em dispositivos eletroluminescentes foi reportado de forma independente por Xu e colaboradores^[152] e Petrova e colaboradores.^[153] Esses estudos mostraram que a presença de diferentes classes de ligantes em complexos de Al^{3+} , a exemplo dos sistemas mistos β -dicetona/ β -hidroxiquinolina, têm potencializado as propriedades ópticas e semicondutoras desses materiais.

2.1.13.1 Compostos de coordenação contendo ligantes β -dicetonatos

As β -dicetonas são ligantes orgânicos que apresentam duas carbonilas separadas entre si por um carbono (α), ligado a dois grupos, geralmente átomos de hidrogênio. Esse carbono (α) é facilmente desprotonado utilizando-se bases fracas, formando assim o íon β -dicetonato. Esses ligantes possuem alta capacidade de coordenar-se a íons trivalentes, tais como os íons metálicos do grupo 13, metais de transição e íons lantanídeos.^[154] De um modo geral, o grupo dicarbonila dessas β -dicetonas apresentam-se como eficientes sítio de coordenação, tanto nas β -dicetonas alifáticas como nas cíclicas, formando complexos quelatos com alta estabilidade química e térmica.

Um das principais características dos ligantes β -dicetonatos é a alta absorção na região UV-vis, fornecendo a seus compostos propriedades ópticas diversificadas, e dependentes das características doadoras - receptoras de elétrons dos grupos substituintes. Nesse sentido, sua estrutura podem ter sistemas alifáticos, aromáticos, eteroaromáticos e etc. Além disso, à medida que acontecem modificações na estrutura desses ligantes, ocorrem variações na energia dos estados excitados (singleto e tripleto) que são determinantes nas propriedades emissoras e na mobilidade de cargas tanto dos ligantes quanto de seus compostos de coordenação.

Ademais, esses β -dicetonatos podem ser facilmente obtidos, a partir de rotas sintéticas que envolvem poucas etapas conforme esquema geral de síntese na [Figura 2.20](#). Nesse sentido, essas moléculas são geralmente sintetizadas via condensação de Claisen-Schmidt,^[155,156] através da reação de um determinado éster com uma determinada cetona (ou dicetona).

A maioria dos trabalhos com compostos de coordenação envolvem ligantes β -dicetonatos

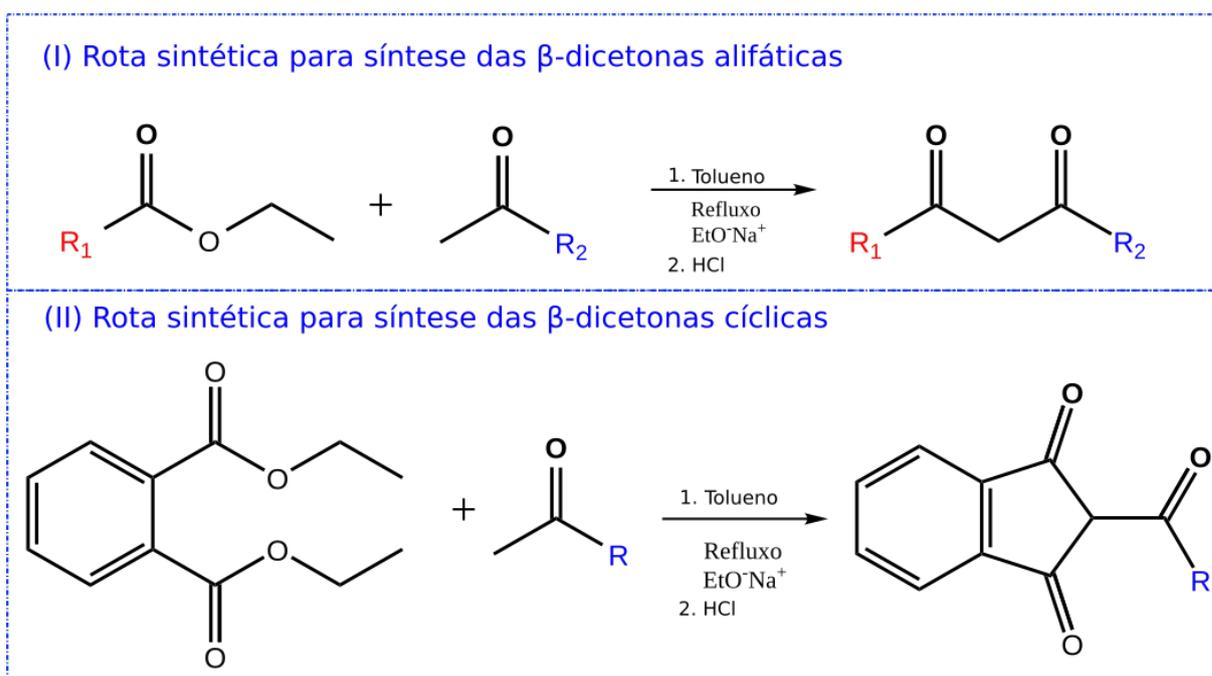


FIGURA 2.20: Esquema geral as sínteses das β -dicetonas alifáticas (I) e cíclicas (II).

alifáticos. Porém, durante as duas últimas décadas, tem-se cultivado um grande interesse em sistemas derivados dos ligantes 2-acil-1,3-indandionas.^[157] Assim, como as β -dicetonas alifáticas, as β -dicetonas cíclicas, 2-substituído-1,3-indandionas e a 2-substituído-1-indanonas têm mostrado excelentes habilidades coordenantes para diversos íons metálicos, tais como, metais de transição d e, apesar de poucos estudos, também são bons ligantes para os íons lantanídeos trivalentes.^[158–160] Todavia, ao contrário do que é observado para os complexos com as β -dicetonas alifáticas, poucos trabalhos na literatura relatam as propriedades luminescentes dos complexos com 2-substituído-1,3-indandionas e 2-substituído-1-indanonas. Deve-se ressaltar que a principal diferença entre os ligantes 2-substituído-1,3-indandionas e 2-substituído-1-indanonas é o número de grupos carbonílicos, sendo a primeira classe tricarbonílica e a segunda dicarbonílica (Figura 2.21).

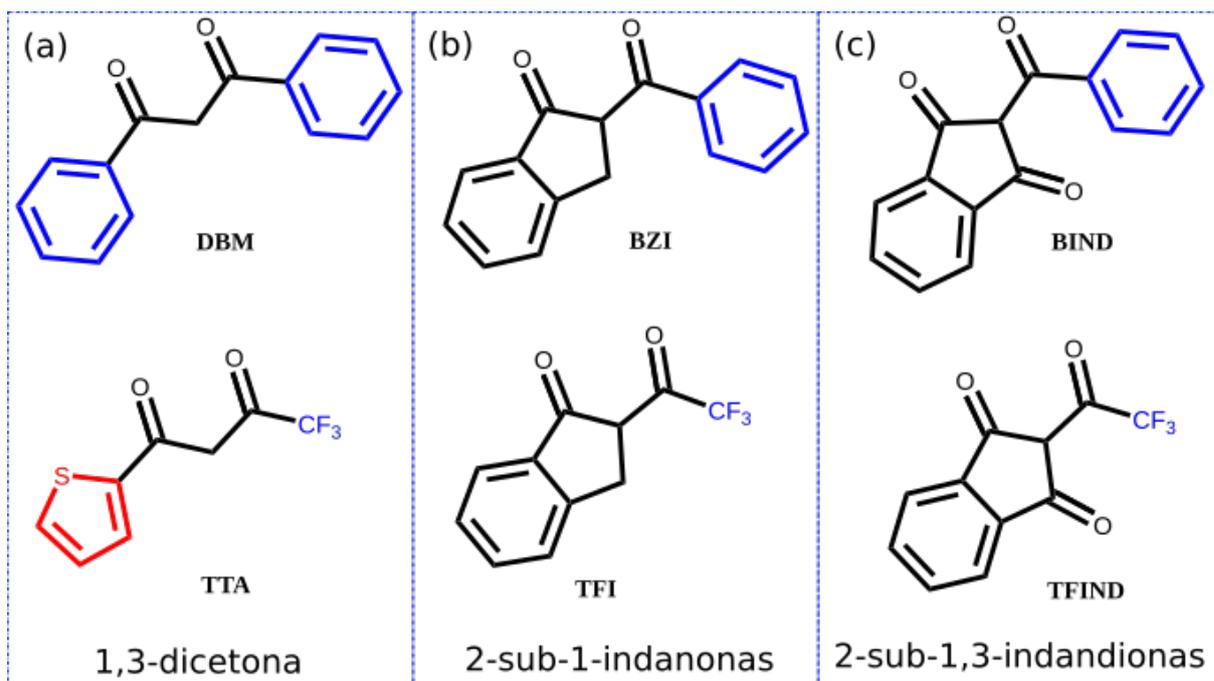


FIGURA 2.21: Fórmula estrutural representativa dos ligantes β -dicetonatos (1,3-dicetona) (a), 2-substituído-1,3-indandionas (b) e 2-substituído-1,3-indandionas (c).

Outro aspecto importante, é que embora existam alguns trabalhos na literatura envolvendo compostos com as β -dicetonas cíclicas, ainda não foi reportado estudos envolvendo as propriedades foto- e eletroluminescentes, e de transporte de carga dos complexos de íons Al^{3+} e Ga^{3+} contendo essa classe de ligantes orgânicos. Nesse sentido, o presente trabalho visa investigar essa classe de compostos, tanto do ponto de vista experimental quanto teórico com base em cálculos DFT (Teoria do Funcional da Densidade) e TD-DFT (Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo) possibilitando, assim, uma sinergia teoria-experimento.

2.2 Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT)^[161–164] possui notável destaque dentre os métodos mecânico quânticos disponíveis para estudos de materiais de estruturas complexas com muitos átomos (número de átomos maior/igual a 20), quer sejam matrizes sólidas, redes poliméricas ou compostos moleculares. A principal vantagem dessa metodologia, quando comparada com os métodos *ab initio*, é a dimensionalidade do problema. Enquanto os métodos *ab initio* são baseados na função de onda que descreve o sistema de muitos elétrons $\psi_{ele}(r)$, função de onda que é dependente de $4N$ variáveis (para cada elétron), sendo três coordenadas espaciais mais uma de spin. Comparavelmente, na DFT $\psi_{ele}(r)$ é substituída pela função densidade de probabilidade $\rho(r)$, que depende apenas de três coordenadas espaciais para descrever o sistema. Dessa forma, a DFT fornece uma abordagem conveniente para tratar a estrutura eletrônica, com a densidade eletrônica $\rho(r)$ em cada ponto \mathbf{r} sendo a responsável por fornecer as características e as propriedades do estado fundamental de um átomo, molécula ou cluster, o que reduz significativamente o custo computacional.

Os fundamentos teóricos da DFT foram estabelecido por Kohn e Sham (KS) em meados da década de 60,^[162] baseados em dois teoremas de Hohenberg e Kohn (HK).^[161] O primeiro teorema estabelece que as propriedades de um sistema no estado fundamental podem ser determinadas pela sua densidade eletrônica, $\rho(r)$, a partir da qual é possível determinar o potencial externo (um funcional único de $\rho(r)$), o número de elétrons, e conseqüentemente o hamiltoniano do sistema (\hat{H}_{BO}) que é escrito, dentro da aproximação de Born–Oppenheimer, de acordo com a [Equação 2.23](#):

$$\hat{H}_{BO} = -\sum_{n=i}^N \frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_{n=A}^M \sum_{n=i}^N \frac{Z_A}{|R_A - r_i|} + \sum_{i<j}^N \sum_{n=i}^M \frac{1}{|r_i - r_j|} + \sum_{B<A}^N \sum_{n=A}^M \frac{Z_A Z_B}{|R_A - R_B|} \quad (2.23)$$

i e j representam os elétrons, A e B , representam os núcleos atômicos; r_1 e R_A , as coordenadas, respectivamente, do elétron i e do núcleo A ; Z_A e Z_B são os números atômico de A e B , respectivamente.

A energia do sistema é calculada a partir da equação de Schoröndinger, $\hat{H}_{BO}\Psi = E\Psi$. Assim, usando a densidade eletrônica $\rho(r)$, podemos reescrever equação de Schoröndinger e obter a energia total do sistema:

$$E = \langle \Psi | \hat{H}_{BO} | \Psi \rangle = \int v_{ext}(r) \rho(r) dr + \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \quad (2.24)$$

O segundo teorema de Hohenberg-Kohn (HK) parte do princípio variacional para o tratamento da densidade eletrônica. De modo que, dada uma função tentativa para densidade eletrônica ($\tilde{\rho}(\mathbf{r})$), tal que $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0$, e $\int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$, a energia calculada será sempre maior ou igual à energia exata do sistema:

$$E_v[\tilde{\rho}] \geq E[\rho] = E_0 \quad (2.25)$$

em que o índice v torna explícito a dependência com o potencial externo $v(\mathbf{r})$. Isso implica que a energia total (E) é um funcional da densidade eletrônica do sistema no estado fundamental, isto é, para um determinado potencial externo.^[165] Em outras palavras, o que se busca é a densidade eletrônica e as propriedades eletrônicas que podem ser calculadas a partir dela, esta densidade descreve as complexas interações em sistemas de muitos átomos e, portanto, a partir dela se pode extrair todas as informações do sistema.

Os teoremas de Hohenberg-Kohn implicam a existência de um funcional universal, $F[\rho]$:

$$F[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \quad (2.26)$$

onde \hat{T} e \hat{V}_{ee} são os operadores, das energias cinética e potencial, respectivamente. Este funcional aplica-se a todos os sistemas eletrônicos, e a qualquer potencial externo. Contudo, nada é dito sobre a forma deste funcional, nem como ele está relacionado à energia do estado fundamental ou como se pode construí-lo.

2.2.1 Equações de Kohn-Sham

A teoria de Kohn-Sham (KS)^[162] propõe, com base no formalismo Hohenberg e Kohn, que a energia total do sistema no estado fundamental $E[\rho(r)]$, seja dada pela expressão:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.27)$$

na qual as formas de alguns dos funcionais são explicitamente conhecidas. O primeiro termo é definido como funcional de energia cinética para um sistema referencial de elétrons “fictícios” não interagentes, que pode ser escrito como:

$$T_s[\rho] = \sum_{n=i} \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \phi_i \rangle \quad (2.28)$$

Os outros dois componentes de energia conhecidos são a energia potencial elétron-núcleo (Equação 2.29):

$$V_{ne}[\rho] = \int \rho(r) v(r) dr \quad (2.29)$$

expressa em termos do potencial externo com relação aos núcleos, de acordo com a Equação 2.30:

$$v(r) = - \sum_{n=i} \left(\frac{Z_A}{|r - R_A|} \right) \quad (2.30)$$

e a energia de repulsão clássica elétron-elétron (ou potencial de Hartree) é expressa pela Equação 2.31:

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r - r'|} dr dr' \quad (2.31)$$

O termo remanescente, é o principal responsável pela qualidade do método e representa o funcional de troca e correlação, $E_{xc}[\rho]$. Esse é o único funcional desconhecido na Equação 2.27 e embora não possua uma forma analítica conhecida, pode ser expresso de acordo com a formulação da busca restrita (constrained search) proposta por Levy^[166,167] para encontrar o funcional de densidade:

$$E_{xc}[\rho] = \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | T + V_{ee} | \Psi \rangle - T_s[\rho] - J[\rho] \quad (2.32)$$

$$= (T[\rho] - T_s[\rho]) + (V_{ee}[\rho] - J[\rho]) \quad (2.33)$$

De acordo com Kohn-Sham, ao considerar um sistema de partículas não interagentes movendo-se em um potencial local efetivo, $v_{ef}(r)$, esse sistema apresenta o Hamiltoniano, H^{KS} :

$$H^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ef}(r) \quad (2.34)$$

Nesse caso, a equação de Schrödinger que descreve tal sistema é muito semelhante à equação monoelétrica resultante do método Hartree-Fock. Assim, a função de onda multieletrônica (no estado fundamental) pode ser reduzida a um determinante de Slater:

$$\Psi^{KS} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_i(r_1) & \phi_j(r_1) & \dots & \phi_k(r_1) \\ \phi_i(r_2) & \phi_j(r_2) & \dots & \phi_k(r_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_i(r_N) & \phi_j(r_N) & \dots & \phi_k(r_N) \end{vmatrix} \quad (2.35)$$

Desse modo, fazendo uma simples analogia com a equação monoelétrica do modelo Hartree-Fock, os orbitais de Kohn-Sham, (ϕ_i) , podem ser calculados pela equação de Schrödinger:

$$H^{KS}\phi_i = \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ef}\right)\phi_i = \varepsilon_i\phi_i \quad (2.36)$$

A densidade eletrônica do sistema de referência, pode ser expressa por meio do conjunto de orbitais de Kohn-Sham, ϕ_i :

$$\rho(r) = \sum_{n=i}^N |\phi_i(r)|^2 \quad (2.37)$$

Assim, a relação entre o sistema de referência e o real (elétrons interagentes) é construída pela escolha adequada de um potencial efetivo, v_{ef} , de forma que a densidade eletrônica resultante da [Equação 2.37](#) seja exatamente igual à densidade do estado fundamental, $\rho_0(r)$. Deve-se salientar que v_{ef} depende da densidade eletrônica, a qual depende das autofunções de Kohn-Sham (e, portanto, dos orbitais KS) através do termo de Coulomb, como mostrado na [Equação 2.38](#):

$$v_{ef} = \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + v_{xc}(r) - \sum_{n=i} \left(\frac{Z_A}{|r-R_A|} \right) \quad (2.38)$$

O termo $v_{xc}(r)$, que é o potencial devido à energia de troca e correlação E_{xc} , é definido como a derivada do funcional de E_{xc} em relação a ρ :^[168]

$$v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (2.39)$$

Dessa forma, como o v_{ef} depende da densidade eletrônica, $\rho(r)$, através da [Equação 2.39](#) e, portanto, a [Equação 2.38](#), [Equação 2.36](#) e [Equação 2.37](#) devem ser resolvidas através do método auto-consistente (*self-consistency Field*), o qual é esquematizado na [Figura 2.22](#). Esse processo iterativo começa com uma estimativa ou “chute” para a densidade $\rho(r)$, em seguida obtém-se o v_{ef} correspondente a partir da [Equação 2.38](#) e encontra-se uma nova densidade $\rho_0(r)$ com a [Equação 2.36](#) e [Equação 2.37](#), assim as equações de Kohn-Sham são resolvidas, resultando em um conjunto inicial de orbitais, $\phi_i(r)$, que são fundamentais para tornar o cálculo de densidade eletrônica auto-consistente. Esse procedimento é repetido até que a convergência seja atingida ($\rho(r) = \rho_0(r)$), sendo que critérios de convergência são previamente estabelecidos.^[162,169]

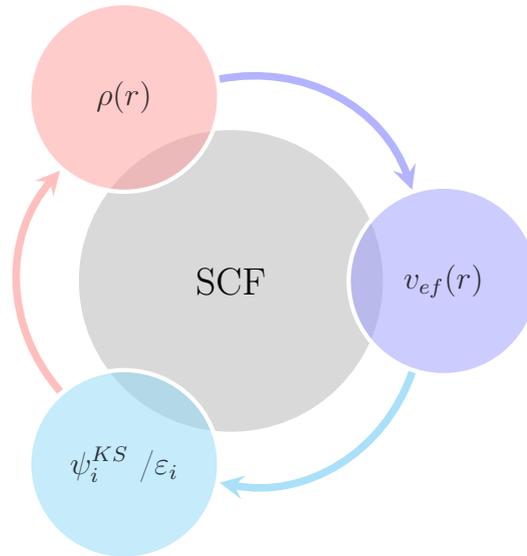


FIGURA 2.22: Representação do procedimento autoconsistente (SCF).

2.2.2 Funcionais

Embora a abordagem de Kohn-Sham seja em princípio exata, pois inclui todos os efeitos da correlação eletrônica por meio de um único termo, o funcional de troca e correlação $E_{xc}[\rho](r)$. Esse funcional é obtido de forma necessariamente aproximada, e pode reduzir essencialmente a precisão dos resultados.^[170] Desse modo, as aproximações utilizadas para estimar o $v_{xc}(r)$, a E_{xc} , e por fim a energia total, é o que distingue os métodos DFT uns dos outros. Sendo este o grande desafio da DFT, a fim de conseguir melhores aproximações para o funcional universal e obter uma expressão da energia de troca-correlação.

A aproximação mais simples, é baseada na teoria do gás de elétrons homogêneo,^[169] denominada de aproximação de densidade local (LDA - *Local Density Approximation*), em que E_{xc} pode ser representado de forma geral por:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (2.40)$$

onde ε_{xc} é a energia de troca e correlação de um elétron em um gás homogêneo de elétrons com densidade $\rho(\vec{r})$. Escrever E_{xc} dessa forma define uma Aproximação Local para a Densidade. Usualmente a energia de troca e correlação é separada em duas partes ($\varepsilon_{xc}[\rho] = \varepsilon_x[\rho] + \varepsilon_c[\rho]$), uma referente aos efeitos de troca, $\varepsilon_x[\rho]$, e outra associada aos efeitos de correlação, $\varepsilon_c[\rho]$, esses termos são tratados separadamente.

Apesar da simplicidade, a LDA representa um importante marco na utilização prática

da DFT, fornecendo bons resultados especialmente para sistemas cujas variações de $\rho(\vec{r})$ ocorrem lentamente dentro de um região pequena. No entanto, a LDA apresenta limitação com as densidades eletrônicas não-uniformes (em que, $\rho(\vec{r})$ varia rapidamente no espaço), e seus resultados se tornam altamente imprecisos para descrever as propriedades de muitos sistemas químicos. Embora a cálculos DFT com LDA forneça bons resultados para geometrias, estes resultados não são precisos o suficiente para descrever as ligações químicas de sistemas moleculares.

Dessa forma, uma maneira de se corrigir as falhas apresentadas pela LDA é a utilização de gradientes da densidade, $\nabla\rho$, ou suas derivadas com relação a r na dependência do funcional. Essa metodologia, conhecida como Aproximação generalizada com o gradiente, (GGA-*Generalized Gradient Approximation*), tende a melhorar significativamente a descrição do funcional de troca e correlação, pois considera as variações da densidade eletrônica.

Os funcionais baseados no método GGA apresentam de forma genérica a expressão:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}^{gga}(\rho(r), \nabla\rho(r))\rho(r) d\vec{r} \quad (2.41)$$

assim, a energia de troca e correlação por elétron, ε_{xc}^{gga} , é obtida a partir de um funcional $F\rho(r), \nabla\rho(r)$, que apresenta dependência não só da densidade eletrônica no ponto r , ($\rho(r)$), mas também do gradiente de densidade ($\nabla\rho(r)$). Esse funcional está na base dos métodos designados como não-locais, e diferente do método LDA, existem várias e diferentes parametrizações para expressá-lo. Alguns desses funcionais são semi-empíricos, pois são derivados com base em dados experimentais. Outros são encontrados inteiramente a partir dos primeiros princípios (ou GGA não-empírico).^[171]

Na prática, os funcionais $E_{xc}^{GGA}[\rho]$ costumam ser modelados separadamente em funções de troca (ε_x^{gga}) e correlação(ε_c^{gga}). Dentre os funcionais de troca GGA mais empregados podem ser destacados o B88 (BECKE),^[172] PW91 (Perdew-Wang),^[173] PBE (Perdew-Becke-Ernzerhof),^[174] revPBE,^[175] RPBE,^[176] e PBEsol,^[177] enquanto os funcionais de correlação corrigidos pelo gradiente de uso mais comum incluem o P86,^[178] LYP (Lee-Yang-Parr),^[179] PW91,^[173] PBE,^[174] e PBEsol.^[177] Esses termos podem ser combinados para definir os funcionais de troca-correlação GGA, por exemplo, os funcionais PBE(troca-correlação), envolvem PBE troca + PBE correlação. Além do PBE, outros funcionais “combinados” são, o BP86 (B88 + P86), BLYP (B88 + LYP), mPWPW91 (mPW + PW91), revPBE (revPBE + PBE), entre outros.^[171,180,181]

Outros funcionais foram aprimorados a partir do GGA, são conhecidos como Meta-GGA (*Meta-Generalized Gradient Approximation*) e Hyper-GGA (*Hyper-Generalized Gradient Approximation*).^[170,182,183] No caso do método meta-GGA, são incluídas outras informações semi-locais, tais como, o laplaciano da densidade ($\nabla^2\rho(r)$) e a densidade de energia cinética dos orbitais Kohn-Sham ocupados (τ), em que $\tau[\rho] = \frac{1}{2} \sum_i^{ocup} |\phi_i(r)|^2$. Entre os funcionais que se destacam dentro dessa aproximação estão o PKZB (Perdew-Kurth-Zupan-Blaha),^[184] TPSS (Tao-Perdew-Staroverov-Scuseria),^[185,186] e recentemente os funcionais de Minnesota, M06-L e M11-L, propostos por Truhlar e colaboradores.^[187–189]

Os funcionais hyper-GGAs, incluem na sua dependência (além da densidade e dos gradientes de densidade) a densidade de energia de troca exata. Dessa forma, o funcional de troca e correlação é construído por meio da combinação linear dos termos de troca-correlação obtidos por funcionais LDA, GGA ou meta-GGA, com o termo de troca exata hartree-Fock (HF). A proposta desse metodologia desenvolvida por Becke é incluir a característica de não localidade do método Hartree-Fock na DFT por meio da formula de conexão adiabática.^[165,171]

Assim, os funcionais são desenvolvidos misturando uma fração do funcional de energia de troca exata com um funcional padrão, o qual pode ser escrito de forma genérica pela seguinte expressão:

$$E_{xc}^{h\u00edbrido} = aE_x^{HF} + (1 - a)E_x^{DFT} + E_c^{DFT} \quad (2.42)$$

em que o termo E_x^{HF} expressa a energia de troca não-local de Hartree-Fock (HF), a representa a fração de troca Hartree-Fock no funcional h\u00edbrido, E_x^{DFT} e E_c^{DFT} \u00e9 a energia de troca e correla\u00e7\u00e3o local de DFT, respectivamente. \u00c9 importante comentar que a inclus\u00e3o do termo E_x^{HF} nos funcionais DFT puros possibilita o c\u00e1lculo das repuls\u00f5es intereletr\u00f4nicas de todos os orbitais KS do sistema,^[190] ao passo que o erro associado a auto-intera\u00e7\u00e3o dos el\u00e9trons (SIE) \u00e9 reduzido,^[191] promovendo assim, uma melhora na descri\u00e7\u00e3o do funcional de troca-correla\u00e7\u00e3o.

Dessa forma, esses funcionais h\u00edbridos (Hartree Fock/DFT) passaram a ser amplamente aplicados, e atualmente representam um vasto campo de estudo dentro da qu\u00edmica.^[165,171] O funcional B3LYP \u00e9 um dos mais utilizados, este combina a aproxima\u00e7\u00e3o GGA (troca B88 e correla\u00e7\u00e3o LYP), LDA (SVWN) e HF (com troca exata de 20%) por meio de tr\u00eas par\u00e2metros,^[192] de forma que:

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a)E_x^{LDA} + aE_x^{HF} + bE_x^{B88} + cE_c^{LYP} + (1 - c)E_c^{LDA} \quad (2.43)$$

onde os parâmetros ajustados empiricamente apresentam valores, $a = 0.20$, $b = 0.72$ e $c = 0.81$. Esse funcional apresenta um bom compromisso entre o pequeno número de parâmetros ajustados empiricamente e as muitas propriedades a partir da energia do estado fundamental que ele descreve (com alta precisão).

Com o notável desempenho do funcional B3LYP, muitos outros funcionais híbridos têm sido desenvolvidos. Desde formulações mais simples, a partir das aproximações LDA, GGA e meta-GGA até os modelos mais sofisticados que envolvem procedimentos mais complexos, tais como, os funcionais de densidade duplo-híbridos (DHDFs, *Double-hybrid density functionals*) que incluem além dos orbitais KS ocupados, a dependência dos orbitais virtuais (desocupados). Conforme hierarquia estabelecida por John Perdew na ilustração “*Jacob’s Ladder*”,^[171,193] que estabelece cinco níveis de precisão. Os funcionais híbridos (quarto nível) e duplo-híbrido (quinto nível) alcançam maior precisão química para uma ampla gama de aplicações.^[194] É importante frisar que o aumento na complexidades desses funcionais, afeta diretamente no custo computacional, e apesar dos funcionais DHDFs apresente maior precisão química, seu uso prático ainda é limitado às moléculas pequenas, e mesmo assim a um custo computacional elevado.

No entanto, são reportados na literatura diversos funcionais híbridos que representam metodologias viáveis para modelar diferentes tipos de sistemas. Esses funcionais podem ser subdivididos em quatro subclasses:

- híbrido global-GGAs, que inclui o popular B3LYP^[192,195] e PBE0^[196] híbrido, assim como B97-1;^[197]
- híbrido global meta-GGAs, tais como M06, M06-2X,^[187,198] com 54% de troca “exata” (HF) e cerca de 30 parâmetros, e BMK^[199]
- híbridos com separação em intervalos (RSH) GGAs,^[200] em que o CAM-B3LYP^[201] é um dos mais utilizados, e ω B97X-V,^[202] que incluem correções de longo alcance;
- híbridos com separação em intervalos (RSH) meta-GGAs, como ω B97M-V,^[203] que inclui correlação não-local (NLC)

O desenvolvimentos de novos funcionais é uma área de intensa atividade dentro da química teórica, e atualmente existem muitos funcionais de troca e correlação que oferecem um excelente compromisso entre precisão dos resultados e o custo computacional, fazendo

com que métodos DFT sejam bastantes competitivos frente aos métodos correlacionados, tais como CCSD (*coupled-cluster singles doubles*). Vale salientar que o custo computacional e a qualidade dos resultados obtidos podem variar significativamente de acordo com o funcional escolhido. Dessa forma, os funcionais devem ser cuidadosamente selecionados de acordo com as especificidades do sistema molecular e as propriedades de interesse a serem simuladas.

2.2.3 Funções de Base

Do ponto de vista computacional, os cálculos para as soluções das equações de Kohn-Sham são viabilizados aplicando-se um conjunto de funções de base. De forma que, para um dado funcional E_{xc} escolhido, realiza-se uma expansão LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbitals*) dos orbitais moleculares KS em uma base finita, composta por funções conhecidas e adaptadas ao sistema. Esse conjunto de funções de base deve representar da melhor forma possível as propriedades físicas e químicas do sistema, a um custo computacional menor possível.^[164,204] Na abordagem LCAO, é introduzido um conjunto de funções de base, $\{\phi_\nu\}$, predefinidas em K , e expande-se linearmente os orbitais de Kohn-Sham da seguinte forma:

$$\varphi_\nu(r) = \sum_{\nu=1}^K C_{\nu i} \phi_\nu(r), \quad i = 1, 2, \dots, K. \quad (2.44)$$

onde os coeficientes da expansão ($C_{\nu i}$) dos orbitais, representados por φ_ν , são determinados pela minimização da energia total. Esse processo envolve a resolução da equação secular resultante para os coeficientes da expansão, e/ou para os autovalores associados. Como o conjunto de bases é finito, onde K é o número de funções, o problema é então resolvido pelo procedimento iterativo e fornece uma solução SCF.

Desta forma, substituindo a expansão (Equação 2.44) na equação (Equação 2.36), multiplicando o complexo conjugado ϕ_μ^* e integrando a equação resultante em todo espaço, temos:

$$\sum_{\nu=1}^K C_{\nu i} \langle \phi_\nu | \hat{f}^{KS} | \phi_\mu \rangle = \varepsilon_i \sum_{\nu=1}^K C_{\nu i} \langle \phi_\nu | \phi_\mu \rangle \quad (2.45)$$

onde $\langle \phi_\nu | \hat{f}^{KS} | \phi_\mu \rangle$ é a matriz do tipo Fock, \mathbf{F}^{KS} , e $\langle \phi_\nu | \phi_\mu \rangle$ é a matriz de superposição também chamada de matriz de *overlap*, \mathbf{S} , que pode ser escrita de forma mais compacta, como uma equação matricial:

$$\mathbf{F}^{KS}\mathbf{C} = \mathbf{S}\mathbf{C}\boldsymbol{\varepsilon} \quad (2.46)$$

\mathbf{C} representa uma matriz quadrada de ordem n (em que, n é igual ao número de funções do conjunto) composta pelos elementos $\mathbf{C}_{\mathbf{K}i}$, e $\boldsymbol{\varepsilon}$ é uma matriz diagonal quadrada de ordem n composta pelas energias dos orbitais, ε_i .^[164]

Em princípio, diferentes tipos de funções de base podem ser usadas em cálculos DFT. As bases mais aplicadas nos cálculos de estrutura eletrônica para sistemas moleculares são compostas por orbitais de Slater, STO (*Slater Type Orbitals*) e funções gaussianas, GTO (*Gaussian Type Orbitals*). Enquanto as funções de base de ondas planas, PW (*Plane-Wave*) são importantes para sistemas periódicos, como matrizes inorgânicas, polímeros de coordenação e etc.^[204,205]

A forma das funções STOs e GTOs em coordenadas esféricas está mostrada na [Equação 2.47](#) e [Equação 2.48](#), respectivamente. Assim, os orbitais do tipo Slater têm a forma:

$$\phi_i(\zeta, n, l, m, r, \theta, \varphi) = Nr^{n-1}e^{-\zeta r} Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (2.47)$$

onde N é a constante de normalização, Y_{lm} são as funções dos harmônicos esféricos, n , l e m são os respectivos números quânticos principal, de momento angular orbital e magnético, ζ é denominado expoente do orbital. As funções de Slater representam adequadamente os orbitais usando um número pequeno de funções na combinação linear, suas características assintóticas são desejáveis para representar densidades eletrônicas, dado que apresentam condições de cúspide, quando $r \rightarrow 0$, e decaimento exponencial a longas distâncias do núcleo, refletindo a forma exata dos orbitais hidrogenoides. No entanto, as funções STOs não permitem a solução analítica das integrais de dois elétrons, de três e quatro centros para moléculas não-lineares, restringindo-se os problemas tratáveis aos sistemas diatômicos.

Por outro lado, o conjunto de funções de base constituído por funções GTOs são computacionalmente mais viáveis, pois tornam os cálculos das integrais multicêntricas a serem resolvidas no ciclo SCF mais rápidos. No entanto, diferente da STO, essas funções não apresentam comportamento assintótico adequado. Assim, não descrevem corretamente o elétron nas regiões próximas do núcleo. Essa característica é devido a dependência quadrática em r na exponencial ($e^{-\zeta r^2}$), conforme pode ser observado na [Equação 2.49](#):

$$\Phi(\zeta, n, l, m, r, \theta, \varphi) = Nr^{n-1}e^{-\zeta r^2} Y_{lm}(\theta, \varphi) r^{2n-2-l} \quad (2.48)$$

ou, em coordenadas cartesianas, como:

$$\Phi(\zeta, l_x, l_y, l_z, x, y, z) = N e^{-\zeta r^2} x^{l_x} y^{l_y} z^{l_z} \quad (2.49)$$

Nesse caso, l_x, l_y, l_z em coordenadas cartesianas não são números quânticos, mas parâmetros. A soma deles, $L = l_x + l_y + l_z$, é análogo ao momento angular para os átomos e determina a simetria das funções de base. Para ($L = 0$) as funções do tipo s são descritas, tipo p ($L = 1$), tipo d ($L = 2$) e tipo f ($L = 3$), etc.

A [Equação 2.49](#) é definida como função gaussiana primitiva (PGTO). Usualmente, ao invés de utilizar uma única PGTO, é realizada uma combinação linear de um conjunto dessas funções gaussianas para se conseguir uma melhor representação dos orbitais atômicos, aproximando-se o máximo possível do comportamento assintótico das STOs. A partir desse procedimento obtém-se conjuntos de funções GTOs contraídas (CGTOs-contracted Gaussian function), conforme a [Equação 2.49](#):

$$\varphi^{CGTO} = \sum_i a_i g_i^{PGTO} \quad (2.50)$$

em que, g_i^{PGTO} são as GTOs primitivas e a_i são os coeficientes de contração. A motivação em realizar a contração de várias PGTOs em uma CGTO, é reduzir o custo computacional através da otimização de vários coeficientes de uma só vez. O aumento no número de funções da base GTO é compensado pela facilidade com que as integrais requeridas podem ser calculadas. ^[204,205]

Os conjuntos de base são nomeados conforme o número de funções de base para cada orbital atômico. O conjunto de base mais simples ou base mínima, utiliza uma única CGTO para representar cada orbital atômico do sistema, sejam de “caroço” ou de valência, e classificam-se como *single* $-\zeta$ (SZ). No entanto, as bases que utilizam mais de uma CGTO para cada orbital são muito melhores para descrever sistemas moleculares, tais como *double* $-\zeta$ (DZ), *triple* $-\zeta$ (TZ) e assim por diante.

Há também o conjunto de funções de base que fazem distinção entre elétrons de “caroço” e valência, que são classificadas como bases *split-valence* (SV), em que os orbitais internos são descritos por apenas uma função CGTO, enquanto os orbitais de valência são tratados por um número maior de funções de base, de modo que haja uma maior flexibilidade e conseqüentemente, melhor descrição da nuvem eletrônica. Tais funções são denominadas duplo-zeta de valência desdobrada (DZV , double- ζ -valence ou split-valence), triplo-zeta

de valência (TZV, triple- ζ -valence), etc.

Outro avanço importante no desenvolvimento de bases mais completas envolve a adição de funções de polarização e/ou difusas no conjunto de bases. Dessa forma, é levado em conta o desvio da simetria esférica dos átomos contidos em uma molécula ou em algum outro ambiente químico, os quais exibem algumas distorções em sua densidade de elétrons. Isso é feito aumentando as bases com funções adicionais de maior momento angular do que os existentes. Por exemplo, em sistemas contendo átomos com apenas orbitais s e p ocupados no estado fundamental, basta introduzir funções do tipo d. As funções difusas são especialmente importantes para descrever os sistemas que possuem elétrons fracamente ligados ao núcleo, tais como, ânions ou estados excitados. A inclusão de funções difusas e de polarização ao conjunto de base é representada pelo símbolo “+” e “*”, respectivamente.^[205]

Existem diversas famílias de conjuntos de bases que estão disponíveis em vários níveis de qualidade e definidos para um número razoável de elementos na tabela periódica, tais como:

- As bases do tipo Pople, que englobam desde as bases mais simples como, STO-3G e 3-21G, até as bases maiores que incluem as funções difusas e/ou de polarização, tais como, 6-31G, 6-31G** (ou 6-31G(d,p)), 6-31++G(d,p) e 6-311G(2df,2pd). Essas bases foram desenvolvidos como conjuntos de bases de uso geral, com parâmetros otimizados no nível HF, e funções de polarização atribuídas com base em cálculos moleculares para alguns pequenos sistemas selecionados.^[204] A base 6-31G(d,p) combinada com o funcional B3LYP (B3LYP/6-31G(d,p)), é uma das combinações funcional/base mais utilizadas para maioria dos sistemas moleculares orgânicos e compostos de coordenação.^[206,207]
- As bases de Ahlrichs, tais como, SVP, TZP, QZP, entre outras, que possuem um maior número de funções “s” e “p” além de funções de momento angular mais alto. A versão mais recente def2, por exemplo, Def2-SVP, Def2-TZVP e Def2-QZVPP^[208] foram formuladas com base na maximização da polarizabilidade atômica, e podem ser empregadas para estudos com diferentes elementos do bloco s, p e d da tabela periódica. Para os elementos mais pesados, efeitos relativísticos devem ser considerados por meio dos chamados Potenciais Efetivos de Caroço, ECP (*Effective Core Potential*).^[205]

- As bases XZP desenvolvidas por Jorge e colaboradores, com $X = D, T, Q, 5,$ e $6,$ representando a sequência hierárquica dos conjuntos de bases Gaussianas com contração segmentada, onde as funções dos elétrons de caroço são otimizadas em nível HF, enquanto as funções de valência e polarização são otimizadas em nível MP2. ^[209–211]
- As bases cc-pVXZ e aug-cc-pVXZ desenvolvidas por Dunning-Peterson e colaboradores, ^[212,213] com $X = D, T, Q, 5$ e $6,$ incluem um conjunto completo de funções difusas até o momento angular mais alto no conjunto de bases, são consistentes com correlação eletrônica e valência polarizada, cc-pVDZ, cc-pVTZ, cc-pVQZ e etc. As *aug-cc-pVXZ* possuem funções difusas adicionais para todas as funções de momento angular incluídas no conjunto de bases para permitir uma descrição adequada das propriedades moleculares. ^[204]
- As bases nZaP (n-tuple- ζ augmented polarized) desenvolvidas por Petersson e colaboradores, em que $n=2-6,$ que incluem funções difusas s e p em sua definição. ^[214] O número de funções primitivas é atribuído com base em um critério de energia absoluta, o que leva a um número diferente de funções primitivas para átomos na mesma linha da tabela periódica.

2.2.4 Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (TD-DFT)

A DFT é capaz de prever uma ampla variedade de propriedades moleculares desde que o sistema esteja no estado estacionário fundamental ou de equilíbrio. Dessa forma, essa metodologia é inadequada para o estudo de muitos problemas em óptica molecular, espectroscopia eletrônica, ou qualquer fenômeno que envolve processos dependentes do tempo (dinâmicos) e estados excitados. Nesse sentido, a Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (TD-DFT, do inglês, *Time Dependent Functional Theory*) se preocupa principalmente em descrever os processos fotofísicos ou de excitação eletrônica, que considera a evolução no tempo de sistemas atômicos, moléculares e sistemas de matéria condensada longe do equilíbrio.

Em um nível fundamental, esses processos são descritos pela equação de Schrödinger (não relativista), dependente do tempo (TD) (Equação 2.51). Assim, de forma análoga ao

procedimento adotado na DFT, a TD-DFT fornece uma alternativa formalmente exata e praticamente útil à equação de Schrödinger de muitos elétrons. A estrutura formal da TD-DFT é baseada no teorema de Runge-Gross,^[215] o qual mostra que para um dado sistema inicialmente em um estado estacionário fundamental exposto a uma perturbação dependente do tempo, existe uma correspondência unívoca entre o potencial externo dependente do tempo $v_{ext}(\mathbf{r}, t)$ e sua densidade eletrônica, $v_{ext}(\mathbf{r}, t) \rightarrow \rho(\mathbf{r}, t)$, onde o inverso também é verdade, $\rho(\mathbf{r}, t) \rightarrow v_{ext}(\mathbf{r}, t)$.

Dessa forma, definindo $v_{ext}(\mathbf{r}, t)$, obtemos a função de onda resolvendo a equação de Schrödinger dependente do tempo em um estado inicial ($t = t_0$) e assim, a partir de $\rho(\mathbf{r}, t)$ todas as propriedades do sistema podem ser determinadas.

$$\hat{H}(r, t)\Psi(t) = i\frac{\partial}{\partial t}\Psi(r, t), \quad \Psi(t_0) = \Psi_0 \quad (2.51)$$

O operador Hamiltoniano TD do sistema é geral e descreve várias situações em sistemas físicos e químicas, tais como átomos, moléculas e sólidos sob um potencial externo dependente do tempo, tal como definido na [Equação 2.52](#):

$$\hat{H}(\mathbf{r}, t) = \hat{H}_0(r) + \hat{V}_{ext}(\mathbf{r}, t). \quad (2.52)$$

Além do potencial externo dependente do tempo, $\hat{V}_{ext}(r, t)$, o Hamiltoniano $\hat{H}(\mathbf{r}, t)$ contém a energia cinética dos elétrons e sua repulsão mútua de Coulomb que estão inclusos no Hamiltoniano estático $\hat{H}_0(r)$.

$$\hat{V}_{ext}(r, t) = \sum_{i=1}^N v(r, t) \quad (2.53)$$

$$E = \sum_i \langle \phi_i | \hat{t} | \phi_i \rangle + \int v_{ext}(r)\rho(r)dr + E_H + E_x \hat{H}(t)\Psi(t) = i\frac{\partial}{\partial t}\Psi(t) \quad (2.54)$$

Com base no teorema de Runge-Gross podemos escrever as equações de Kohn-Sham dependente do tempo (TDKS). A partir desse procedimento é possível descrever os N elétrons não interagentes, construindo um potencial local, $v_{KS}(\mathbf{r}, t)$, que produz o mesmo $\rho(\mathbf{r}, t)$ que o do sistema interagente de interesse.^[216]

$$i\frac{\partial}{\partial t}\phi_i(\mathbf{r}, t) = \left[\frac{\nabla^2}{2} + v_{KS}(\mathbf{r}, t) \right] \phi_i(\mathbf{r}, t) \quad (2.55)$$

As ϕ_i são funções de onda Kohn-Sham dependentes do tempo (TDKS). É importante mencionar, que as equações TDKS são muito semelhantes às expressões aplicadas na DFT (independente do tempo), de modo que a densidade do sistema interagente, $\rho(\mathbf{r}, t)$, pode ser calculada a partir dos orbitais de Kohn-Sham, ϕ_i .

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r}, t)|^2 \quad (2.56)$$

onde o potencial efetivo dependente do tempo, $v_{KS}(\mathbf{r}, t)$ é normalmente escrito como a soma de três termos,

$$v_{KS}(\mathbf{r}, t) = v_{ext}(\mathbf{r}, t) + v_H(\mathbf{r}, t) + v_{XC}(\mathbf{r}, t) \quad (2.57)$$

O primeiro termo é o potencial externo, o segundo representa a interação eletrostática entre elétrons (ou potencial de Hartree), e o último termo descreve o potencial de troca-correlação (XC) dependente do tempo, que tem formalmente uma dependência funcional com a densidade, $\rho(\mathbf{r}, t)$, com a função de onda inicial (Ψ_0) e com o determinante de Slater KS (Ψ^{KS}), escrito simbolicamente como $v_{XC}([\rho]; \Psi_0, \Psi_0^{KS}(\mathbf{r}, t))$. Esse funcional é muito mais complexo que o descrito no caso do estado fundamental. O conhecimento desse termo implica na solução de todos os problemas relacionados a interação de Coulomb dependentes do tempo.

Nesse sentido, uma metodologia adotada é separar do potencial $v_{KS}(\mathbf{r}, t)$ em dois termos bem conhecidos, o $v_{ext}(\mathbf{r}, t)$ e o $v_H(\mathbf{r}, t)$, então o $v_{XC}(\mathbf{r}, t)$ é geralmente aproximado usando argumentos físicos e matemáticos. Essa etapa é essencial para obtenção de resultados precisos na TD-DFT e dependerá da eficácia com relação a aproximação utilizada.

O ponto de partida da maioria das aproximações TD-DFT utiliza o método adiabático, seja a aproximação adiabática da densidade local (ALDA), expressa como:

$$v_{xc}(\mathbf{r}, t) = v_{xc}^{LDA}(\rho(\mathbf{r}, t)) \quad (2.58)$$

ou qualquer GGA adiabático definido de forma semelhante, substituindo a densidade do estado fundamental pela densidade instantânea dependente do tempo.

A aplicação mais importante e de maior sucesso da TD-DFT faz uso da Teoria da Resposta Linear (LR),^[216,217] que caracteriza uma metodologia muito poderosa para calcular energias de excitação e espectros ópticos de sistemas atômicos e moleculares finitos. No

regime LR perturbações suficientemente pequenas (infinitesimal) da densidade alteram continuamente o potencial, $v_{XC}(\mathbf{r}, t)$.

A função que mede a alteração da densidade quando o sistema é perturbado é chamada função de resposta linear da densidade do sistema, que nos casos a seguir é expressa por uma transformada de Fourier ($t \rightarrow \omega$), $\chi(r, r', \omega)$, e relaciona a perturbação externa $\delta v(r, \omega)$ com a perturbação resultante na densidade eletrônica $\delta\rho(r, \omega)$:

$$\delta\rho(r, \omega) = \int \chi(r, r', \omega) \delta v(r', \omega) dr' \quad (2.59)$$

A partir dessa equação, podemos calcular a mesma mudança na densidade aplicando o esquema de Kohn-Sham. Assim, a função resposta da densidade dos elétrons não interagentes de Kohn-Sham, $\chi_{KS}(r, r', \omega)$ e $\delta v_{KS}(r, \omega)$ é substituída na [Equação 2.59](#). Agora, escrevendo $\chi(r, r', \omega)$ em termos dos orbitais Kohn-Sham fixos e não-perturbados, obtemos:

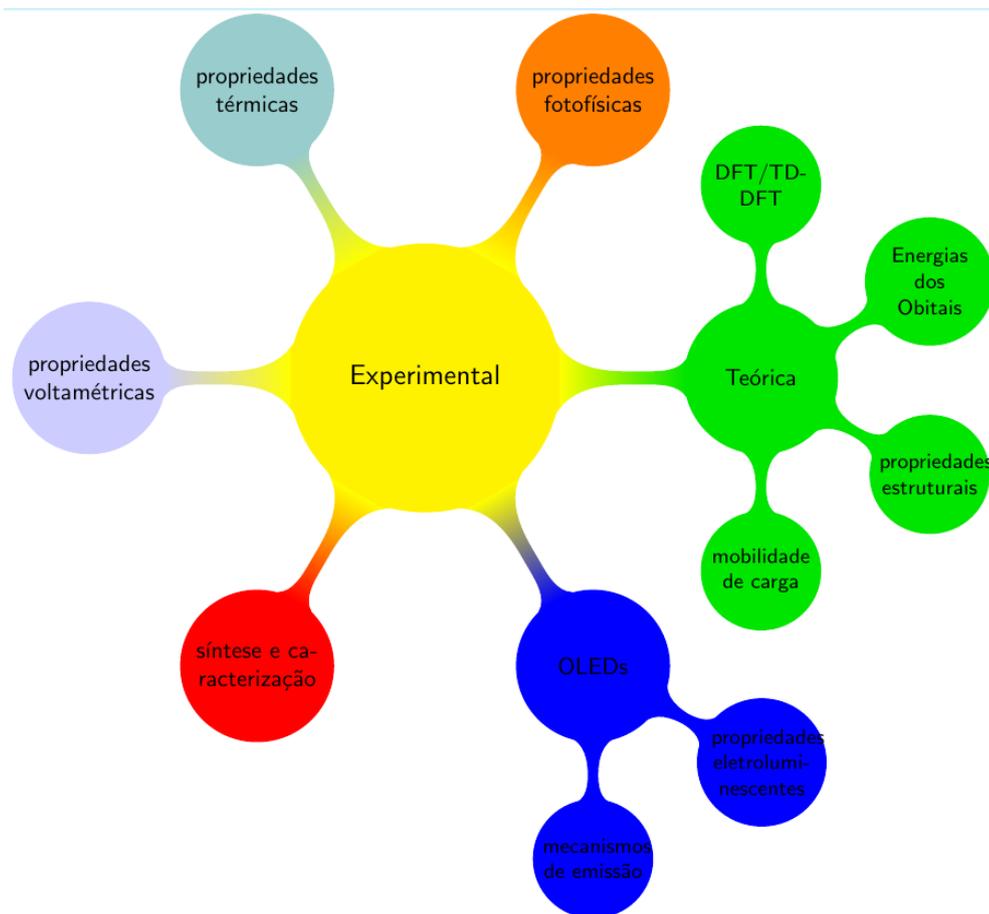
$$\chi(r, r', \omega) = \sum_{j,k=1}^{\infty} (f_k - f_j) \frac{\varphi_j^0(r) \varphi_k^{0*}(r) \varphi_j^{0*}(r') \varphi_k^0(r')}{\omega - \omega_{jk} + i\eta}, \quad (2.60)$$

onde f_j e f_k são números de ocupação do estado fundamental de KS (1 para o orbital ocupado e 0 para desocupado), η é um número infinitesimal positivo em que $\omega_{jk} = \varepsilon_j - \omega_k$, são as diferenças entre os autovalores de energia de Kohn-Sham. Isso significa que os valores absolutos das quantidades ω_{jk} são as energias de excitação do sistema Kohn-Sham, e mostra explicitamente que a função resposta de Kohn-Sham possui polos que representam as energias de excitação do sistema.^[183,216] Embora a primeira vista essa resposta linear do TD-DFT pareça estar errada, a resolução para essa aparente contradição reside na natureza auto-consistente da equação resposta TD-DFT, que “cancela” os pólos errados e restaura os polos corretos do sistema de multieletrônico. Dessa forma, a interação de uma molécula com a luz pode ser modelada como a interação com um campo elétrico que varia senoidalmente no tempo. Assim, energias de excitação e as forças do oscilador podem ser obtidas a partir dos polos e resíduos da polarização dinâmica.^[218]

Importantes informações com relação as propriedades ópticas, estruturais e eletrônicas de materiais, podem ser extraídas a partir de uma abordagem teórica para prever potenciais aplicações em OLED. Estudos mecânico quântico baseado na teoria do funcional de densidade (DFT) e dependente do tempo (TD-DFT), têm sido amplamente utilizados na otimização estrutural, investigação das propriedades eletrônicas e ópticas (absorção e emissão) de sistemas orgânicos e compostos de coordenação.^[219] A partir desses cálculos,

parâmetros como potenciais de ionização (IPs), energia de afinidade eletrônica (EAs), energias dos orbitais de fronteira (HOMO-LUMO) e energias de reorganização (λ)^[220] podem ser obtidos. Esse conjunto de parâmetros é determinante para compreender os principais fatores que governam as propriedades emissoras e a mobilidade de cargas nos materiais que compõem um OLED. De posse destes parâmetros, é possível escolher um conjunto de materiais apropriado para a construção de dispositivos multicamada com foco na eficiência na mobilidade e/ou bloqueio de elétrons e buracos bem como na emissão de luz.^[221,222]

Procedimentos Experimentais e Metodologia Teórica



3.1 Procedimentos Experimentais

3.1.1 Reagentes Utilizados

TABELA 3.1: Substâncias utilizadas e procedência.

Substância	Procedência
Etanol	Tedia [®]
Metanol	Tedia [®]
Diclorometano	Sigma-Aldrich [®]
Clorofórmio	Tedia [®]
Hexano	Tedia [®]
THF	Tedia [®]
Tolueno	Tedia [®]
Benzofenona	Aldrich [®]
Acetato de Etila	Alfa Aesar [®]
Trifluoroacetato de Etila	Aldrich [®]
1-Indanona	Aldrich [®]
Acetona	Aldrich [®]
2-Butanona	Aldrich [®]
Acetofenona	Aldrich [®]
4-Metilacetofenona	Aldrich [®]
4-Bromoacetofenona	Aldrich [®]
2-acetonaftona	Aldrich [®]
Cloreto de Benzoila	Aldrich [®]
Cloreto de Benzoila	Aldrich [®]
Imidazol	Aldrich [®]
Ftalato de dimetila	Aldrich [®] , Vetec [®]
Ftalato de dietila	Aldrich [®] , Vetec [®]

3.1.2 Tratamento dos solventes

3.1.2.1 Ativação da peneira molecular de 3Å

Algumas gramas de peneira molecular de 3 Å foi colocada em uma capsula de porcelana e leva à mufla 350 °C, por aproximadamente 4 horas. Posteriormente, a peneira foi resfriada em um dessecador contendo sílica gel azul, sob pressão reduzida.

3.1.2.2 Ativação do Mg

Cerca de 4,0 g de magnésio metálico (na forma de fita) foram primeiramente raspadas com palha de aço e posteriormente picadas em pedaços pequenos, colocadas em um béquer de 100 mL e lavadas 3 vezes com uma solução de HCl (0,1 mol mol L⁻¹), até que a camada de óxido de magnésio que se forma na superfície das aparas de Mg fosse removida. Em seguida, as aparas de Mg foram lavadas três vezes água deionizada. Posteriormente o béquer foi levado a estufa para secar a 200°C. e resfriado em dessecador contendo sílica gel azul.

3.1.2.3 Secagem do Tolueno e THF

Em um balão de fundo redondo de 500 mL foi adicionado cerca de 350 mL de Tolueno, aparas de sódio metálico (1,5 g) e aproximadamente 2,0 g de benzofenona como indicador. O sistema permaneceu sob refluxo (110°C) durante 6 h até que a solução de cor amarela (transparente e clara) adquirisse uma coloração azul escuro (indicando que o solvente estava sob condições anidra). Após a etapa de refluxo, o tolueno foi destilado e coletado em um balão de fundo redondo contendo aproximadamente 40 g de peneira molecular de 3 Å previamente ativada. A secagem do tetrahidrofurano THF) é realizada seguindo um procedimento semelhante, sob temperatura de refluxo em torno de 66°C.

3.1.2.4 Secagem do Metanol e Etanol

Em um balão de fundo redondo de 250 mL foram colocados 200 mL de etanol (PA), 3 g de magnésio (Mg(s)) previamente ativado e algumas "pedras"de iodo I₂ (0,5 g). Ao adicionar o iodo, a coloração inicial do meio observada possui tom marrom escuro. O sistema foi mantido sobre refluxo até que o iodo fosse totalmente consumido (o meio tornar-se incolor), nesse sentido Iodo foi adicionado sucessivamente (0,5 g), de modo que

foi observado um sucessivo aumento no tempo para o etanol se tornar incolor, quando esse tempo estendeu-se a cerca de 2 h o refluxo foi interrompido. Então o etanol foi destilado e recolhido em um balão de fundo redondo de 250 mL contendo peneira molecular de 3 Å previamente ativada (25,0 g). O Metano foi seco por procedimento semelhante.

3.1.2.5 Purificação e Acetato de Etila

Em um erlenmeyer de 500 mL foi colocado 250 mL de acetato de etila (EtOAc) e 100 mL de uma solução de carbonato de de sódio 5% com intuito de retirar o ácido acético presente no solvente. O sistema bifásico ficou sob agitação por alguns minutos. Em seguida, o acetato de etila foi extraído utilizando funil de separação (500 mL). Esse procedimento foi repetido duas vezes. À fase contendo acetato de etila foi adicionado sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4). Finalmente a mistura foi filtrada, recolhendo-se o acetato de etila em um balão de fundo redondo de 250 ml ao qual foi adicionado aproximadamente 15 g de carbonato de potássio (K_2CO_3). A mistura foi refluxada por 2 horas, e em seguida o acetato de etila foi destilado e coletado em um balão de fundo redondo de 250 mL contendo peneira molecular.

3.1.3 Síntese dos ligantes

3.1.3.1 Síntese dos ligantes 2-acetil-1,3-indandiona (aind)

As sínteses dos ligantes 2-acil-1,3-substituídos (derivados da 1,3-indandiona), foram realizadas de acordo com o método descrito por Kilgore e colaboradores,^[155] nas quais as reações ocorrem via condensação de Claisen, conforme esquematizado na [Figura 3.1](#), em que uma cetona contendo um átomo de hidrogênio α sofre acilação com um éster na presença de uma base. O Procedimento detalhado destas sínteses estão descritos a seguir:

Em um balão de fundo redondo de 500 mL de duas bocas foram adicionados 250 mL de tolueno previamente seco, e 13 g (565 mmol) de aparas de sódio metálico. O sistema permaneceu sob agitação magnética e aquecimento em banho-de óleo, até que todo o sódio metálico fundisse (temperatura de refluxo do tolueno 111 °C). Quando ocorreu a fusão de todo o sódio metálico, o aquecimento foi desligado, deixando que a temperatura do sistema atingisse 60 °C. Em seguida foi adicionado, paulatinamente, 5 mL de metanol seco ao sistema a cada 15 minutos até que todo o sódio metálico fosse consumido, produzindo o metóxido de sódio. Após a formação do metóxido de sódio, o aquecimento foi desligado e

resfriado até 75 °C. Acrescentou-se então ao sistema uma mistura de 101,9 mL (565 mmol) de dietilftalato e 41,5 mL (565 mmol) de acetona. A mistura permaneceu em refluxo e agitação magnética por 7 horas.

Após o término da reação, a mistura foi transferida para um balão de fundo redondo de 500 mL de uma boca e o solvente foi rota evaporado. O sólido marrom resultante foi recolhido em um béquer de 600 mL e, em seguida, adicionou-se 200 mL de éter de petróleo. O sistema permaneceu em repouso na geladeira por 12 h. Decorrido esse tempo, a mistura foi filtrada à pressão reduzida. Depois desse tratamento, foi obtido uma "mistura" pastosa de cor alaranjada, referente ao sal de sódio da respectiva *beta*-dicetona e impurezas. Esse material foi recolhido em um béquer de 600 mL e dissolvido em água destilada. Posteriormente, adicionou-se uma solução de ácido clorídrico a 4 mol L⁻¹ até pH = 1. Depois de um repouso de 15 minutos, foi observada a formação de um óleo marrom nas paredes e no fundo do béquer. A solução aquosa foi descartada e o óleo que se encontrava no béquer foi colocado para secar na capela por algumas horas. Em seguida, foi adicionado, paulatinamente, metanol para dissolver o óleo. Durante a adição de metanol, ocorreu a formação de um precipitado amarelo. Esse precipitado foi filtrado e seco à pressão reduzida. Em seguida o material seco foi solubilizado em uma mistura de acetona/etanol, filtrado e deixa em repouso até cristalização, resultando em cristais amarelados, a *beta*-dicetona obtido dessa reação foi denominada, ainda, essa síntese ocorreu com aproximadamente 30% de rendimento.

Síntese dos demais ligantes: 2-propanoilindan-1,3-diona (propind) 2-benzoilindan-1,3-diona (bind), 4-metil-acetonafenona-1,3-diona (mbind) e 2-naftoililindan-1,3-diona (nind), foram realizados de forma semelhantes àqueles utilizados na síntese da ainda, usando-se as mesmas relações molares entre os reagentes. De um modo geral, as demais reações apresentaram rendimentos em torno de 50%.

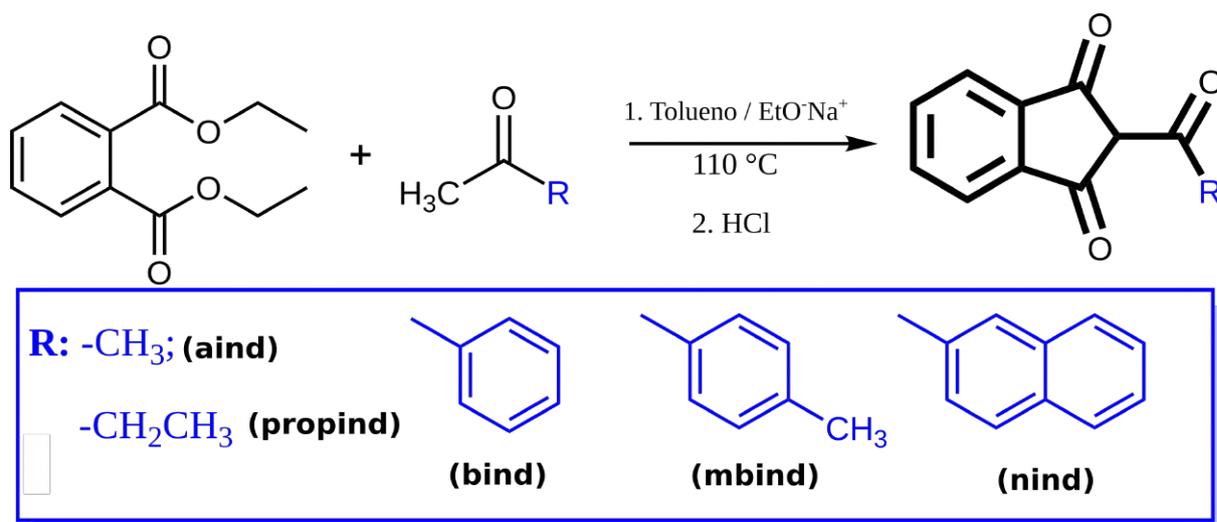


FIGURA 3.1: Esquema geral da síntese da 2-acetilindan-1,3-dionas (acind), em que acind = aind, propind, bind, mbind e nind.

3.1.3.2 Síntese do 2-acetil-1-indanona (aci)

Em um balão de reação com capacidade para 250 mL e adaptado com três bocas equipado com condensador, foram adicionados 45 mL de tetrahydrofurano (THF) e 3 g (22,7 mmol) da 1-indanona, o sistema foi deixado sob agitação branda a temperatura ambiente (30 °C), em atmosfera de gás Nitrogênio (N₂), por 5 minutos. Em seguida foi adicionado 3,4 mL de acetato de etila ao sistema, que ficou sob agitação por mais 10 minutos. Logo após, foi adicionado 1,6 g de hidreto de sódio (NaH/40-60% em óleo) o qual foi previamente lavado com n-hexano seco. Imediatamente após a adição da base, notou-se uma rápida mudança na coloração (de um amarelo claro para marrom) do sistema reacional. Então, o sistema foi aquecido para uma temperatura de 60°C sob agitação magnética. O evolução da reação foi acompanhada por CCD-SiO₂, utilizando como eluente uma mistura de hexano-acetato de etila (2 Hex :1 AcOEt). A qual permaneceu nas nas condições descritas por 20 horas. Após o término da reação, a mistura foi rota evaporada. A mistura sólida obtida foi solubilizada em água, filtrada e acidificada (pH=2-3) com uma solução de HCl (3 molL⁻¹) e o precipitado formado foi recolhido por filtração e lavado com água, seco. O produto foi purificado por coluna cromatográfica (SiO₂) utilizando uma mistura gradiente de eluentes (Hex:EtOAc) obtendo-se 2,1 g (53 %) da 2-Acetil-1-indanona, como um sólido cristalino amarelo claro. O esquema geral para a síntese do ligante 2-acetil-1-indanona (aci) está ilustrado na [Figura 3.2](#).

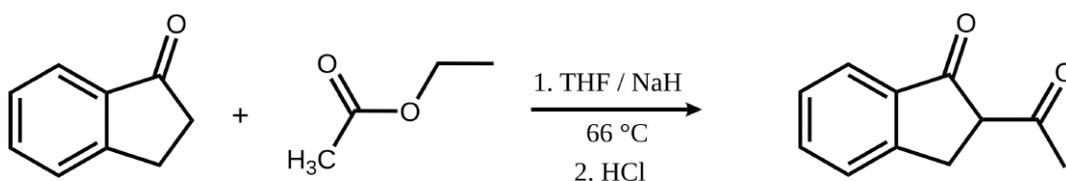


FIGURA 3.2: Esquema de síntese da 2-acetil-1-indanona (aci).

3.1.3.3 Síntese do 2-(2,2,2-Trifluoroetil)-1-indanona (tfi)

Em um balão de fundo redondo de 250 mL contendo três bocas foram adicionados 2,61 g (19,7 mmol) da 1-indanona sob cerca de 45 mL de THF, seguido da adição de 3,53 mL de trifluoroacetato de etila (19,7 mmol), e 1,23 g de NaH, a reação foi mantida sob agitação e fluxo de N₂ a temperatura ambiente. A reação foi acompanhada por CCD-SiO₂, utilizando como eluente uma mistura de hexano-acetato de etila (2 Hex :1 AcOEt). A qual permaneceu nas nas condições descritas por 24 horas. Após o término da reação, a mistura foi rota evaporada, obtendo-se um óleo marrom escuro, que foi solubilizado em CHCl₃ filtrado e acidificado (pH=2-3) com uma solução de HCl (3 molL⁻¹), a fase orgânica foi lavada 3 vezes com água deionizada, a fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro (Na₂SO₄). A solução foi então rota evaporada, o produto foi purificado por coluna cromatográfica (SiO₂) utilizando uma mistura gradiente de eluentes (Hex:EtOAc) obtendo-se: 2,96 g (66%) sólido cristalino amarelo claro. O esquema geral para a síntese do tfi está ilustrado na [Figura 3.3](#).

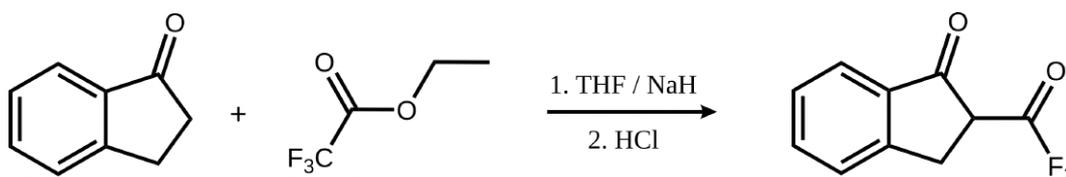


FIGURA 3.3: Esquema de síntese da 2-(2,2,2-Trifluoroacetil)-1-indanona (tfi).

3.1.3.4 Síntese do 2-benzoil-1-indanona (bzi)

Inicialmente foi realizada a síntese para obtenção da 1-Benzoilimidazol, o procedimento geral dessa síntese envolve a reação entre o cloreto de benzoila e o imidazol [Figura 3.4](#), desse modo foram adicionados em um balão de 250 mL, foi adicionado 80 mL de diclorometano (CH₂Cl₂) seco, em seguida 6,23 g (91,4 mmol) de imidazol, após a completa solubilização do imidazol foi adicionado 12,74 mL (91,4 mmol) de Trietilamina (TEA) o sistema foi

mantido sob agitação e resfriado a 0°C, logo após foi adicionado lentamente ao sistema reacional 10,6 mL (91,4 mmol) do cloreto de benzoíla previamente dissolvido em 20 mL de CH₂Cl₂ através de um funil de adição, o sistema permaneceu por 10 min sob agitação a 0°C. Em seguida, deixou-se que o sistema atingisse temperatura ambiente, o qual permaneceu nessas condições por 2 horas. Ao final da reação a mistura reacional foi diluída com 100 mL de éter etílico gelado, e filtrada em um balão, a solução foi seca com MgSO₄ e rota evaporada sob pressão reduzida. O óleo resultante foi levado a geladeira, obtendo-se um sólido branco.

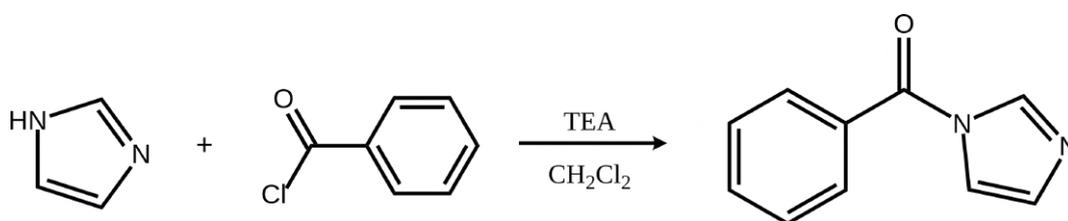


FIGURA 3.4: Esquema de reação para obtenção da 1-benzoilimidazol.

Para um balão de 250 mL equipado com condensador e sob fluxo de nitrogênio foram adicionados 45 mL de tetrahidrofurano (THF) e 3,01 g (22,8 mmol) da 1-indanona, o sistema foi deixado sob agitação branda a temperatura ambiente (30 °C), por 5 minutos. Em seguida foi adicionado 1,37 g de hidreto de sódio (NaH/40-60% em óleo) o qual foi previamente lavado com n-hexano seco, o sistema permaneceu sob agitação por aproximadamente 30 min a temperatura ambiente. Então, foi adicionado 1-Benzoilimidazol (1,86 g, 27,4 mmol) lentamente sob o sistema reacional. A formação de produto durante da reação foi acompanhada por CCD-SiO₂, utilizando como eluente uma mistura de hexano-acetato de etila (2 Hex :1 AcOEt). Após o fim da reação (duração de 12 horas), a mistura reacional foi rota evaporada. O sólido obtido foi solubilizada em água, filtrada e acidificada (pH=2-3) com uma solução de HCl (3 molL⁻¹), o precipitado formado foi recolhido por filtração e lavado com água, seco. O produto foi purificado por coluna cromatográfica (SiO₂) utilizando uma mistura gradiente de eluentes (Hex:EtOAc) obtendo-se 2,8 g (52%) da 2-benzoil-1-indanona (bzi), na forma de um sólido cristalino amarelo. O esquema geral dessa síntese está ilustrado na [Figura 3.5](#).

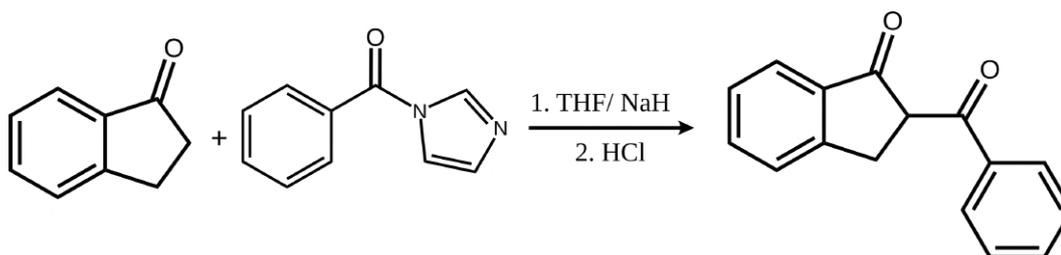


FIGURA 3.5: Esquema de síntese da 2-benzoil-1-indanona (bzi)

3.1.4 Síntese dos complexos Al(III) e Ga(III)

3.1.4.1 Síntese dos complexos Al(acind)₃ e Ga(acind)₃

Os complexos de fórmula geral Al(acind)₃ e Ga(acind)₃, em que, acind = aind, propind, bind, mbind e nind (Figura 3.6), foram sintetizados por meio da reação direta entre o ligante acind e o íon Al³⁺ ou Ga³⁺ (na proporção 3:1). Inicialmente, uma suspensão contendo aproximadamente 3,2 mmol do ligante (acind) foi dissolvida em 40 mL de água pela adição de uma solução de hidróxido de sódio (NaOH), até pH ~7, após a completa solubilização a solução do ligante foi filtrada, e em seguida foi adicionado uma solução aquosa do íon Al³⁺ ou Ga³⁺ a partir dos respectivos nitratos (Al(NO₃)₃ 9H₂O ou Ga(NO₃)₃ xH₂O) a solução do ligante sob agitação, ocorrendo precipitação imediata de um sólido amarelo. Então, o complexo foi filtrado, lavado com água destilada, e etanol gelado, e em seguida seco sob pressão reduzida.

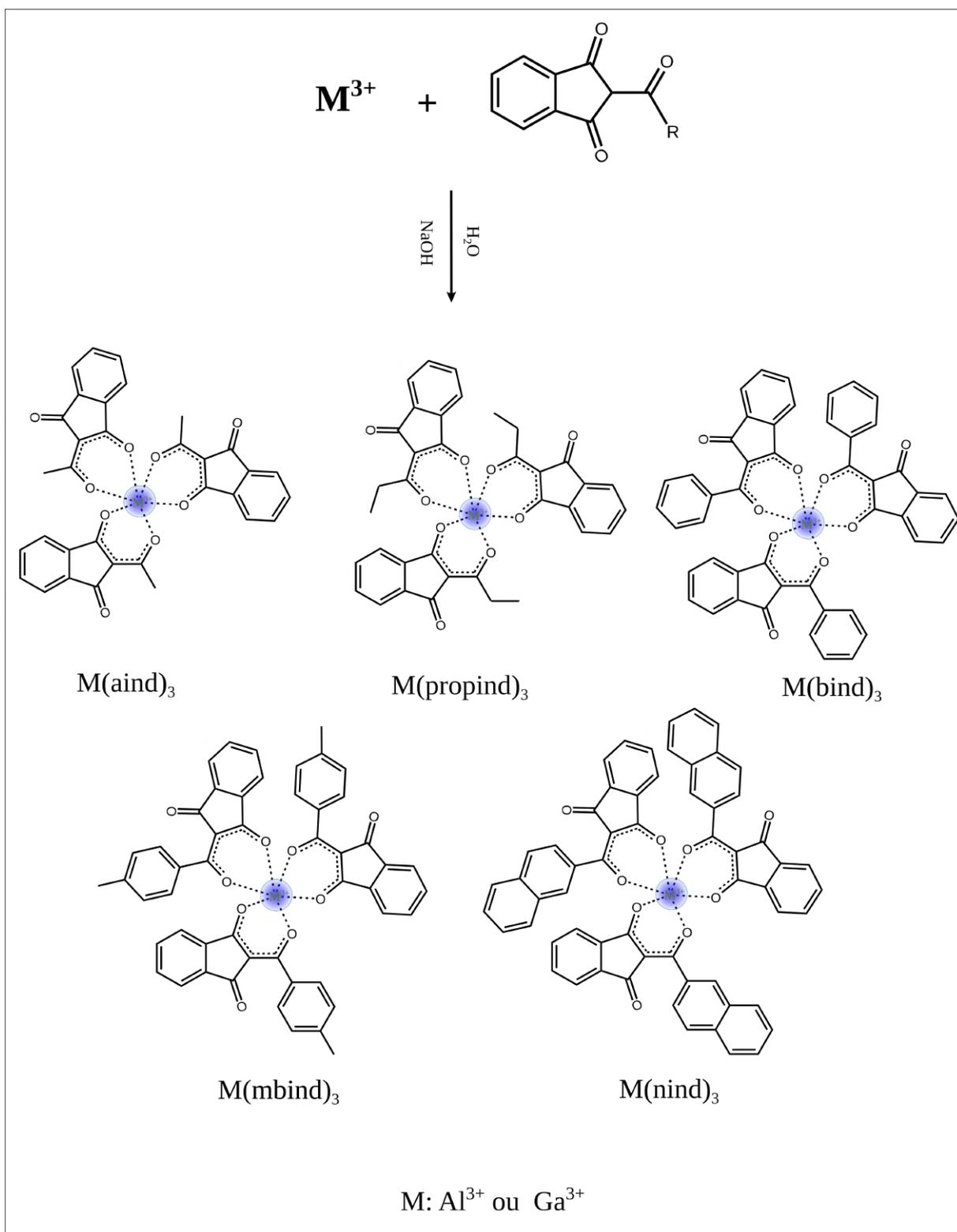


FIGURA 3.6: Esquema de síntese dos complexos tris (2-acil-1,3-indandionato) de alumínio e gálio.

3.1.4.2 Síntese dos complexos $\text{Al}(\text{ind})_3$ e $\text{Ga}(\text{ind})_3$

Os complexos de fórmula geral $\text{Al}(\text{ind})_3$ e $\text{Ga}(\text{ind})_3$ (em que $\text{ind} = \text{aci, tfi ou bzi}$) [Figura 3.7](#), foram sintetizados por meio da reação direta entre o ligante 2-acil-1-indanona e os íons Al^{3+} ou Ga^{3+} (na proporção 3:1). Inicialmente, aproximadamente 2,3 mmol do ligante foi solubilizado em 40 mL de metanol. Em seguida foi adicionando uma solução básica de NH_4OH até $\text{pH} \approx 7$. O aumento do pH da solução do ligante é acompanhado por uma alteração na cor (de um amarelo claro para uma coloração laranja) indicando que a β -dicetona está sendo desprotonada, essa solução foi filtrada, e em seguida a solução do íon Al^{3+} ou Ga^{3+} foi adicionada lentamente sobre a solução do ligante, o sistema permanece sob agitação a temperatura ambiente por 1 hora, e a medida que o metanol é evaporado ocorre a formação de um precipitado amarelo claro, o sólido é então filtrado e lavado com metanol gelado, e seco.

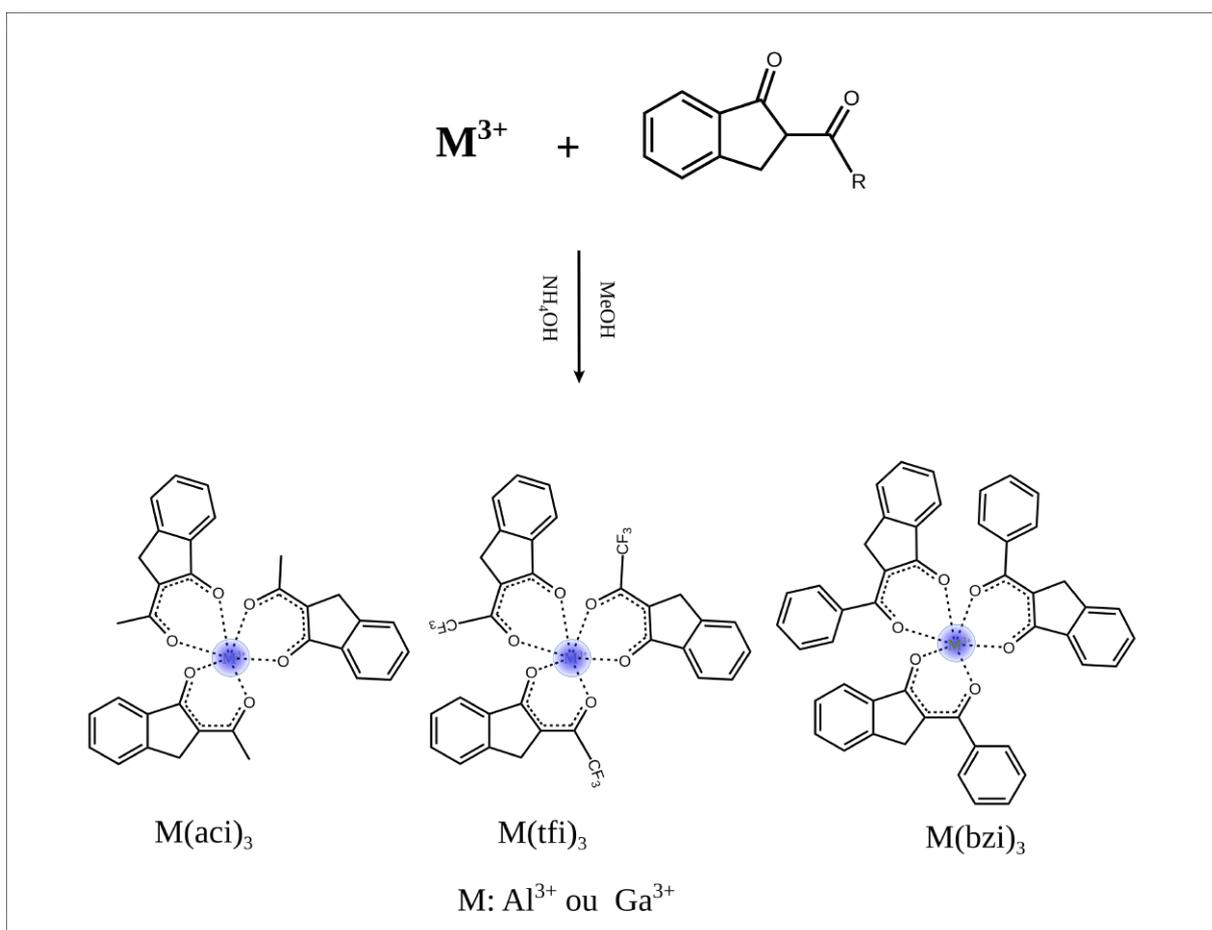


FIGURA 3.7: Esquema de síntese dos complexos tris (2-acil-1-indanonato) de alumínio (III) e gálio (III).

3.1.5 Deposição dos Filmes Finos

Para deposição dos filmes finos e fabricação dos dispositivos OLEDs contendo os compostos de Al^{3+} foi utilizado a infra estrutura do Laboratório de Optoeletrônica Molecular (LOEM) do Departamento de Física da PUC-Rio, o qual dispõe de uma câmara de alto vácuo da marca LEYBOLD, modelo Univex 300, inserido em uma Glove Box marca MBraun com capacidade de controlar os nível de oxigênio e água em uma faixa menor que 0.1ppm **Figura 3.8**. Esse sistema de deposição apresenta os seguintes componentes: a) Câmera de alto vácuo; b) Sistema de bombeio (mecânico e turbo molecular); c) Sistema de aquecimento resistivo; d) medidor de pressão Inficon Cygnus; e) duas fontes de corrente; f) multímetro e g) Medidor de espessura in situ.

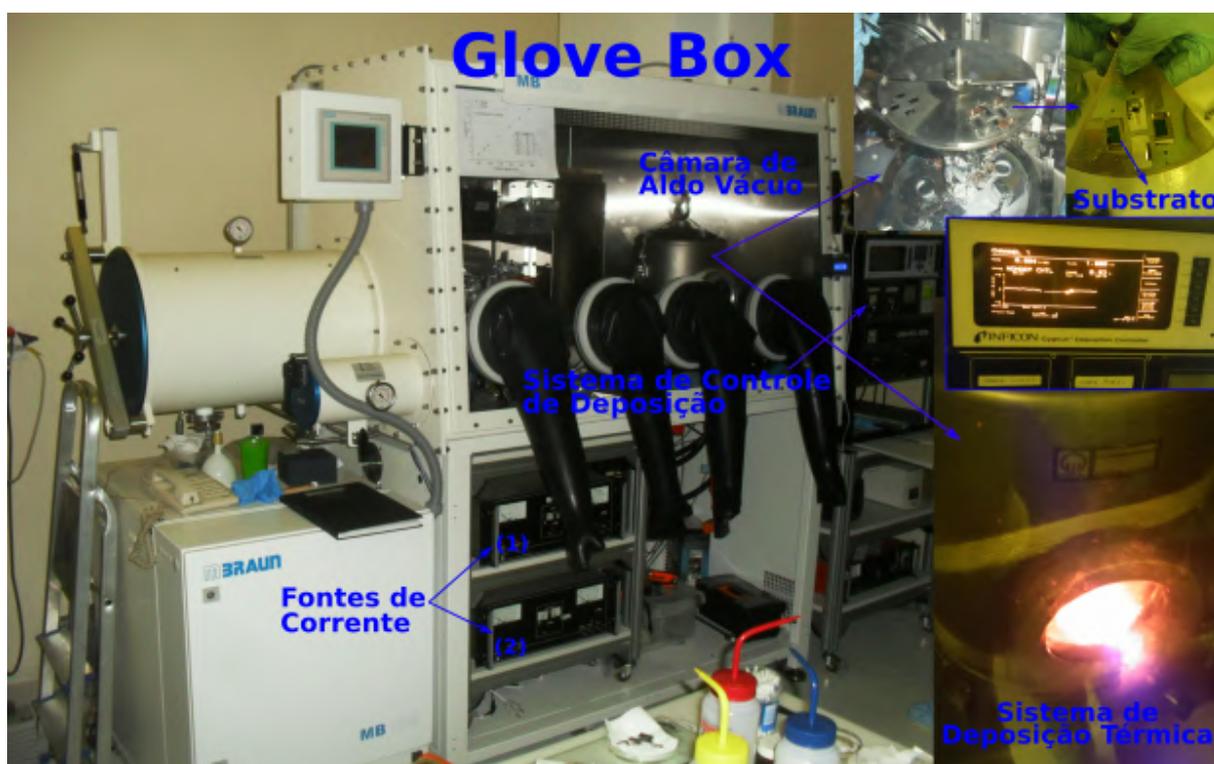


FIGURA 3.8: Sistema utilizado para deposição dos Filmes Finos.

O sistema de vácuo para evaporação térmica utiliza dois tipos de bombas. Uma bomba mecânica que fornece um vácuo inicial (pré-vácuo) de 10^{-3} torr ao sistema de deposição, e a outra bomba entra em funcionamento após a câmara atingir o pré-vácuo (10^{-3} torr), essa segunda bomba é do tipo turbo molecular e proporciona um vácuo da ordem de 10^{-6} torr. As condições internas de pressão são controladas com auxílio sensores de vácuo. As duas fontes de tensão presentes no sistema são responsáveis por fornecer corrente aos

cadinhos contendo o material a ser depositado, para que este evapore. A espessura dos filmes depositados é controlada *in situ* por meio de um sensor que possui resolução de $0,001 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$. A espessura final foi verificada em um Perfilômetro Dektak 150 equipado com a opção N-Lite, apresentando valores de aproximadamente $60 - 90 \pm 5 \text{ nm}$.

3.1.6 Fabricação dos dispositivos eletroluminescentes

Os dispositivos eletroluminescentes contendo os complexos tris(2-acil-1,3-indandionato)-alumínio(III), $\text{Al}(\text{acind})_3$, como camada emissora foram preparados com duas configurações distintas:

- **Configuração em bicamada:** ITO/ β -NPB/ $[\text{Al}(\text{acind})_3]$ /LiF/Al (dispositivo 1a, 1b, e 1c);
- **Configuração em bicamada:** ITO/ β -NPB/ $[\text{Al}(\text{bzi})_3]$ /LiF/Al (dispositivo 1d);
- **Configuração em tracamada:** ITO/ β -NPB/spiro-2CBP/ $[\text{Al}(\text{acind})_3]$ /Al (dispositivo 2a, 2b, e 2c);

Em que, ITO: Óxido de Índio dopado com Estanho, um filme-fino transparente (atua como injetor de buracos), o β -NPB: (N,N'-bis(naftaleno-2-il)-N,N'-bis(fenil)-benzidina), e o Spiro-2CBP: 2,7-Bis(carbazol-9-il)-9,9-spirobifluoreno, que atuam como transportador de buracos, $\text{Al}(\text{acind})_3$, em que $\text{Al}(\text{acind})_3 = \text{Al}(\text{aind})_3$ (a), $\text{Al}(\text{bind})_3$ (b) ou $\text{Al}(\text{mbind})_3$ (c), e $\text{Al}(\text{bzi})_3$ (d), representam os complexos sintetizados que atuam exercendo duas funções, como camada emissora e também como transportadora de elétrons, e o LiF: Fluoreto de Lítio, foi utilizado nos dispositivos bicamada e atuam para melhorar a função trabalho do Alumínio, e conseqüentemente a injeção de elétrons, e Al: é o eletrodo de alumínio (utilizado em todos os dispositivos) responsável para injetar elétrons. A [Figura 3.9](#) apresenta as formulas moleculares estruturais, dos complexos utilizados como camada ativa e das moléculas empregadas no transporte de buracos β -NPB e Spiro-2CBP).

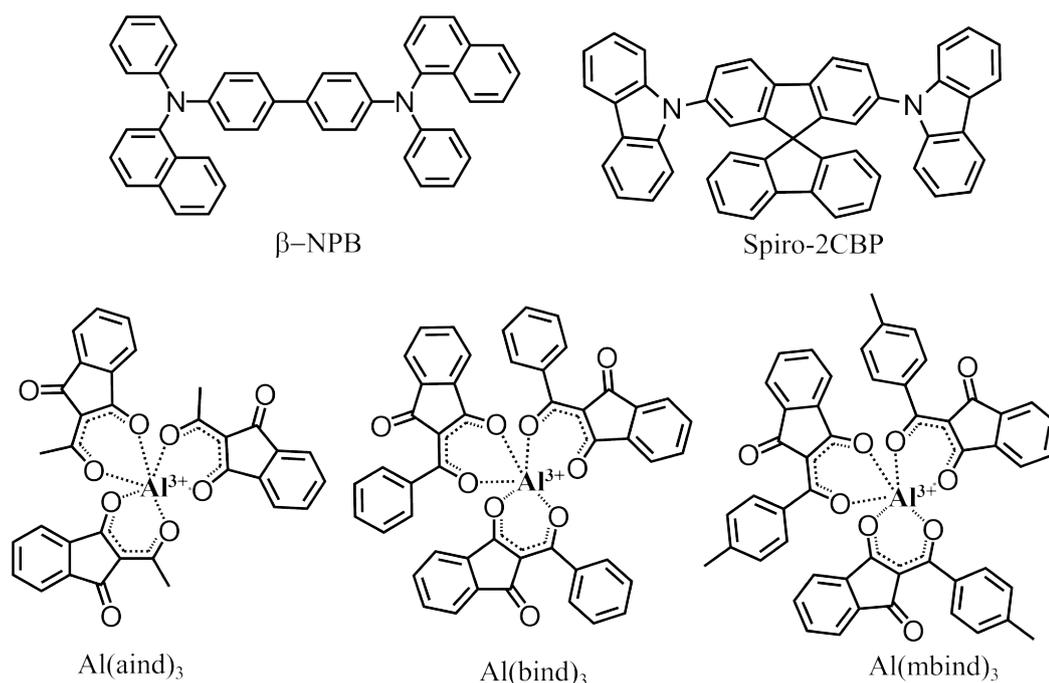


FIGURA 3.9: Fórmulas estruturais das moléculas utilizadas na fabricação dos OLEDs.

Inicialmente foram preparados os OLEDs bicamada, dispositivos 1a, 1b, e 1c, em que foram empregados os complexos Al(aind)₃, Al(bind)₃ e Al(mbind)₃, respectivamente como camada ativa. E nos OLEDs tricamada, dispositivos 2a, 2b, e 2c, em que foram empregados os complexos Al(aind)₃, Al(bind)₃ e Al(mbind)₃, respectivamente como camada ativa. Nos dispositivos tricamada foi utilizada uma camada de Spiro-2CBP, entre o β -NPB e o complexo [Al(acind)₃].

Todos os compostos utilizados na fabricação dos dispositivos foram consecutivamente termicamente evaporados sobre o substrato de vidro/ITO, de acordo com as arquiteturas para Dispositivo 1 ou 2 [Figura 3.10](#). Nesse caso, foi utilizado mesmo aparato empregado na deposição dos filmes finos [Figura 3.8](#). Para evaporação térmica das camadas orgânicas (que também inclui os compostos de coordenação), foi utilizadas uma taxa de deposição na faixa de $1 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$, e para as camadas de LiF e Al uma taxa na faixa de 0,1 e $1 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$ respectivamente. Todos os dispositivos foram montados sob uma pressão de base em torno de $1.7 \cdot 10^{-6}$ Torr.

A espessura das camadas foram monitoradas *in situ* com base na variação da frequência na oscilação de um sensor a base de cristal quartzo do controlador Inficon presente na câmara de alto vácuo. Os dispositivos fabricados apresentaram área ativa de aproximada-

mente 4 mm².

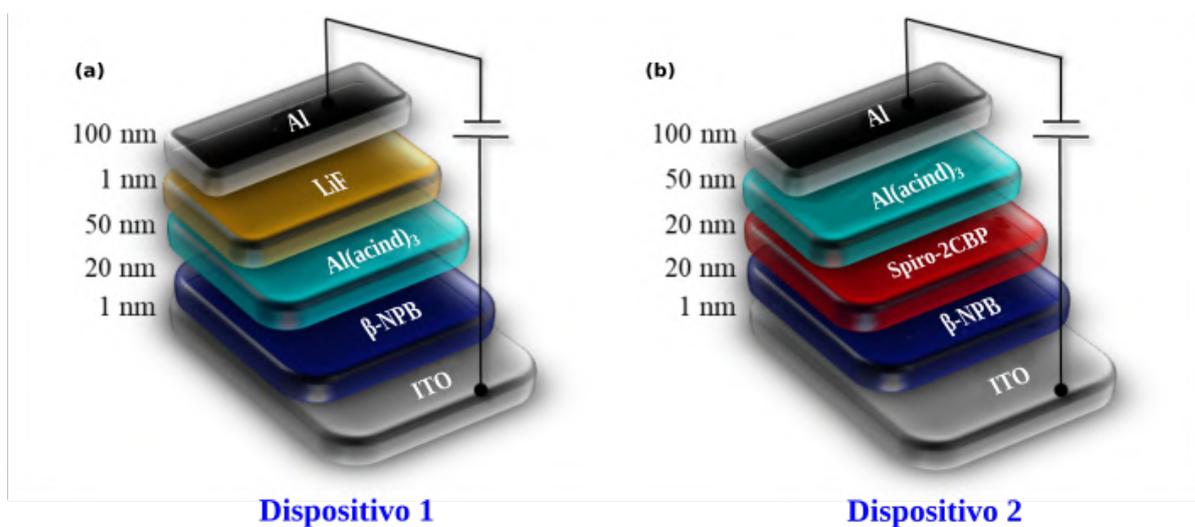


FIGURA 3.10: Configurações dos OLEDs: bicamada (dispositivo 1) e tricamada (Dispositivo 2).

3.2 Caracterização dos Ligantes e Complexos

3.2.1 Análise elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio

As medidas das percentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio para os complexos foram analisadas em um microanalisador CHN, modelo 2400 Perkin Elmer, pertencente ao laboratório da Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQ/USP), São Paulo.

3.2.2 Espectroscopia de Absorção na Região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram registrados em pastilhas de KBr utilizando-se um espectrômetro da Shimadzu, modelo FTIR Prestige-21, pertencente ao Laboratório de Espectroscopia do Departamento de Química da UFPB. E os espectros FTIR dos filmes finos do complexos depositados (com espessuras entre 60–90±5 nm) sobre substratos de silício (Si), foram coletados em um espectrômetro da Perkin Elmer-Spectrum Two. Todos os espectros foram registrados no modo de transmissão a temperatura ambiente, na faixa de 400 - 4000 cm⁻¹.

3.2.3 RMN de ^1H e ^{13}C

Os espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de ^1H) e de carbono (RMN de ^{13}C), foram registrados em solução de clorofórmio deuterado (CDCl_3). E as aquisições dos espectros foram realizadas em um espectrômetro da Varian, modelo VXR 400-MHz, pertencente à Central Analítica da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), ou espectrômetro VARIAN, modelo MERCURY 200-MHz, pertencentes ao Laboratório Multiusuário de Caracterização e Análise - LMCA, da Universidade Federal da Paraíba. Os espectros obtidos foram analisados com base nos deslocamentos químicos (δ) expressos em partes por milhão (ppm) tendo como referência interna o clorofórmio deuterado (CDCl_3) ou o trimetilsilano (TMS) (7.26 ou 0.0 ppm, respectivamente) para o RMN de ^1H e (77.0 para o clorofórmio deuterado) para o RMN de ^{13}C .

3.2.4 Análises Térmica

As curvas termogravimétricas (TGA) dos ligantes livres e dos complexos foram registradas utilizando um analisador térmico simultâneo Modelo DTG-60H/Shimadzu, pertencente ao Departamento de Química da UFPB, alocado no Laboratório de Compostos de Coordenação e Química de Superfície (LCCQS). Para aquisição das medidas foi utilizado aproximadamente 5 mg de amostra, aquecida em um cadinho de alumina a uma taxa de $10\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, no intervalo de temperatura 30-900 $^\circ\text{C}$, em atmosfera de ar sintético ou nitrogênio (N_2) com um fluxo de 50 ml/min. Para aquisição dos dados de DSC foi utilizado um Calorímetro de Varredura Diferencial Shimadzu da série DSC-60 (DSC-60/shimadzu). Para essas medidas foram pesadas aproximadamente 2,0 mg de amostra em micro panela de alumínio, as quais foram devidamente fechadas, e aquecidas a uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, em atmosfera de nitrogênio (N_2) com um fluxo de $50\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, no intervalo de temperatura 30-500 $^\circ\text{C}$.

3.2.5 Espectroscopia de Absorção UV-Vis

Os espectros de absorção (UV-Vis) em solução dos ligantes β -dicetonatos e dos complexos sintetizados, foram registrados um espectrofotômetro da Shimadzu, modelo UV-1800, pertencente ao Laboratório de Compostos de Coordenação e Química de Superfície (LCCQS) do Departamento de Química da UFPB. As medidas foram realizadas em solução de

acetonitrila (MeCN) com concentração 10^{-5} mol·L⁻¹. Já os espectros de absorção (UV-Vis) para os filmes depositados sobre substratos de quartzo, foram registradas em um espectrofotômetro que possui sistema de detecção por arranjo de diodos, da Hewlett Packard (Agilent), modelo HP 8452A, pertencente ao Laboratório de Espectroscopia de Biomoléculas (DF-CTC/PUC-Rio).

3.2.6 Medidas de Voltametria Cíclica

Os voltamogramas foram obtidos em um potenciostato da Ivium Technologies modelo CompactStat, utilizando uma célula eletroquímica com três eletrodos, em que um fio de platina (Pt) foi empregado como contra-eletródo, o eletródo de carbono vítreo foi utilizado como eletródo de trabalho e um eletródo de Ag/AgCl como eletródo de referência. Os experimentos foram realizados em uma janela de potencial entre +2,0 V e -1,9 V com uma taxa de varredura de 50 mV⁻¹, e uma faixa de corrente de 10 μ A. A solução de complexo de tris (2-acil-1,3-indanionato) de alumínio (III) (10^{-4} mol·L⁻¹) contendo hexafluoreto de fósforo e tetrabutilamônio (TBAPF6) em diclorometano anidro como eletrólito suporte (importante para diminuir a resistência da solução). Os potenciais foram medidos em relação ao eletródo de referência Ag⁺/AgCl. É importante destacar que o sistema foi calibrado em relação ao par redox: ferroceno/ferrocênio (Fc/Fc⁺), que foi usado como padrão interno. A célula eletroquímica foi desoxigenada através de borbulhamento com gás nitrogênio (N₂), antes da aquisição do voltamograma o borbulhamento foi cessado, porém o sistema permaneceu sob fluxo constante de (N₂).

3.2.7 Espectros de Fotoluminescência

Os espectros de emissão dos complexos beta-dicetonatos de Alumínio na forma de pó, foram registrados às temperaturas ambiente (300 K) e de nitrogênio líquido (77 K) no intervalo espectral de 400 a 720 nm, utilizando-se um espectrofluorímetro FLUOROLOG 3 da HORIBA, com monocromadores duplos SPEX 1692 e uma lâmpada de Xenônio de 450 W como fonte de excitação, pertencente ao Laboratório de Espectroscopia do Departamento de Química da UFPB. Todos os dados espectrais foram coletados em um ângulo de 22,5° (face frontal). Os espectros de emissão resolvido no tempo foram registrados a temperatura de 77 K, com excitação de uma lâmpada pulsada, e a coleta do espectro realizado com tempo de atraso, na faixa de 1 ms.

Para registrar os espectros de fotoluminescência dos filmes finos depositados e os espectros de eletroluminescência dos OLEDs fabricados utilizou-se o espectrofluorímetro da Photon Technology International (PTI) modelo Quanta Master 40 pertencente ao Laboratório de Opto-eletrônica Molecular (LOEM/PUC-Rio). O aparelho possui como fonte de excitação uma lâmpada de arco de xenônio de 150W, e dois monocromadores para selecionar, de forma automatizada, os comprimentos de onda de excitação e emissão. A coleta dos dados é feita utilizando-se o programa FelixGX. Os espectros dos filmes e dispositivos foram registrados a temperatura ambiente (300 K).

3.2.8 Espectros de Eletroluminescência

Os espectros de eletroluminescência dos OLEDs fabricados foram coletados no espectrofluorímetro da Photon Technology International (PTI) modelo Quanta Master 40 pertencente ao Laboratório de Opto-eletrônica Molecular (LOEM/PUC-Rio). Para realizar a excitação elétrica, utilizou-se uma fonte de tensão programável Keithley modelo 2400, e um software desenvolvido pelo laboratório de optoeletrônica da PUC-Rio em plataforma Labview, que fornece os valores de tensão e corrente aplicados, e a coleta dos dados é realizada pelo programa FelixGX. Em todas as medidas de eletroluminescência utilizou-se condição de polarização direta, em que o ITO é polarizado positivamente e Al negativamente, em temperatura ambiente (300 K).

3.2.9 Medidas Elétricas

Para se obter as curvas I vs V dos OLEDs fabricados, foi utilizado uma fonte de tensão programável da marca Keithley modelo 2240. Um software específico, desenvolvido no Departamento de Física, sob a plataforma LabView que permite a aquisição de dados.

3.2.10 Medidas de Luminância

A luminância é classificada com uma medida fotométrica e expressa em unidades de $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$, estando relacionada com o fluxo luminoso por unidade de área. Neste trabalho as curvas de luminância exibidas pelos dispositivos bi e tri-camada, foram medidas diretamente utilizando um luminômetro portátil, da marca Konica Minolta modelo LS-100 [Figura 3.11](#), que mede luminâncias na faixa entre 0,001 - 299,900 $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$.

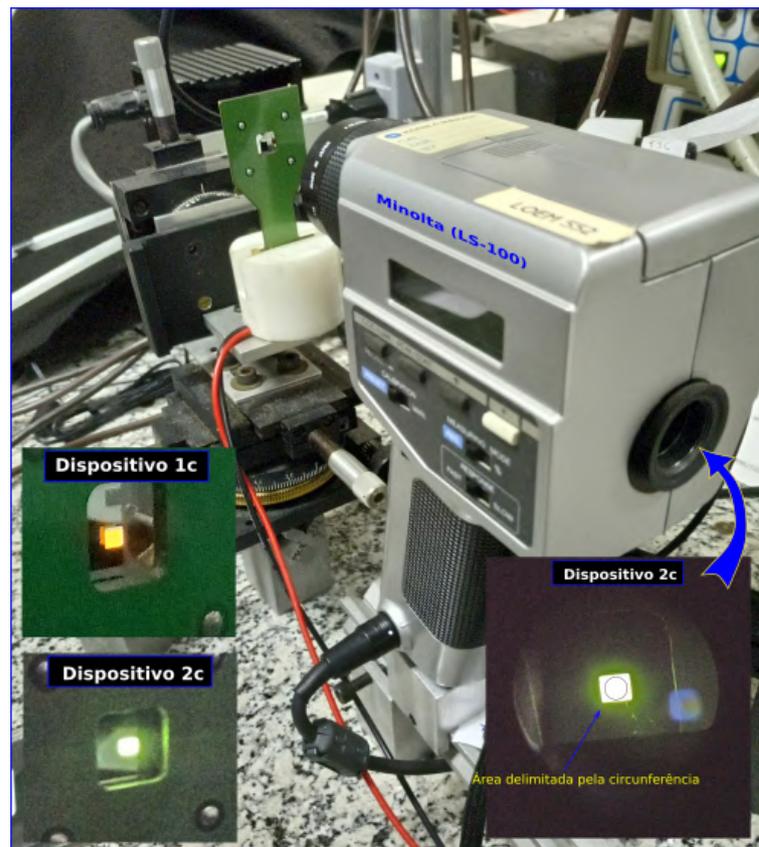


FIGURA 3.11: Luminancímetro Konica Minolta, com fotografias do dispositivo 1c e Dispositivo 2c em funcionamento inseridas.

3.2.11 Diagrama CIE

As coordenadas de cor (x,y) apresentadas pelos dispositivos, foram geradas a partir dos espectros de eletroluminescência registrados em 15 V, utilizando o Software Spectra Lux (v2.0). As coordenadas de cromaticidade (x,y) foram apresentadas no diagrama CIE (Commission Internationale de l'Eclairage), utilizando um diagrama (CIE 1931 color space) publicado pela Free Software Foundation (GNU Free Documentation License).

3.3 Metodologia Computacional

3.3.1 Estratégias e Recursos Computacionais

Inicialmente, as geometrias dos compostos foram pré-otimizadas em nível semi-empírico com os Hamiltonianos AM1^[223] ou RM1^[224] no programa MOPAC 2016,^[225] executando sobre o sistema Ubuntu Linux de arquitetura x86_64. As estruturas otimizadas, resultantes dos cálculos semi-empíricos, foram utilizadas como informação inicial de geometria para os cálculos de otimização, seguidos de cálculos de frequências, em nível DFT. Cálculos TDDFT foram realizados, posteriormente, nas estruturas convergidas, sendo o estado de interesse o primeiro estado excitado, para o qual 15 estados tripletos e 15 estados singletos foram resolvidos. Análises dos Orbitais Naturais de Transição foram realizadas para alguns dos estados com os maiores valores de força do oscilador. Em todas as etapas de cálculos foram utilizados os funcionais B3LYP, CAM-B3LYP, PBE1PBE, ω B97XD e M06-2X com o conjunto de base 6-31G(d) para todos os átomos. O procedimento SCF Quadraticamente Convergente foi adotado em todas as etapas.

Todos os cálculos em nível DFT e TD-DFT foram realizadas utilizando-se o software Gaussian 09.c01 executando no ambiente IBM/AIX do CENAPAD/UNICAMP-Campinas.

As figuras das estruturas geométricas e dos orbitais de Kohn-Sham foram geradas a partir do Chemcraft^[226]

Os cálculos teóricos foram realizados em colaboração com o Professor Dr. Sidney Ramos Santana (DQ-UFPB-Campus II) e Iran Ferreira da Silva (PPGQ/UFPB), utilizando a infraestrutura disponível no Laboratório de Química Quântica Computacional (LQQC/UFPB), Laboratório de Modelagem Molecular de Reações Químicas (LMMRQ/UFPB) e no CENAPAD/UNICAMP-Campinas.

3.3.2 Cálculo da Energia de Reorganização

Para o cálculo da energia de reorganização, foram consideradas as geometrias dos compostos neutros e carregados nas formas aniônicas e catiônicas, variando-se a carga das moléculas na construção dos arquivos de entrada para os cálculos computacionais. A metodologia computacional divide-se em três etapas:

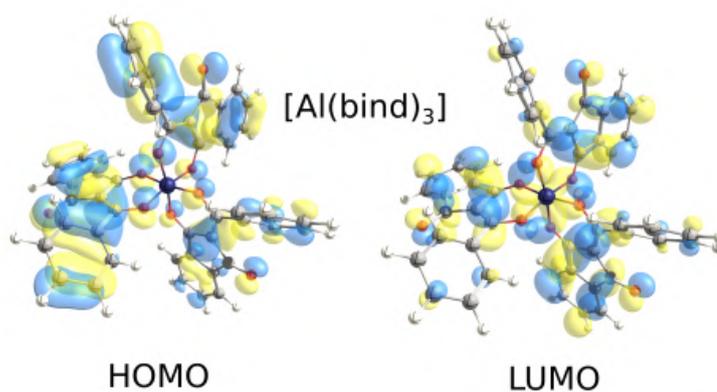
- (a) Otimização das geometrias moleculares neutras no estado fundamental, a partir da

geometria molecular otimizada ajustar a carga e a multiplicidade, de forma se ter o ânion e o cátion e realizar um cálculo de energia destas espécies na geometria da molécula neutra;

- (b) Otimizar a geometria do composto aniônico e usar a geometria final, ajustando-se as cargas e a multiplicidade para se obter uma espécie neutra e então realizar um cálculo de energia do composto neutro na geometria do ânion;
- (c) Procedimento semelhante ao anterior otimizando-se a geometria para o composto catiônico e usando-se a geometria otimizada para realizar o cálculo de energia do composto neutro, na geometria rígida do cátion;

CAPÍTULO 4

Resultados e Discussões



4.1 Análise elementar

4.1.1 Análise elementar CHN

Os percentuais de carbono e hidrogênio dos ligantes 2-acil-1,3-indandionas e 2-acil-1-indanonas sintetizados estão apresentados na [Tabela 4.1](#) e [Tabela 4.2](#), respectivamente. Como pode ser observado, existe boa concordância entre os valores experimentais e calculados, indicando que os ligantes orgânicos foram sintetizados com alto grau de pureza.

TABELA 4.1: Dados experimentais e esperados para as análises elementar de C e H dos ligantes 2-acil-1,3-indandionas.

Ligante	%C	%C	%H	%H
	Teo.	Exp.	Teo.	Exp.
aínd	70,21	70,03	4,29	4,12
propínd	71,28	71,24	4,98	5,15
bínd	77,04	76,80	4,16	4,03
mbínd	77,40	77,26	4,80	4,28
nínd	79,94	79,99	44,2	4,03

TABELA 4.2: Dados experimentais e teóricos da análise elementar de C e H dos ligantes 2-acil-1-indanonas.

Ligante	%C	%C	%H	%H
	Teo.	Exp.	Teo.	Exp.
aci	75,84	77,22	5,79	6,14
tfi	57,9	57,71	3,09	3,14
bzi	81,34	81,12	5,12	5,05

Os dados de análise elementar de carbono, hidrogênio dos complexos de Al(III) e Ga(III) com os ligantes 2-acil-1,3-indandionas (aind, propind,bind,mbind e nind) ou 2-acil-1-indanona (aci, tfi e bzi) estão apresentados na [Tabela 4.3](#) e [Tabela 4.4](#), respectivamente. Como pode ser observado na [Tabela 4.3](#) os resultados experimentais estão concordantes com os dados esperados, e indicam a formação de complexos possuindo fórmula geral $M(\text{acind})_3(\text{H}_2\text{O})$, em que M: Al^{3+} ou Ga^{3+} . Por outro lado, os resultados experimentais para os complexos com ligantes 2-acil-1-indanona (ind) estão concordantes com os dados teóricos para a fórmula geral $M(\text{ind})_3$.

TABELA 4.3: Valores experimentais e teóricos de análise elementar de C, H nos complexos de Al(III) e Ga(III) com ligantes 2-acil-1,3-indandionatos.

Complexos	%C	%C	%H	%H
	Teo.	Exp.	Teo.	Exp.
$\text{Al}(\text{aind})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	65,35	65,37	3,82	3,60
$\text{Al}(\text{propind})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	63,16	63,70	4,86	4,36
$\text{Al}(\text{bind})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	72,73	72,09	3,69	3,62
$\text{Al}(\text{mbind})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	73,38	72,65	4,27	4,23
$\text{Al}(\text{nind})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	73,62	73,48	4,02	4,05
$\text{Ga}(\text{aind})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	61,05	59,70	3,57	3,61
$\text{Ga}(\text{propind})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	59,45	57,70	4,57	3,85
$\text{Ga}(\text{bind})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	69,01	68,30	3,50	3,27
$\text{Ga}(\text{mbind})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	67,05	66,61	4,30	3,99
$\text{Ga}(\text{nind})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	70,54	69,87	3,85	3,79

TABELA 4.4: Valores experimentais e teóricos de análise elementar de C, H nos complexos de Al(III) e Ga(III) com ligantes 2-acil-1-indanonatos.

Complexos	%C	%C	%H	%H
	Teo.	Exp.	Teo.	Exp.
Al(aci) ₃	77,52	77,57	4,98	4,61
Al(tfi) ₃	55,95	54,72	2,56	2,68
Al(bzi) ₃	78,68	77,61	4,54	4,61
Ga(aci) ₃	67,26	66,12	4,62	4,54
Ga(tfi) ₃	52,76	52,56	2,42	2,65
Ga(bzi) ₃	74,34	74,31	4,29	4,61

4.1.2 Absorção na Região do Infravermelho

A [Figura 4.1](#) e [Figura A.1](#) apresentam os espectros de absorção na região do infravermelho (IV) dos ligantes contendo diferentes grupos substituintes, alifáticos (aind e propind) e aromáticos (bind, mbind e nind), e seus complexos de Al(III) e Ga(III), os quais foram registrados no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , em pastilhas de KBr. Os espectros IV dos diferentes ligantes apresentam as bandas referentes aos estiramentos $\nu_{\text{C-H}}$ dos grupos aromáticos e alifáticos, nas regiões espectrais de 3100 a 3000 cm^{-1} e de 3000 a 2839 cm^{-1} , respectivamente. As bandas mais intensas nos espectros IV dos ligantes que se encontram no intervalo de 1710-1560 cm^{-1} se destacam dentre as demais e estão associadas ao modo de estiramento $\nu(\text{C=O})$ e a uma mistura dos modos $\nu(\text{C=O})$ e $\nu(\text{C=C})$. Esses dados evidenciam, que os modos vibracionais dos grupos carbonilas são levemente alterados com mudanças no grupo substituinte na posição 2 do ligante indandiona. A banda intensa em torno de 1706 cm^{-1} é atribuída ao estiramento $\nu(\text{C=O})$ que não participa da formação de ligações de hidrogênio intramolecular. Outras bandas intensas aparecem no intervalo espectral 875-707 cm^{-1} do ligante, as quais estão associadas às deformações angular dos grupos aromáticos.

Os espectros na [Figura 4.3](#) e [Figura A.2](#) apresentam os espectros de absorção na região do infravermelho (IV) dos ligantes contendo diferentes grupos substituintes, e seus comple-

xos de Al(III) e Ga(III). Os espectros IV dos ligantes livres são caracterizados pela presença de bandas com absorção de baixa intensidade na região 3250-2800 cm^{-1} relacionadas aos modos vibracionais de estiramento (CH_3 , CH_2 , e CH) dos grupos orgânicos alifáticos, em todos os espectros é observado uma banda em 2995 associado ao estiramento CH_2 presente no anel de cinco membros da 1-indanona. Nos espectros também são observadas bandas fracas referentes aos estiramentos (C-H) dos grupos aromáticos na região espectral de 3100 a 3000 cm^{-1} . Os espectros apresentam bandas de absorção de alta intensidade na região de 1750-1500 cm^{-1} , associadas aos estiramentos $\nu(\text{C}=\text{O})$ e a uma mistura dos modos $\nu(\text{C}=\text{O})$ e $\nu(\text{C}=\text{C})$. Outras bandas intensas aparecem no intervalo espectral 1400-600 cm^{-1} do ligante, que são associadas às deformações angulares dos grupos aromáticos.

De um modo geral, os espectros IV dos complexos apresentam perfis bastante semelhantes entre si. No entanto, quando comparado aos espectros IV dos ligantes livres observa-se um significativo deslocamento nas bandas oriundas dos estiramentos $\nu(\text{C}=\text{O})$ da 2-acil-1,3-indandiona para a região de menor frequência, de 1564 para 1464 cm^{-1} (deslocamento de 100 cm^{-1}). Esse deslocamento sugere que a coordenação dos ligantes 2-acil-1,3-indandionas ocorre pelos átomos de oxigênio. A partir desse resultado, podemos inferir que os ligantes estão coordenados ao centro metálico (Al^{3+} e Ga^{3+}) pelos átomos de oxigênio das carbonilas de forma bidentada. A existência de uma carbonila não coordenada ao metal (presente na posição 3 do anel de 5 membros) é notada por meio da banda de absorção ($\nu(\text{C}=\text{O})$) em torno de 1706 cm^{-1} . Essa banda não sofre alteração quando comparamos os espectros dos ligantes livres ao dos complexos.

Os espectros na [Figura 4.2](#) refere-se aos IV dos filmes finos (depositados sobre substrato de silício) dos complexos de Al(III) com os ligantes aind, bind e mbind, esses espectros mostram que as principais bandas referentes aos estiramentos $\nu(\text{C}=\text{O})$ em 1706, 1617, 1581 e 1494 cm^{-1} , e as bandas de deformação angular presentes nos ligantes 2-acil-1,3-indandiona na região 880- 640 cm^{-1} características dos complexos Al-indandionatos são preservadas. Esses dados evidenciam que os complexos são bastante estáveis às condições do processo de deposição térmica.

Nos espectros IV dos complexos de alumínio e gálio com ligantes 2-acil-1-indanona ([Figura 4.3](#) e [Figura A.2](#)). Quando comparado com os ligantes livres, estes espectros apresentam deslocamentos que variam de 1606 cm^{-1} para a região de menor frequência 1500 cm^{-1}), esse deslocamento dependendo do substituinte presente na 1-indanona. E

sugeri que a coordenação ao centro metálico ocorre por meio dos átomos de oxigênio da carbonila de forma bidentada quelante.

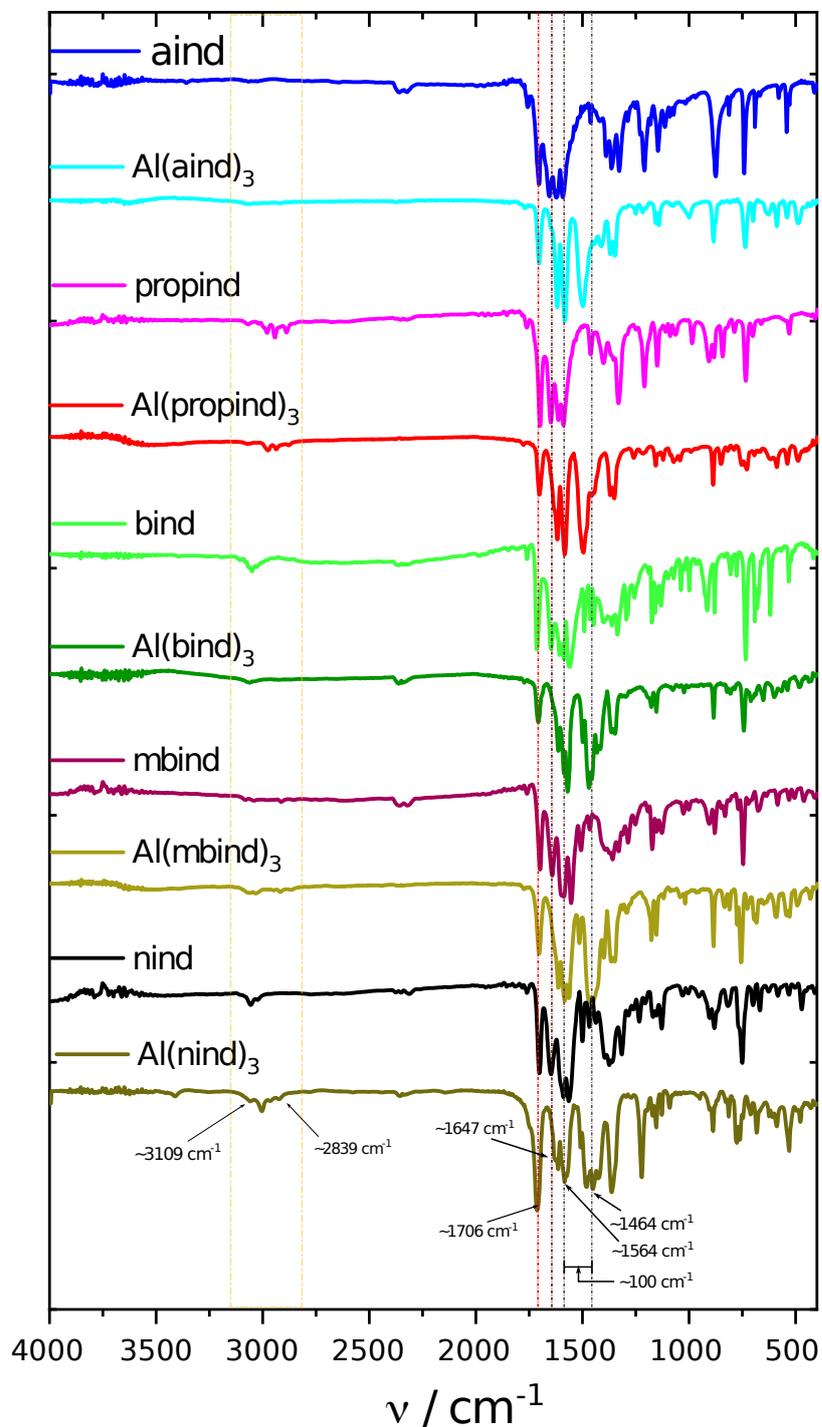


FIGURA 4.1: Espectro FTIR dos ligantes 2-acil-1,3-indandionas (aind, propind, bind, mbind e nind) e dos respectivos complexos $\text{Al(acind)}_3\text{H}_2\text{O}$, registrados em pastilha de KBr.

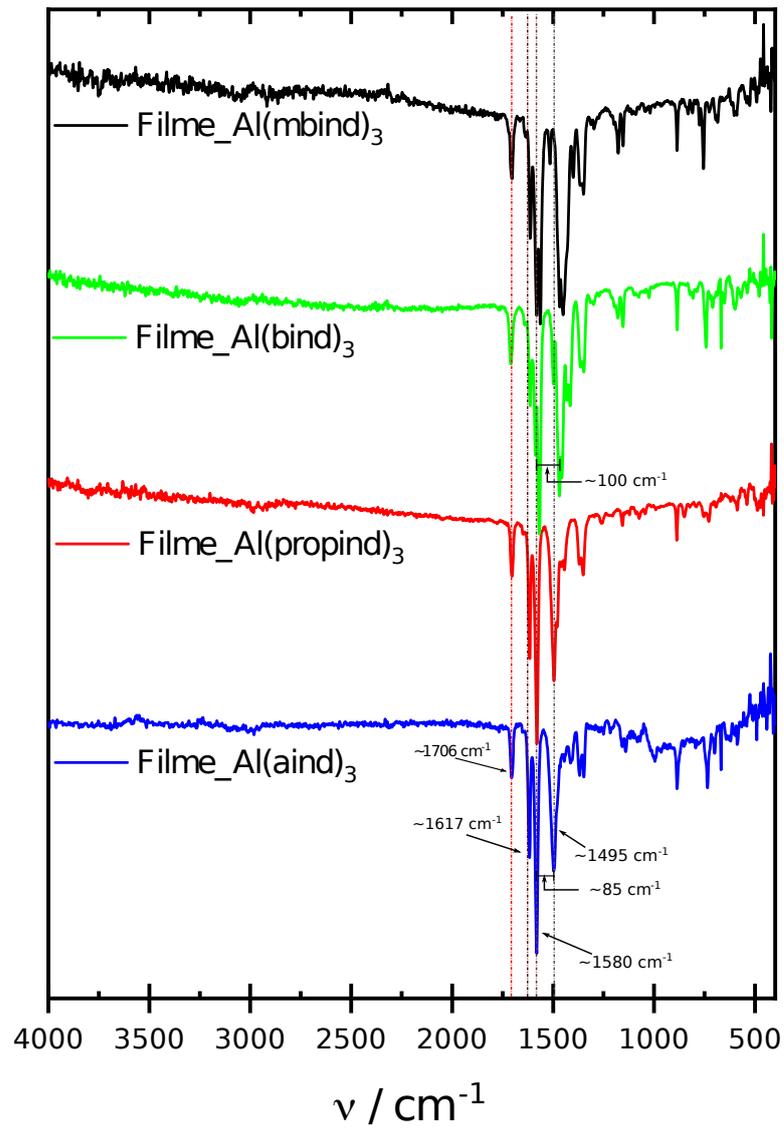


FIGURA 4.2: Espectros de absorção na região do infravermelho dos complexos $\text{Al}(\text{acind})_3$ depositados na forma de filmes finos sobre substrato de silício.

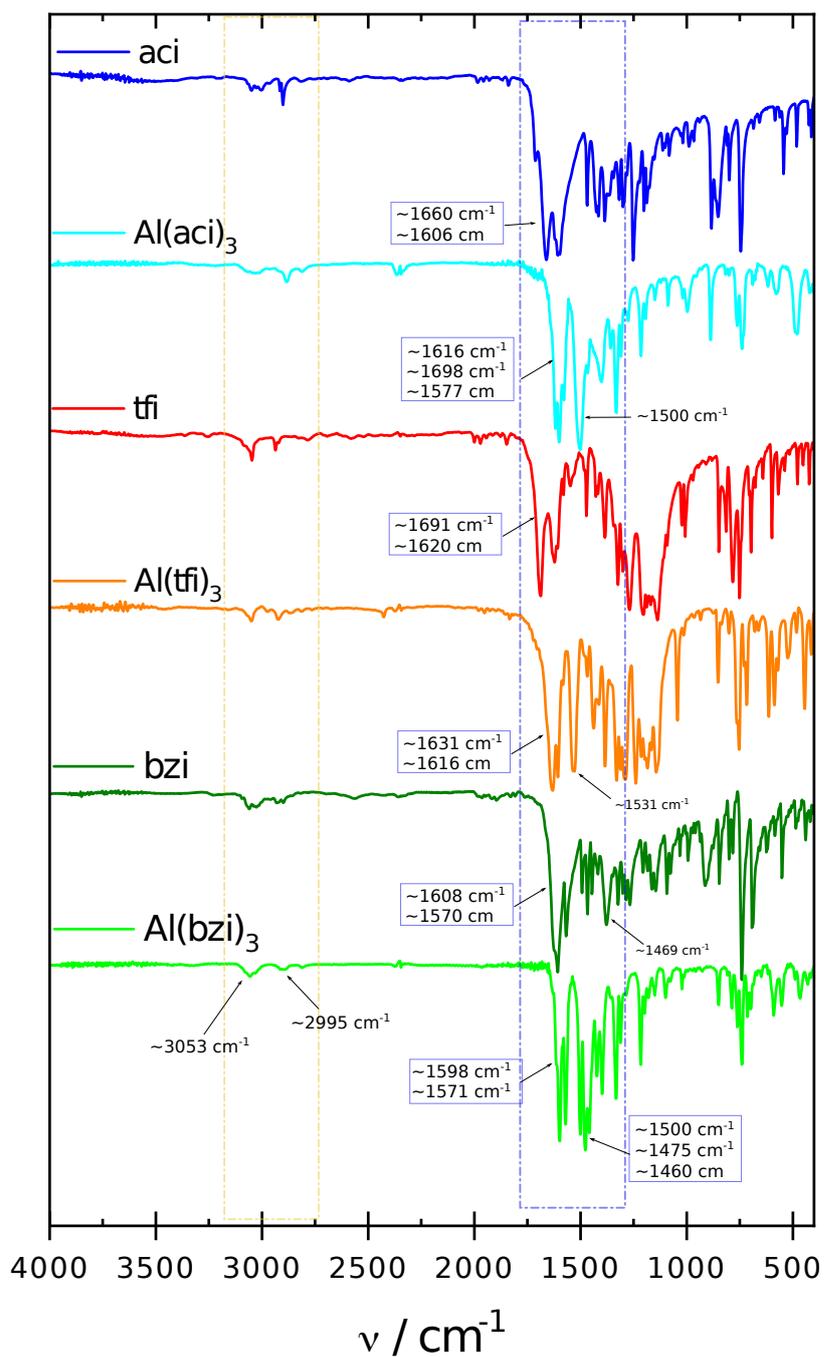


FIGURA 4.3: Espectro FTIR dos ligantes 2-acil-1-indanonas (aci, tfi, e bzi) e dos complexos $\text{Al}(\text{tf})_3$ e $\text{Al}(\text{bzi})_3$ registrados em pastilha de KBr.

4.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

4.2.1 RMN dos ligantes indandionatos e indanonatos

Os espectros de ressonância magnética nuclear de próton (RMN de ^1H) e de carbono (RMN de ^{13}C) dos ligantes 2-acil-1,3-indandionas sintetizados (aind, propind, bind, mbind e nind) e 2-acil-1-indandionas (aci, tfi e bzi) foram obtidos em solução de clorofórmio deuterado (CDCl_3). Os dados de RMN ^1H foram analisados e interpretados com base nas possíveis formas tautoméricas desses ligantes (Figura 4.4), com base no número de sinais e seus respectivos desdobramentos, a partir dos quais foi possível atribuir os sinais pertencentes a cada grupo de prótons. Os espectros de RMNs ^1H estão apresentados da Figura 4.5 a Figura 4.9 para os ligantes 2-acil-1,3-indandionas e da Figura 4.10 a Figura 4.12 para os espectros ^1H dos 2-acil-1-indanonas. Através da análise das posições dos sinais e de seus respectivos desdobramentos nos espectros de RMN ^1H , foi possível fazer a atribuição dos sinais pertencentes a cada grupo de prótons de cada ligante.

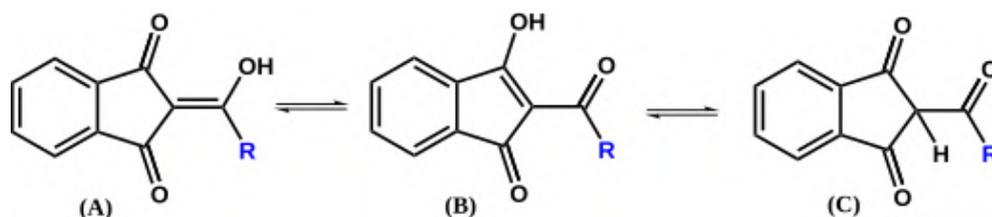


FIGURA 4.4: Formas tautoméricas dos ligantes 2-acil-1,3-indandionas.

Os espectros de RMN ^{13}C de todos os ligantes sintetizados estão apresentados no apêndice, o ligante 2-acil-1,3-indandionas da Figura A.3 a Figura A.7) e 2-acil-1-indanonas da Figura A.8 a Figura A.10. Os deslocamentos químicos (δC) a partir dos espectros de RMN ^{13}C estão listados na Tabela 4.5 e Tabela 4.6 e referem-se aos ligantes indandionatos e indanonatos, respectivamente. Esses resultados confirmaram a estrutura química dos ligantes pelas atribuições de sinais com base em dados relevantes da literatura para sistemas contendo 1,3-indandionato e 1-indanonato.^[157,160,227,228]

O espectro de RMN ^1H do ligante aind (Figura 4.5) exibe três grupos de sinais, no qual o singlete observado em campo mais alto $\delta\text{H}=2,56$ ppm está associado aos prótons do grupo $-\text{CH}_3$ (metila). E um conjunto de sinais multipletos em campo mais baixo $\delta\text{H}=7,60-$

7,69 ppm e 7,72 ppm, que são referentes aos prótons do anel aromático, sendo que o primeiro refere-se aos prótons (c) e o segundo aos prótons (d) conforme fórmula estrutural inserida na [Figura 4.5](#). Os valores das integrais, tomando o sinal em campo alto como resultante de 3 prótons, estão apresentados nos espectros de RMN ^1H , resultando em 3H referentes ao grupo acetil e 4H ao sistema aromático da 1,3-indandiona. Esses valores estão concordantes com a razão do número dos diferentes tipos de prótons na molécula do ligante aind.

Os espectros de RMN ^{13}C dos ligantes indandionatos também foram registrados e os deslocamentos químicos dos picos estão concordantes com os valores esperados para os ligantes sintetizados. O espectro do ligante 2-acetil-1,3-indandiona (aind) na [Figura A.3](#) (Apêndice A), apresenta 11 sinais que são atribuídos aos 11 átomos de carbono presente na molécula. O sinal em campo alto 19,14 ppm é atribuído ao carbono do grupo ($-\text{CH}_3$), enquanto os sinais devido aos grupos do anel aromático e de cinco membros surgem no intervalo espectral de 100 a 141 ppm. Já aqueles sinais oriundos dos grupos carbonílicos surgem em campo baixo (entre 180-200 ppm) e apresentam baixa intensidade. Os dados de ^1H e ^{13}C estão de acordo com os dados reportados na literatura para sistemas 1,3-indandionatos similares.^[157,227]

O espectro de RMN ^1H do ligante propind ([Figura 4.6](#)) exhibe cinco tipos de sinais. Dentre estes, um tripleto ($\delta\text{H}=1,28$ ppm) e um quarteto ($\delta\text{H}=3$ ppm), que são atribuídos aos prótons do grupo substituinte propil, na posição 2. Outros dois sinais (multipletos) em campo mais baixo estão associados aos prótons do anel aromático, os quais são similares aos que foram observados para o ligante aind, os valores de integrais dos picos concordam com a razão entre o número de prótons. O outro sinal que apresenta baixa intensidade em $\delta\text{H}=2,17$ ppm, é devido ao próton ácido que resulta na formação das diferentes formas tautoméricas. A presença do pico em 2,17 ppm de baixa intensidade evidencia o deslocamento do equilíbrio na direção do tautômero **C** quando comparado com o ligante aind. O espectro de RMN ^{13}C exibiu os picos característicos do ligante propind ([Figura A.4](#)), com dois sinais em campo alto, devido aos carbonos dos grupos $-\text{CH}_3$ e $-\text{CH}_2$ e picos em campo mais baixo devido aos carbonos carbonílicos. Os sinais entre 100 a 140 ppm, são, assim como no caso do ligante aind, associados aos carbonos do anel aromático e de cinco membros.

O espectro de RMN ^1H do ligante bind ([Figura 4.7](#)), ao contrário do que é observado

para os ligantes com substituintes alifáticos, apresenta somente os picos em campo baixo associados aos prótons dos anéis aromáticos. É caracterizado pela presença de cinco conjunto de sinais, dois associados aos prótons do anel 1,3-indandiona (IND) e três aos prótons do anel benzoil do grupo substituinte. O sinal atribuído ao próton alfa a carbonila (c) do anel substituinte surge na região $\delta\text{H}=8,17 - 8,09$ ppm, com integração de 2H, seguido dos sinais associados aos prótons do sistema IND, em que o próton (e) surge como um tripleto na faixa espectral $\delta\text{H}=7,87 - 7,77$ ppm (2H) e o grupo de prótons (d) geram um multipletto em $\delta\text{H}=7,75 - 7,62$ ppm (2H). Os outros prótons do grupo substituinte surgem como dois conjuntos de picos tripletos em $\delta\text{H}=7,63 - 7,55$ ppm com integração de 1H (a) e $\delta\text{H}=7,52-7,45$ ppm associado a 2H (b).

Deve-se salientar que as multiplicidades e valores de integrais dos espectros de RMN ^1H estão fortemente concordantes com as estruturas dos ligantes previstas e, portanto, pode-se dizer de forma inequívoca que os ligantes foram sintetizados e apresentam alto grau de pureza. Esse resultado é ainda reforçado pelos espectros de RMN ^{13}C (Figura A.5), os quais exibem o número de picos coincidente com a quantidade de átomos de carbono presente na estrutura. Além disso, suas posições nesses espectros, também concordam com as estruturas previstas.

A Figura 4.8) apresenta o espectro de RMN de ^1H do ligante mbind, como pode ser observado, o espectro é caracterizado pela presença de cinco conjunto de sinais. O primeiro, em campo alto, com deslocamento $\delta\text{H} = 2,45$ ppm (singleto) está associado aos prótons do grupo CH_3 substituinte (conforme forma estrutural inserida na figura Figura 4.8). Os outros sinais, em campo baixo, são atribuídos aos prótons aromáticos da 1,3-indandiona e 4-metilbenzoil. Os valores das integrais, tomando o sinal em campo alto como resultante de 3 prótons, são concordantes com a razão do número dos diferentes tipos de prótons na molécula do ligante mbind. A comparação deste espectro com o ligante bind revela que os multipletos em 7,7 e 7,82 ppm são praticamente inalterados na presença do grupo CH_3 . Referem-se, portanto aos prótons aromáticos da região da 1,3-indandiona. Por outro lado, os duplos dubletos em 7,3 e 8,1 ppm são oriundos dos prótons do anel 4-metilbenzoil, o primeiro (em campo mais alto) é devido aos dois prótons na posição orto, relativo ao grupo CH_3 . Já o outro sinal em $\delta\text{H}=8,1$ ppm, está associado aos dois prótons na posição meta ao grupo CH_3 . Uma explicação para esses resultados é que o grupo CH_3 é um doador de elétrons e aumenta a densidade eletrônica nas posições orto e para do anel aromático

substituente. Assim, os prótons nessas posições encontram-se mais blindados e surgem em campo mais alto. Por outro lado, os prótons em posição meta estão menos blindados e surgem em campo mais baixo (valor de δ maior).

O espectro de RMN ^{13}C do ligante mbind é apresentado na (Figura A.6). Os sinais encontram-se em deslocamentos químicos similares aqueles do ligante bind, com exceção do pico em campo alto ($\delta\text{C}=21,8$ ppm) que é atribuído ao carbono do grupo $-\text{CH}_3$. Os sinais devido aos grupos do anel aromático e de cinco membros surgem no intervalo espectral de 107 a 144 ppm. Enquanto os três sinais de baixa intensidade associados aos grupos carbonílicos ($\text{C}=\text{O}$) e enólico ($\text{C}-\text{OH}$) surgem em campo baixo (entre 175 e 200 ppm).

O espectro de RMN ^1H do ligante nind (Figura 4.9) é caracterizado pela presença de sete conjunto de sinais, o primeiro sinal possui deslocamento químico em campo baixo ($\delta=8,88$ ppm) e está associado ao próton alfa a carbonila (a) do anel substituinte, o dubleto (b) aparece a região ($\delta=8,12 - 8,09$ ppm), o dubleto (c) aparece em ($\delta=8,04 - 7,97$ ppm), os sinais atribuídos aos prótons (d) e (e) do anel aromático da cadeia principal aparecem sobrepostos na forma de um conjunto de picos de difícil atribuição na faixa espectral ($\delta=7,75 - 7,65$ ppm), dois conjuntos de picos referentes aos prótons (f) e (g) surgem na região ($\delta=7,63 - 7,48$ ppm), a atribuição dos sinais tripletos aos prótons (i) e (j) pode ser realizada, no entanto nada pode ser inferido sobre sua ordem. O espectro de RMN ^{13}C NA Figura A.7 apresenta todos os sinais referente aos carbonos da molécula conforme Tabela 4.5, mostrando o sinal associado ao carbono alfa (C2) em $\delta\text{C}=107,92$ ppm, os 16 C na região de $\delta\text{C}=122 - 140$ ppm referente aos carbonos aromáticos, além dos grupos carbonílicos ($\text{C}=\text{O}$), C1, C3 e enólico C10 ($\text{C}-\text{OH}$) na faixa $\delta\text{C}=175 - 200$ ppm.

Os ligantes 1-indanonatos diferentes dos 1,3-indandionatos, apresentam uma carbonila a menos no anel de cinco membros. Desse modo, os espectros de RMN ^1H dos ligantes indanonas apresentam um sinal referente ao dois hidrogênios do grupo $-\text{CH}_2$ presentes no anel de cinco membros entre $\delta\text{H}=3,5 - 4,0$ ppm, caracterizado por um singlete. Enquanto o sinal no espectro de RMN ^{13}C das 1 indanonas se distinguem basicamente pelo surgimento do pico associado ao carbono SP^3 do $-\text{CH}_2$ ($\delta\text{C}\approx 30$ ppm) e também pela presença de até dois sinais relacionados ao carbonos carbonílico ($\text{C}=\text{O}$) e enólico ($\text{C}-\text{OH}$) (Figura A.8 - Figura A.10).

O espectro de RMN ^1H do ligante aci (Figura 4.10) é caracterizado pela presença de um singlete localizado em $\delta\text{H}=2,2$ ppm com área de integração referente a três hidrogênios

característico do grupo $-\text{CH}_3$ (a), um segundo singlete em $\delta\text{H}=3,55$ ppm associado ao $-\text{CH}_2$ (b) presentes no anel de cinco membros. Os prótons aromáticos surgem em três conjuntos de sinais, dois multipletos na região de $\delta\text{H}=7,30$ e $7,50$ ppm atribuídos aos hidrogênios c (1H), seguidos dos e,d (2H) e um dubleto em $\delta\text{H}=7,75$ ppm referente ao próton f (1H). No espectro de RMN ^{13}C foram observados os deslocamentos químicos referente ao carbono dos grupos, $-\text{CH}_3$ em $\delta\text{C}=21,20$ ppm, $-\text{CH}_2$ em $\delta\text{C}=30,31$ ppm e os carbonos aromáticos na faixa de $120,55 - 147,48$ ppm. Os grupos carbonílico, C1 ($\text{C}=\text{O}$) e enólico C10 ($=\text{C}-\text{OH}$) surgem em campo mais baixo, na faixa $\delta\text{C}=177,82 - 191,30$ ppm (Figura A.8).

O RMN ^1H do ligante tfi (Figura 4.11) é caracterizado pela presença de um singlete localizado em $\delta\text{H}=3,85$ ppm com área de integração referente aos dois hidrogênios (2H) característico do $-\text{CH}_2$ (b) presentes no anel de cinco membros. Os prótons aromáticos surgem como quatro conjuntos de sinais bem definidos, sendo dois dubletos ($\delta\text{H}=7,58$ e $7,87$ ppm) atribuídos aos hidrogênios d (1H) e f (1H), respectivamente, e dois tripletos, na região de $\delta\text{H}=7,50$ e $7,67$ ppm referentes aos hidrogênios c (1H) e e (1H), respectivamente. Esses dados estão de acordo com valores já reportados na literatura.^[159] No RMN ^{13}C são observados os deslocamentos químicos referente ao carbono $-\text{CH}_2$, em torno de $\delta\text{C}=30,19$ ppm e os carbonos aromáticos na faixa de $119,77 - 148,52$ ppm. E um único sinal em campo mais baixo ($\delta\text{C}=193,02$ ppm) que está associado ao carbono carbonílicos, C1 ($\text{C}=\text{O}$), conforme a Figura A.9.

A Figura 4.12 apresenta o RMN ^1H da molécula bzi onde observa-se os sinais característicos desse ligante. Com o aparecimento de um single na região de $\delta\text{H}=3,95$ ppm com área de integração referente aos dois hidrogênios característico do $-\text{CH}_2$ (a) presentes no anel de cinco membros. Os demais prótons da molécula surge na região de aromáticos ($\delta\text{H}=7,35$ a $8,2$ ppm) como dois grupos de sinais. Em que os prótons do grupo substituinte fenil estão sobrepostos aos prótons do anel aromático da 1-indanona. Onde o conjunto de sinais deslocados para campo mais baixo $\delta\text{H}=7,8$ a $8,2$ ppm possui área de integração referente a três hidrogênios (He,Hg e Hl) e o segundo grupo de sinais na faixa de $\delta\text{H}=7,35$ a $7,8$ ppm atribuídos aos demais hidrogênios (b-d, h-j) cuja integral está de acordo com 6H. No espectro de RMN de ^{13}C (Figura A.10) confirma-se a estrutura química do composto pelas atribuições de sinais os quais corroboram com os dados já reportados na literatura.^[160] No espectro observa-se que os sinais referentes ao deslocamento químico do carbono CH_2 ($\delta\text{C}=32,24$ ppm), aromáticos ($\delta\text{C}=123,42 - 148,74$) e carbono enólico ($=\text{C}-\text{OH}$, $\delta\text{C}=170,86$)

e carbonílico (C=O, $\delta C=195,89$ ppm).

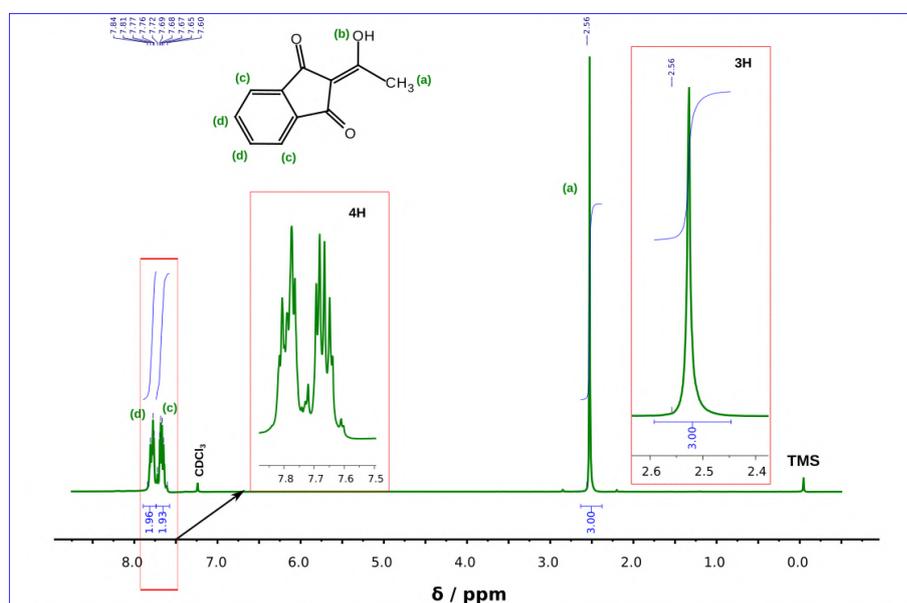


FIGURA 4.5: Espectro de ressonância magnética nuclear de próton do ligante ainda em $CDCl_3$.

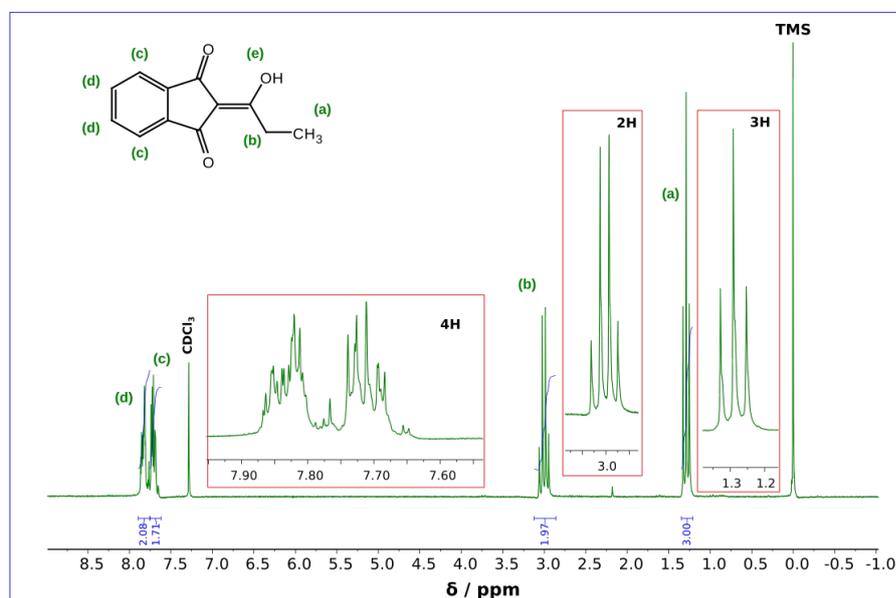


FIGURA 4.6: Espectro de ressonância magnética nuclear de próton do ligante propind em $CDCl_3$.

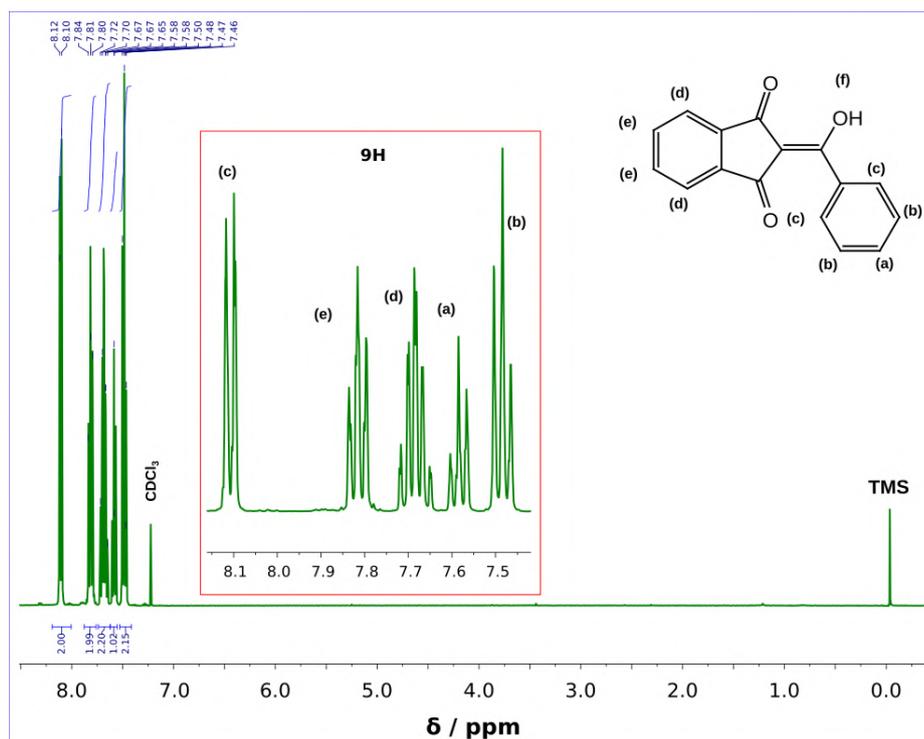


FIGURA 4.7: Espectro de ressonância magnética nuclear de próton do ligante bind em CDCl_3 .

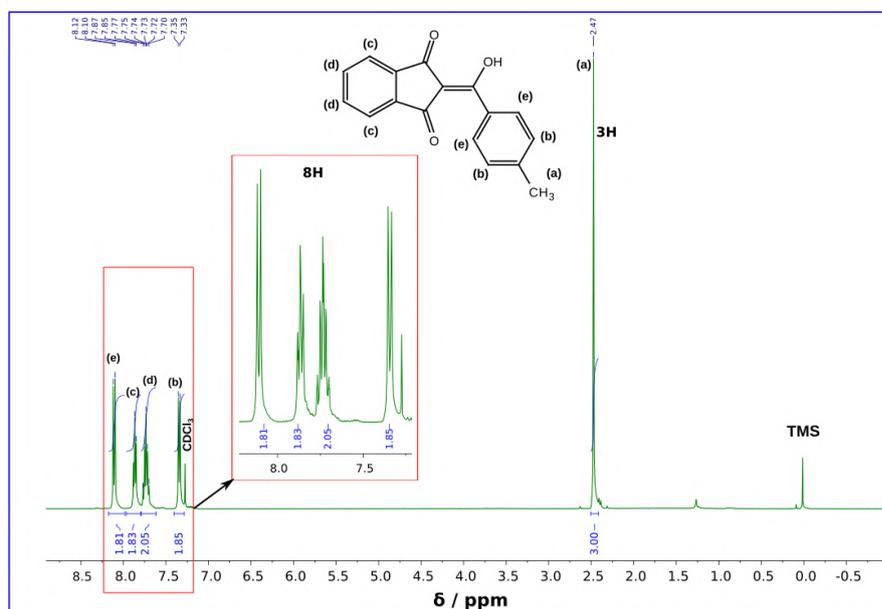


FIGURA 4.8: Espectro de ressonância magnética nuclear de próton do ligante mbind em CDCl_3 .

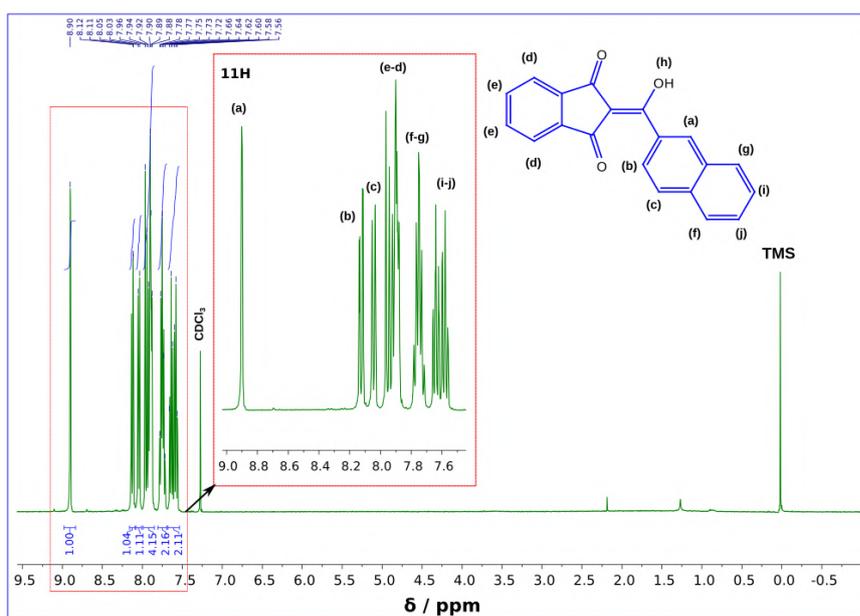


FIGURA 4.9: Espectro de ressonância magnética nuclear de próton do ligante nind em CDCl_3 .

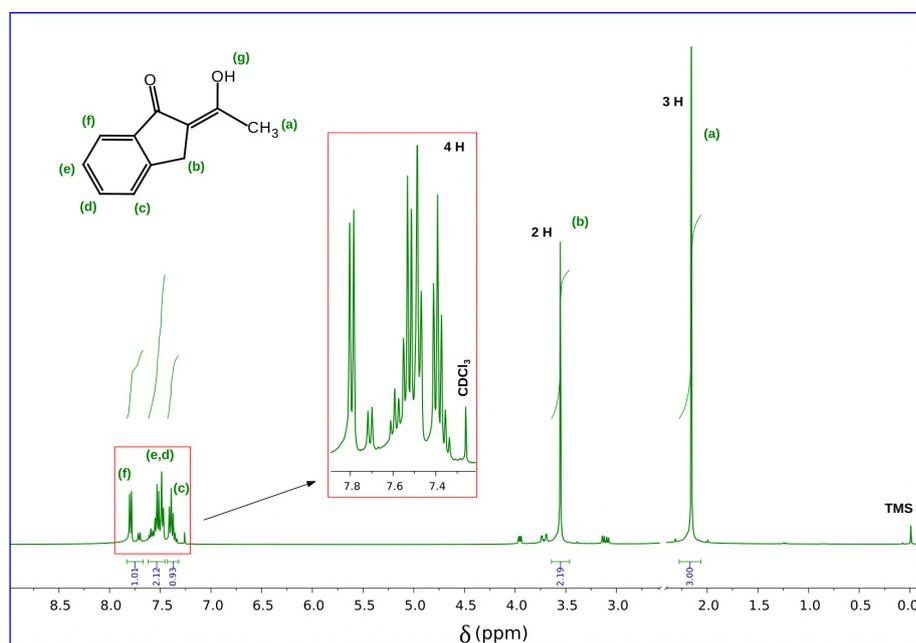


FIGURA 4.10: Espectro de ressonância magnética nuclear de próton do ligante aci em CDCl_3 .

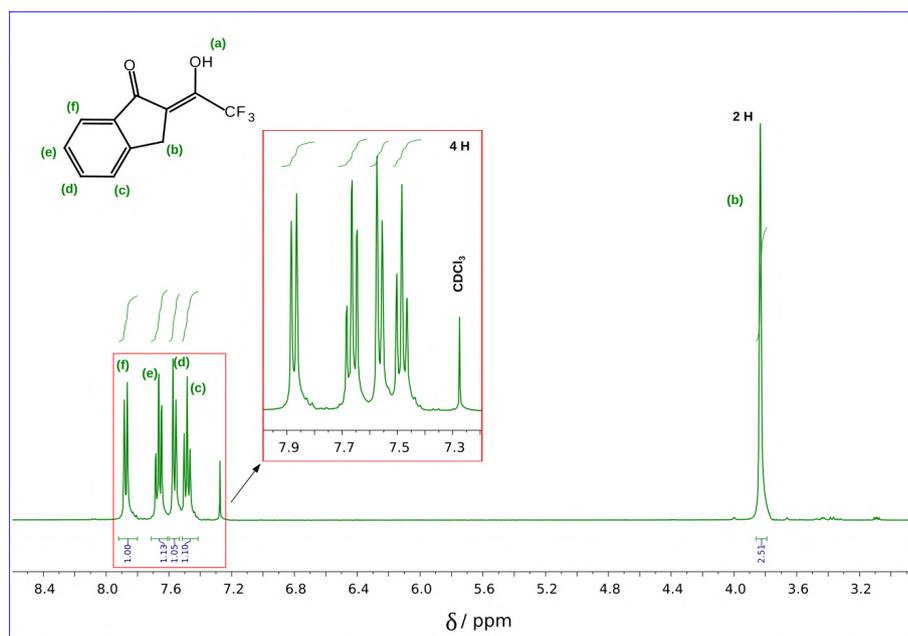


FIGURA 4.11: Espectro de ressonância magnética nuclear de próton do ligante tfi em CDCl_3 .

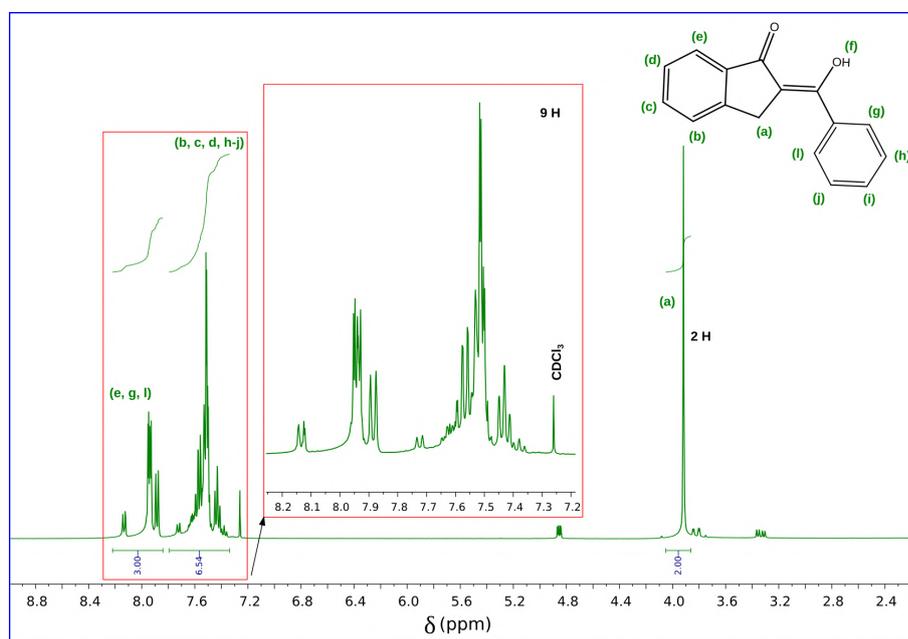
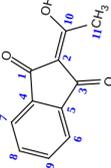
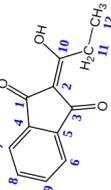
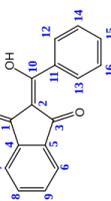
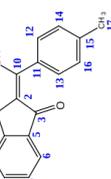
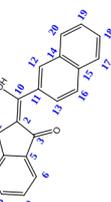


FIGURA 4.12: Espectro de ressonância magnética nuclear de próton do ligante bzi em CDCl_3 .

TABELA 4.5: Atribuição dos sinais de RMN ^{13}C para os ligantes 2-acil-1,3-indandionatos

Atribuições	δC característico*	aínd	propínd	bind	mbind	nínd
						
$\text{C}=\text{O}$	$\delta\text{C}=\text{O}$ (1) $\delta\text{C}=\text{O}$ (3) $\delta\text{C}-\text{OH}$ (10)/(enol)	196,78 188,52 183,67	197,25 (-) 188,46	198,85 186,73 179,71	198,92 186,90 179,89	199,06 187,01 179,85
Carbonos aromáticos	δC Ar (C(6); C(7)) δC Ar (C(8); C(9)) δC Ar (C(4); C(5)) δC Ar (C(11)) δC Ar (C(12); C(13)) δC Ar (C(14); C(15)) δC Ar (C(16); C(17)) δC Ar (C(18); C(19)) δC Ar (C(20))	122,68; 122,43 134,93; 134,04 140,68; 138,02 (-) (-) (-) (-) (-) (-) (-)	122,70; 122,40 134,93; 134,0 140,67; 138,12 (-) (-) (-) (-) (-) (-)	122,91; 122,32 134,09; 133,57 140,23; 137,92 135,24 130,24 131,31; 128,06 (-) (-) (-)	122,83; 122,22 135,09; 133,98 144,81-(-) 140,19 130,36 128,85; 137,91 128,64 (-) (-)	123,04; 122,44 132,83; 132,33 140,33 138,06 128,96; 127,88 135,95; 135,35 129,96; 126,83 125,43; 127,84 129,96
Carbonos alifáticos	δC CH_3 (12) δC CH_2 (11) δC CC (2)	19,14 (-) 108,84	10,17 25,87 107,89	(-) (-) 107,52	21,91 (-) 107,31	(-) (-) 106,57

*Os deslocamentos químicos (δ) para os espectros de RMN de ^{13}C estão expressos em partes por milhão (ppm) tendo como referência interna o clorofórmio deuterado (CDCl_3 , $\delta=77.0$ ppm).

TABELA 4.6: Atribuição dos sinais de RMN ^{13}C para os ligantes 2-acil-1-indanonatos

Atribuições	δC característico*	aci	tfi	bzi
C=O	$\delta\text{C}=\text{O}$ (1)	191,3	193,02	195,74
	$\delta\text{C}-\text{OH}$ (10)/(enol)	177,82	(-)	170,86
Carbonos aromáticos	δC Ar (C(6); C(7))	127,63; 125,72	127,87; 125,88	123,42; 125,59
	δC Ar (C(8); C(9))	135,21; 126,6	136,14; 125,88	133,32; 127,45
	δC Ar (C(4); C(5))	138,52; 147,48	138,48; 148,52	137,90; 148,55
	δC Ar (C(11))	(-)	(-)	134,84
	δC Ar (C(12); C(13))	(-)	(-)	131,26; 129,82
	δC Ar (C(14); C(16))	(-)	(-)	128,60; 128,62
Carbonos alifáticos	δC CH_3 (11)	21,20	(-)	(-)
	δC CF_3 (11)	(-)	119,77	(-)
	δC CH_2 (3)	30,31	30,19	32,24
	δC CC (2)	110,50	109,72	109,46

*Os deslocamentos químicos (δ) para os espectros de RMN de ^{13}C estão expressos em partes por milhão (ppm) tendo como referência interna o cloroformio deuterado (CDCl_3 , $\delta=77.0$ ppm).

4.2.2 RMN dos complexos $M(\text{acind})_3$

Os espectros de RMN de ^1H dos complexos indandionatos de Al^{3+} e Ga^{3+} foram registrados em solução de CDCl_3 , e mostram sinais característicos atribuídos aos átomos de hidrogênio dos ligantes 2-acil-1,3-indandionas coordenados ao centro metálico. No entanto, esses sinais sofrem significativas mudanças em torno do valor de δH dos picos nos ligantes. De um modo geral, nos complexos de Al^{3+} e Ga^{3+} esses picos apresentam-se mais alargados e ligeiramente deslocados quando comparados com os espectros dos ligantes livres, confirmando a formação dos compostos de coordenação. Os espectros de $\text{Al}(\text{acind})_3$ estão apresentados da [Figura 4.13](#) a [Figura 4.17](#) e os espectros dos complexos $\text{Ga}(\text{acind})_3$ estão apresentados da [Figura A.16](#) a [Figura A.20](#) (Apêndice A).

O número total de prótons em cada complexo foi estimado com base nos valores das intensidades integradas, reforçando a composição e formação dos complexos. No caso dos espectros de RMN de ^1H dos complexos contendo grupos substituintes alifáticos, $-\text{CH}_3$ (aind) e $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ (propind), além de deslocamentos, ocorrem desdobramentos nos picos atribuído a esses grupos. Os sinais apresentados no RMN de ^1H do complexo $\text{Al}(\text{aind})_3$ na [Figura 4.13](#) são consistentes com 21 prótons e para o complexo $\text{Al}(\text{propind})_3$ na [Figura 4.14](#) as integrais dos picos são concordantes com 27 prótons, estando de acordo com a composição proposta.

No complexo $\text{Al}(\text{aind})_3$ observamos que o sinal atribuído ao grupo CH_3 do substituinte sofre um pequeno deslocamento para campo mais baixo, de $\delta=2,56$ (ligante livre) para $\delta=2,60$ ppm (ligante coordenado). Adicionalmente é observado que esse sinal se desdobra em dois dubletos com $\delta=2,60$ ppm e $\delta=2,64$ ppm (equivalente a 9 H). Além disso, a integral dos sinais presentes na região de aromáticos é caracterizada por 12 H. O complexo $\text{Al}(\text{propind})_3$ apresenta comportamento similar ao observado no $\text{Al}(\text{aind})_3$. Nesse composto, os sinais se apresentam mais misturados, principalmente na região de 3 ppm que é atribuído aos prótons do grupo CH_2 , presente no substituinte do ligante. Os desdobramentos observados nesses complexos $\text{Al}(\text{aind})_3$ e $\text{Al}(\text{propind})_3$ podem estar associados a uma mistura dos isômeros *fac* e *mer* nos complexos sintetizados.

Para aqueles casos em que os ligantes coordenados possuem grupos aromáticos como substituintes (bind, mbind e nind) de acordo com as [Figura 4.15](#) - [Figura 4.17](#), a atribuição sistemática dos prótons na estrutura dos ligantes é dificultada, pois ocorrem uma mistura

de sinais na região em torno de $\delta\text{H}=7,3 - 9,0$ ppm característicos de prótons aromáticos. No entanto, é possível estimar a quantidade total de prótons com base nos sinais mais bem definidos. O complexo $\text{Al}(\text{bind})_3$ apresenta um conjunto de sinais em $\delta\text{H}=7,40$ ppm que foi normalizado para os 6 prótons Hb, de acordo com a atribuição realizada na representação estrutural da [Figura 4.7](#), desse modo um número total de 27 prótons é apresentado por esse complexo.

O número total de prótons do complexo $\text{Al}(\text{mbind})_3$ observados na [Figura 4.16](#) foram estimados tomando como sinal de referência aquele atribuído ao grupo $-\text{CH}_3$ ligado ao fenil do substituinte. Esse sinal apresenta um alargamento no pico e um leve deslocamento para campo mais alto quando comparado com o ligante livre ([Figura 4.8](#)). A integração desse pico no complexo foi atribuído 9H. Os demais prótons aromáticos surgem como dois grupos de sinais caracterizados por 24H, confirmando a presença de 33H no complexo.

A [Figura 4.17](#) apresenta o RMN de ^1H do complexo $\text{Al}(\text{nind})_3$ onde observa-se os sinais característicos deste composto, apresentando apenas prótons aromáticos. Na região ampliada observa-se praticamente dois conjuntos de picos, em que um grupo de três sinais (singletos) encontram-se separados e deslocados para campo mais baixo na faixa de $\delta\text{H}=8,45 - 8,65$ ppm, a integração desses picos foram tomados como valor-base equivalente a 3H, que são atribuídos aos prótons marcados como Ha nos ligantes ([Figura 4.9](#)), o outro conjunto de picos compreendem a faixa de $\delta\text{H}=7,4 - 8,0$ ppm, a integração desses picos apresentaram um número de 32 prótons o leve desvio do valor esperado (30H), que pode ser associado a alta sobreposição e alargamento desses picos. Vale salientar que o espectro de ^{13}C está coerente com a estrutura proposta ([Figura A.25](#)).

No RMN de ^1H do complexo $\text{Al}(\text{aci})_3$ ([Figura 4.18](#)) observamos que o sinal associado ao grupo CH_3 do substituinte sofre um pequeno deslocamento para campo mais baixo, de $\delta=2,18$ (ligante livre) para $\delta=2,30$ ppm (ligante coordenado) e surge como três sinais sobrepostos (não equivalentes). Vale ressaltar que o sinal do grupo CH_3 foi tomado como valor-base na integração atribuindo-se 9H. O sinal do CH_2 em $\delta=2,58$ (int,6H) que faz parte do anel de cinco membros também apresenta um leve deslocamento e sobreposição de sinais. A região de aromático ($\delta=7,20$ a $7,90$ ppm) assim como nos complexos indandionatos é caracterizada por uma sobreposição de picos, que nesse caso estão levemente deslocado para campo alto, e equivalem a 12H. Ademais, a quantidade de prótons (27 H) está de acordo com os dados de CHN. Os demais complexos dessa classe de ligante apresentaram

baixa solubilidade em clorofórmio, impossibilitando a realização das medidas de RMN em solução.

Os espectros de RMN de ^{13}C de todos os complexos foram registrados e podem ser visualizados no apêndice A (os complexos $\text{Al}(\text{acind})_3$ da [Figura A.11](#) a [Figura A.15](#) e os $\text{Ga}(\text{acind})_3$ da [Figura A.21](#) a [Figura A.25](#)). De modo geral, esses espectros apresentam padrão de sinais referentes aos carbonos semelhante aqueles observado nos espectros dos ligantes livres, com exceção dos carbonos carbonílicos ($\text{C}(1)=\text{O}$ e $\text{C}(3)=\text{O}$) e enólicos ($\text{C}(10)-\text{OH}$), que nos ligantes livre apresentam até três sinais em campo baixo na faixa $\delta\text{C}=179 - 200$ ppm). Enquanto nos complexos de Al^{3+} e Ga^{3+} os sinais dos carbonos carbonílicos ($\text{C}(1)=\text{O}$ e $\text{C}(3)=\text{O}$) apresentam uma pequena variação no deslocamento químico para, ($\text{C}(1)=\text{O}$ para campo mais alto, $\text{C}(3)=\text{O}$) campo mais baixo. Por outro lado o carbono associado ao equilíbrio ceto-enólico no ligante livre (“ $\text{C}(10)-\text{OH}$ ”) sofre grande variação de deslocamento químico para campo mais baixo quando coordenado, $\Delta\delta(\delta_{\text{complexo}} - \delta_{\text{ligante}}) \approx 8$ ppm. O espectro de RMN de ^{13}C do complexo $\text{Al}(\text{aci})_3$ ([Figura A.26](#)) apresenta comportamento semelhante, sugerindo uma forte evidência que a coordenação ocorre de modo quelante através dos átomos de oxigênio, corroborando com os dados de infravermelho.

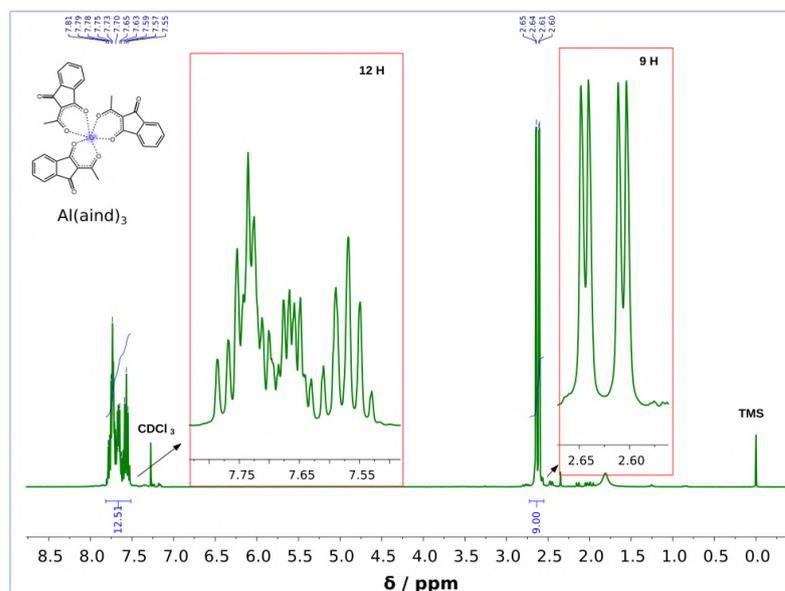


FIGURA 4.13: Espectro de ressonância magnética nuclear de próton do complexo $\text{Al}(\text{aind})_3$ em CDCl_3 .

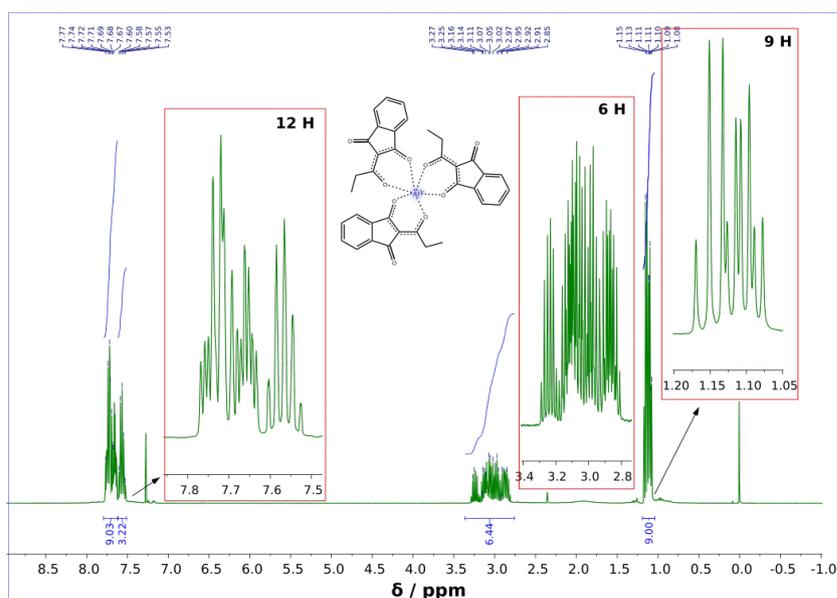


FIGURA 4.14: Espectro de ressonância magnética nuclear de próton do complexo Al(propind)₃ em CDCl₃.

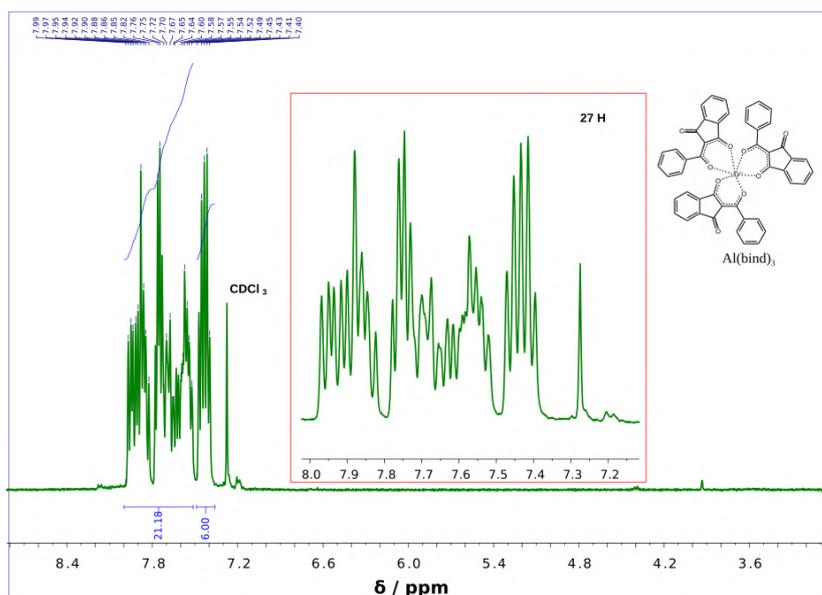


FIGURA 4.15: Espectro de ressonância magnética nuclear de próton do complexo Al(bind)₃ em CDCl₃.

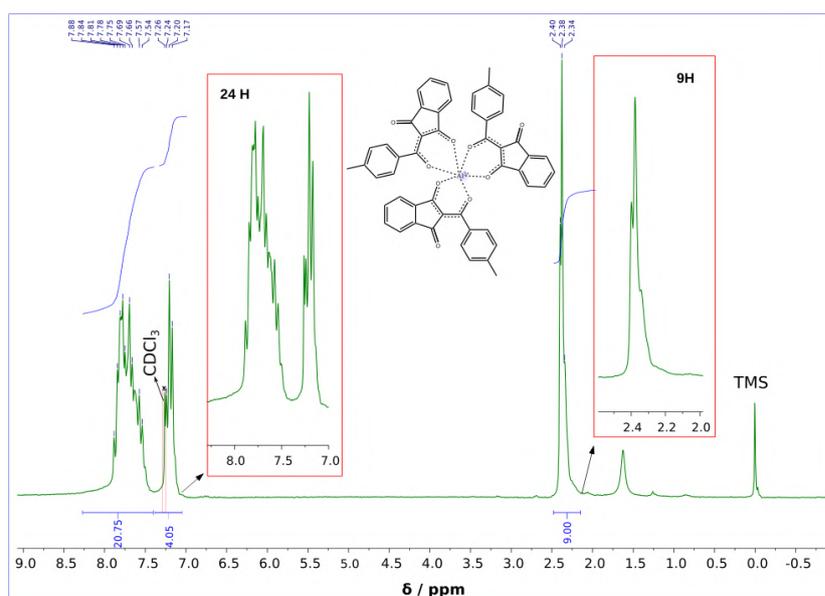


FIGURA 4.16: Espectro de ressonância magnética nuclear de próton do complexo $\text{Al}(\text{mbind})_3$ em CDCl_3 .

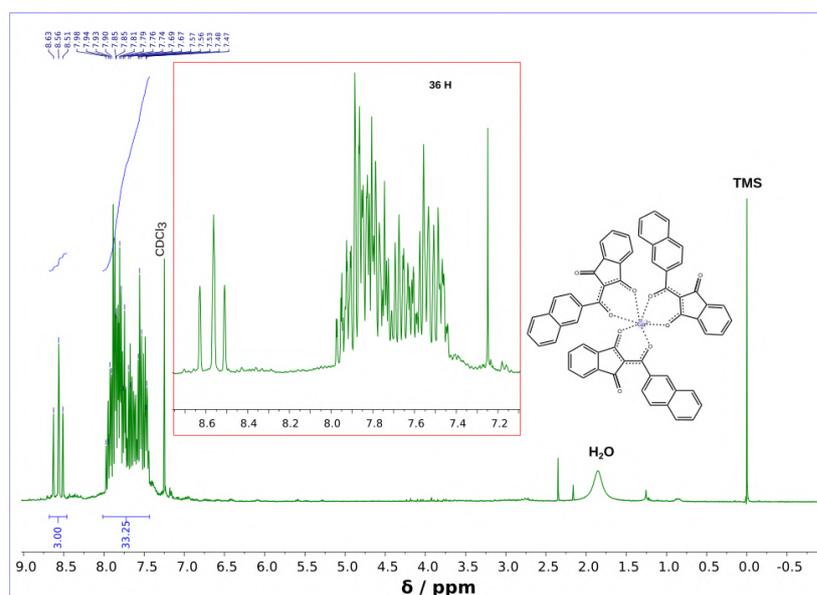


FIGURA 4.17: Espectro de ressonância magnética nuclear de próton do complexo $\text{Al}(\text{nind})_3$ em CDCl_3 .

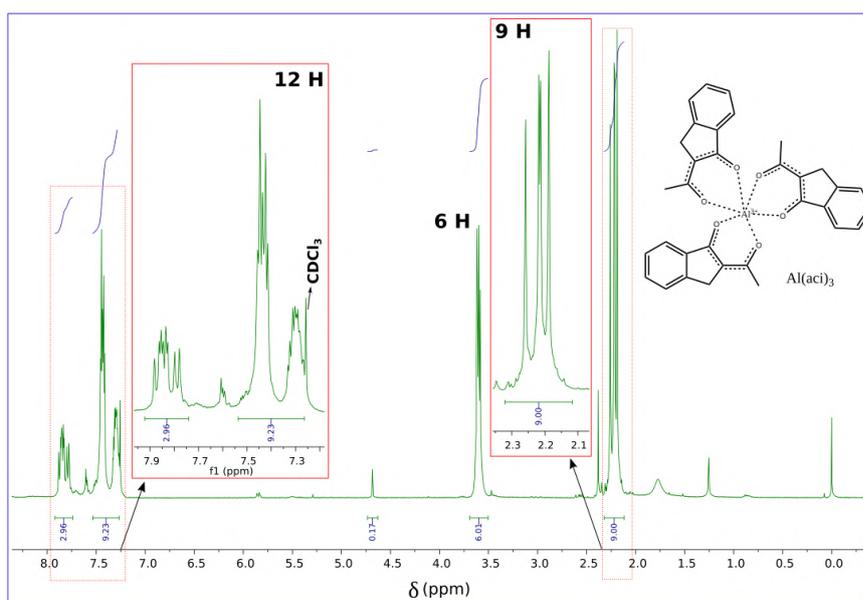


FIGURA 4.18: Espectro de ressonância magnética nuclear de próton do complexo $\text{Al}(\text{acac})_3$ em CDCl_3 .

4.3 Análises Termogravimétrica - TGA

4.3.1 Análise Térmica dos ligantes

As curvas termogravimétricas dos ligantes 2-acil-1,3-indandionas (aind, propind, bind, mbind e nind) e 2-acil-1-indanona (aci, tfi e bzi) foram registrados no intervalo de 30 – 600°C, em atmosfera de nitrogênio (N_2), com fluxo de $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, utilizando uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. Como pode ser observado na [Figura 4.19](#) referente aos ligantes 2-acil-1,3-indandionas, as curvas TGA desses ligantes livres exibem perda de massa em uma única etapa, as quais estão associadas aos processos de sublimação dos mesmos. No entanto, as temperaturas de sublimação são largamente dependentes do grupo substituintes. Quando o grupo substituinte é um grupo alquila, $-\text{CH}_3$ (ligante aind) ou $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ (ligante propind), a temperatura de sublimação é menor que aquela dos ligantes contendo grupo substituintes aromáticos, $-\text{C}_5\text{H}_6$ (ligante bind), $-\text{C}_5\text{H}_6-\text{CH}_3$ (mbind) ou $-\text{C}_{10}\text{H}_7$ (ligante nind). Esse comportamento, provavelmente, reflete a presença de interações intermoleculares do tipo $\pi - \pi$ entre os anéis dos ligantes contendo os substituintes aromáticos.

A [Figura 4.20](#) apresenta as curvas termogravimétricas referentes aos ligantes 2-acil-1-indanona (aci, tfi e bzi). Assim como observado para os ligantes 2-acil-1,3-indandionas, a perda de massa ocorre em uma única etapa, sugerindo também que os ligantes obtidos apresentam alto grau de pureza. A temperatura de sublimação também é dependente do grupo substituinte presente β -dicetona. No entanto, quando comparado com os ligantes 2-acil-1,3-indandionas, pode ser observado que a ausência da carbonila (na posição 3 do anel de 5 membros) não provoca mudanças significativas nas temperaturas em que ocorrem o processo de sublimação. De modo que a sublimação dos ligantes contendo $-\text{CH}_3$ (ligante aci) e $-\text{C}_5\text{H}_6$ (ligante bzi) são próximas daquelas observadas para o ligante aind e bind, respectivamente.

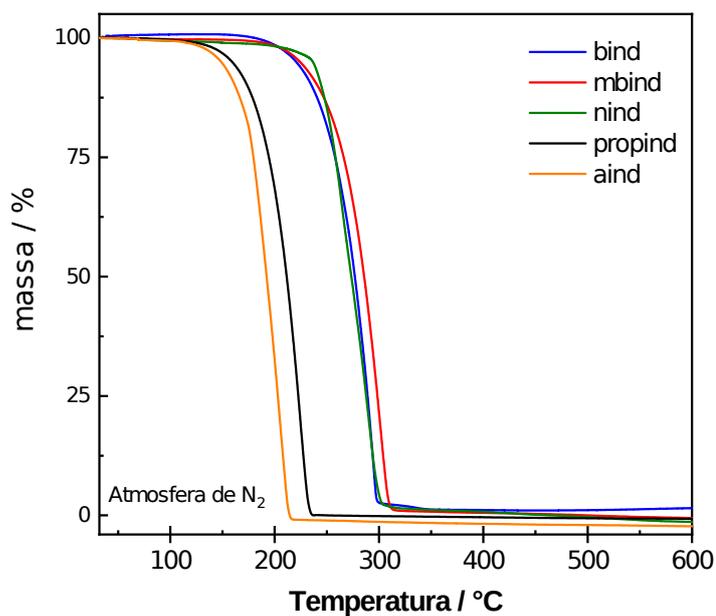


FIGURA 4.19: Curvas termogravimétricas dos ligantes 2-acil-1,3-indandionas (aind, propind, bind, mbind e nafind) registradas no intervalo de 30-600 °C, sob atmosfera de N₂ (50 mL·min⁻¹).

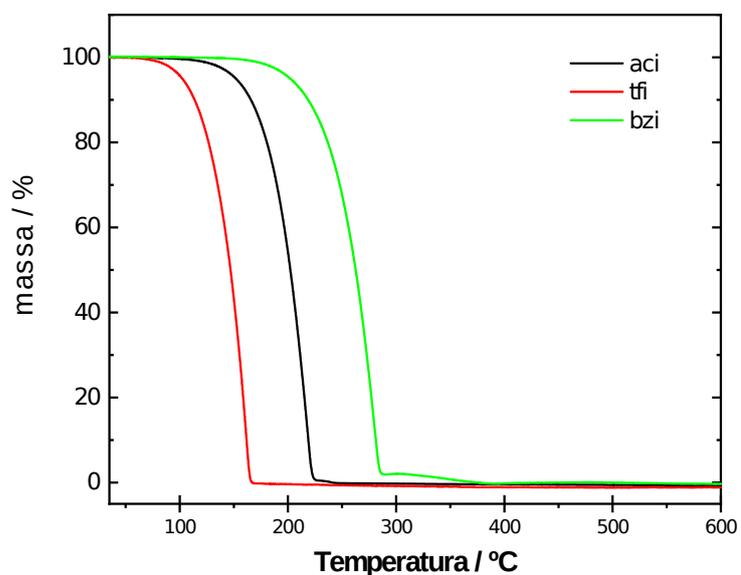


FIGURA 4.20: Curvas termogravimétricas dos ligantes 2-acil-1-indanona (aci, tfi e bzi) registradas no intervalo de 30-600 °C, sob atmosfera de N₂ (50 mL·min⁻¹).

4.3.2 Análise Térmica dos Complexos

As propriedades térmicas dos complexos foram estudadas por Análises Termogravimétricas (TG) e por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC). As medidas de TG foram realizadas em atmosfera de gás nitrogênio (N_2) sob fluxo de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e ar sintético com fluxo de $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. E as medidas de DSC em atmosfera de gás nitrogênio (N_2) sob fluxo de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. De um modo geral, as curvas TG dos complexos de Al^{3+} e Ga^{3+} são caracterizadas por sucessivos eventos de perda de massa, cujos perfis dependem do tipo de atmosfera empregada, conforme pode ser visualizado nas curvas de perda de massa dos compostos $Al(\text{acind})_3H_2O$ (Figura 4.21 e Figura 4.23) e dos compostos de $Ga(\text{acind})_3H_2O$ (Figura A.27 e Figura A.29) que podem ser visto na seção de apêndice. Pode-se também observar que as estabilidades térmicas dos complexos refletem comportamentos similares aqueles apresentados pelos ligantes livres. No entanto, as temperaturas de decomposição dos ligantes nos complexos são maiores que as temperaturas de sublimação ou evaporação dos respectivos ligantes livres. Outro aspecto interessante é que as curvas TG dos complexos registradas sob atmosfera de nitrogênio exibem comportamento distintos quando comparadas com aquelas registradas sob atmosfera de ar sintético.

As curvas TG registradas em atmosfera de nitrogênio exibem vários eventos consecutivos, sem a formação de patamares bem definidos, dificultando a clara atribuição dos processos consecutivos que ocorrem durante o aquecimento. Além disso, observa-se que os complexos não apresentam termodecomposição completa até a temperatura de $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Todas as medidas de TG realizadas em atmosfera de nitrogênio mostram que as perdas de massa mais efetivas são observadas principalmente no intervalo entre 300 e $650 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 4.24 e Figura A.27).

O primeiro processo é relativo à perda de água na região entre 30 e $200 \text{ }^\circ\text{C}$, corroborando com os dados de espectroscopia na região do infravermelho. É interessante notar também que os complexos $Al(\text{bind})_3H_2O$ e $Ga(\text{bind})_3H_2O$ apresentam perdas de massa mais acentuadas na segunda etapa de decomposição, correspondendo a mais de 80% das massas iniciais. Esse resultado sugere que os complexos com o ligante bind podem sofrer processos de evaporação em temperatura muito próximas às suas temperaturas de decomposição. Por outro lado, as curvas TG dos outros complexos apresentam a segunda etapa correspondendo somente à 50% das massas iniciais.

As curvas de DSC dos compostos de $Al(\text{III})$ e $Ga(\text{III})$ contendo os ligantes indandiona-

tos são mostradas na [Figura 4.22](#) e [Figura A.28](#), respectivamente. As curvas dos compostos Al(III) mostram picos endotérmicos a 292, 309, 268 e 295 °C associado ao ponto de fusão dos sistemas anidros Al(aind)₃, Al(propind)₃, Al(bind)₃ e Al(mbind)₃, respectivamente. Já o complexo Al(nind)₃ não apresenta ponto de fusão. Assim como evidenciado nas medidas de TG, os complexos contendo ligantes com substituintes aromáticos apresentam maior estabilidade térmica, apresentando sinal exotérmico acima de 375 °C atribuído à decomposição térmica. Já os picos exotérmicos que surgem entre 160 - 240 °C é devido à cristalização. Os compostos de Ga(III) apresentam comportamento bastante semelhante ([Figura A.28](#)).

As curvas TG registradas sob atmosfera de ar sintético mostram que os processos referentes à desidratação e decomposição dos complexos ocorrem em temperaturas similares àquelas observadas sob atmosfera de nitrogênio. No entanto, as curvas em Ar sintético mostram eventos térmicos mais bem definidos. A principal diferença entre as curvas registradas nas duas atmosferas é a presença de um patamar estável acima de 600 °C nas curvas obtidas em ar sintético, evidenciando que a termodecomposição dos complexos foi completa nessas condições, resultando nos óxidos Al₂O₃ e Ga₂O₃.

Entretanto, o produto das decomposições dos complexos apresentam pequenos desvios nas massas dos resíduos experimentais quando comparados com os valores teóricos [Tabela 4.7](#). Considerando que os dados das análises de CHN, RMN, IV e DSC demonstraram o alto grau na pureza dos complexos sintetizados, os desvios observados podem ser associados ao processo de evaporação térmica dos complexos cujas temperaturas são próximas à decomposição dos mesmos. Essa hipótese está concordante com o comportamento observadas nas curvas de TG/DSC. O maior desvio é apresentado para o sistema Al(bind)₃. De acordo com a curva termogravimétrica na [Figura 4.21](#), após a etapa de desidratação esse complexo (anidro) apresenta perda de massa a partir de 270 °C, logo após a fusão (268 °C). Por outro lado, de acordo com a curva DSC ([Figura 4.22](#)) o evento associado a decomposição é registrado a partir de 375 °C, mostrando que a perda de massa que ocorre antes dessa temperatura está associada ao processo de evaporação.

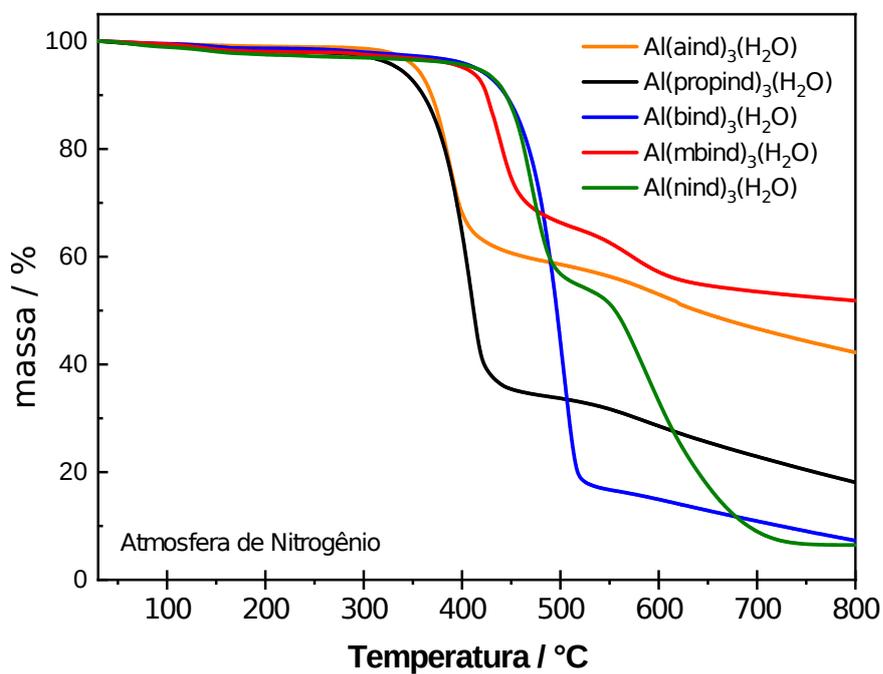


FIGURA 4.21: Curvas termogravimétricas dos complexos $\text{Al}(\text{acind})_3$ registradas no intervalo de 30-800 °C, sob atmosfera de N_2 ($50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$).

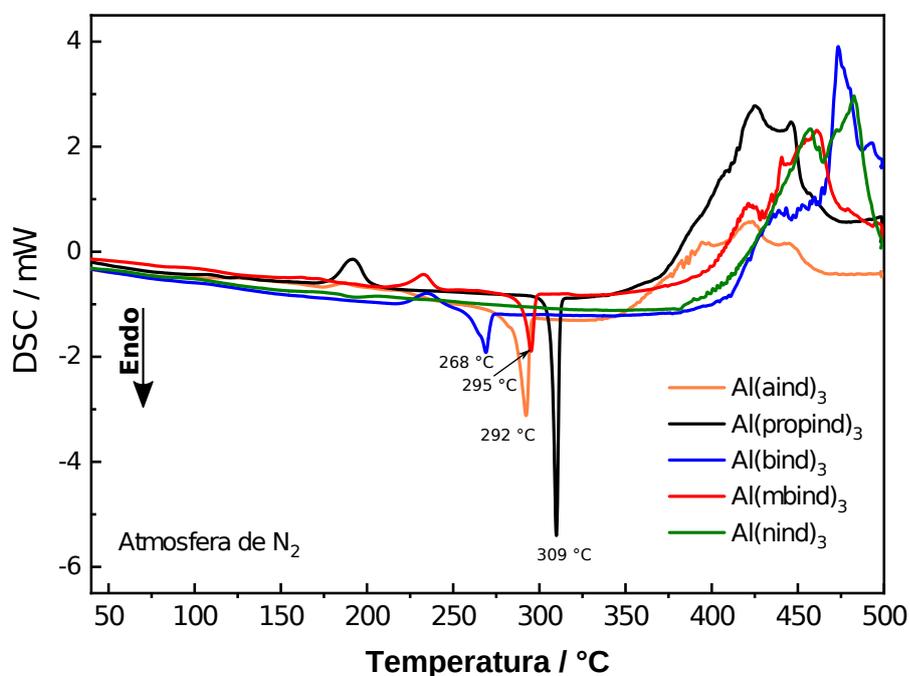


FIGURA 4.22: Curvas DSC dos complexos $\text{Al}(\text{acind})_3$ registradas no intervalo de 30-500 °C, sob atmosfera de N_2 ($50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$).

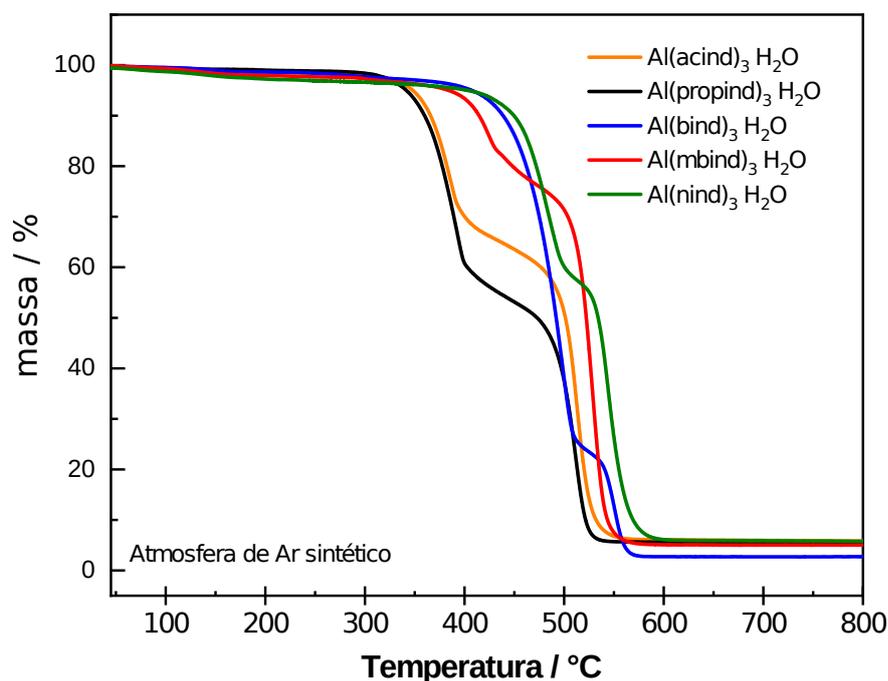


FIGURA 4.23: Curvas termogravimétricas dos complexos $\text{Al}(\text{acind})_3$ registradas no intervalo de 30-800 °C, sob atmosfera de Ar sintético ($100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$).

As curvas de TG dos complexos de Al(III) (Figura 4.24 e Figura 4.26) e Ga(III) (Figura A.30 e Figura A.32), sugerem que todos os complexos contendo a classe de ligantes 2-acil-1,3-indanona são anidros, não apresentando perda de massa referente a saída de moléculas de água. Os complexos contendo os ligantes aci e tfi são estáveis termicamente até 270 °C, já os complexos $\text{Al}(\text{bzi})_3$ e $\text{Ga}(\text{bzi})_3$ apresentam estabilidade térmica em maiores temperaturas, e começam a perder massa a partir de 300 °C. Quando sob fluxo de Ar sintético todos os complexos apresentam dois eventos de perda de massa que são observados a partir de 270 °C e se estendem até 600 °C. Esses eventos estão associados a oxidação dos ligantes orgânicos, e consequentemente decomposição dos complexos até a formação dos óxidos Al_2O_3 e Ga_2O_3 . A Tabela 4.7 apresenta os resíduos remanescentes dessas análises. As curvas obtidas sob fluxo de nitrogênio mostram que as temperaturas e o perfil de perda de massa do primeiro evento são similares aquelas obtidas sob ar sintético. Mostrando que e após a primeira etapa de decomposição os compostos apresentam perda de massa mais lenta com aumento da temperatura, em que os complexos $\text{Al}(\text{aci})_3$, $\text{Al}(\text{bzi})_3$, $\text{Ga}(\text{aci})_3$ e $\text{Ga}(\text{bzi})_3$ não apresentam decomposição completa até 800°C .

As análises de DSC dos compostos de íons Al^{3+} e Ga^{3+} contendo os ligantes indanonatos são mostradas na [Figura 4.25](#) e [Figura A.31](#), respectivamente. Como pode ser observado as curvas dos compostos para os diferentes íons apresentam comportamento semelhante e são caracterizados por processos endotérmico e exotérmico. Para os compostos de Al(III) as curvas mostram um pico endotérmico na faixa de 298 à 344 °C que caracterizam os pontos de fusão para cada complexo, Al(tfi)_3 (297 °C), Al(aci)_3 (298 °C) e Al(bzi)_3 (344 °C). Vale salientar que segundo pico endotérmico apresentado pelos complexos Al(tfi)_3 , Al(aci)_3 e Ga(aci)_3 pode ser associado a processos de evaporação. Já o evento exotérmico apresentado pelas curvas está associado a decomposição dos complexos. Em que o sistema Al(tfi)_3 decompõem-se logo após o ponto de fusão, através de um processo rápido. Enquanto os complexos Al(aci)_3 e Al(bzi)_3 apresentam maior estabilidade, decompondo-se acima a 340 °C.

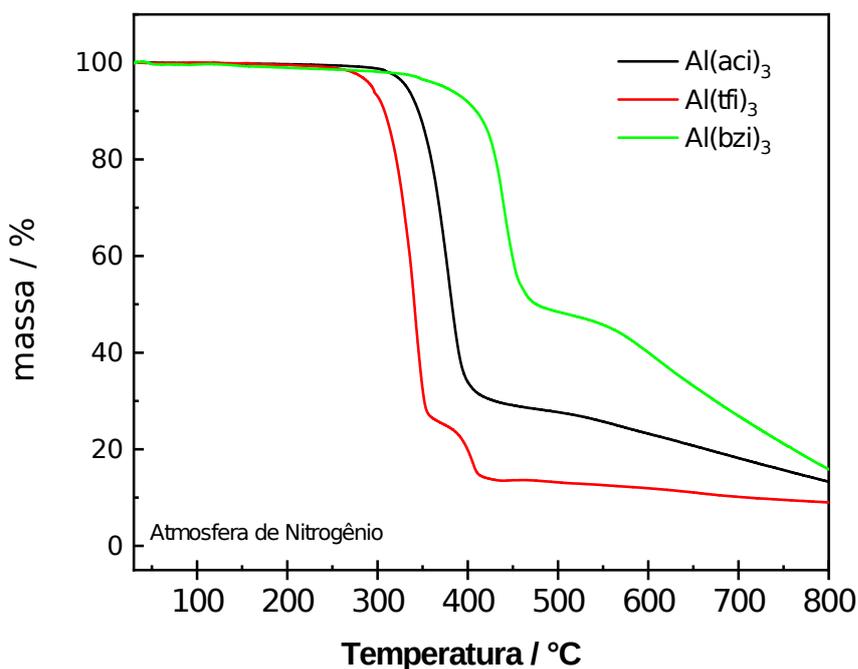


FIGURA 4.24: Curvas termogravimétricas dos complexos Al(ind)_3 registradas no intervalo de 30-800 °C, sob atmosfera de N_2 ($50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$).

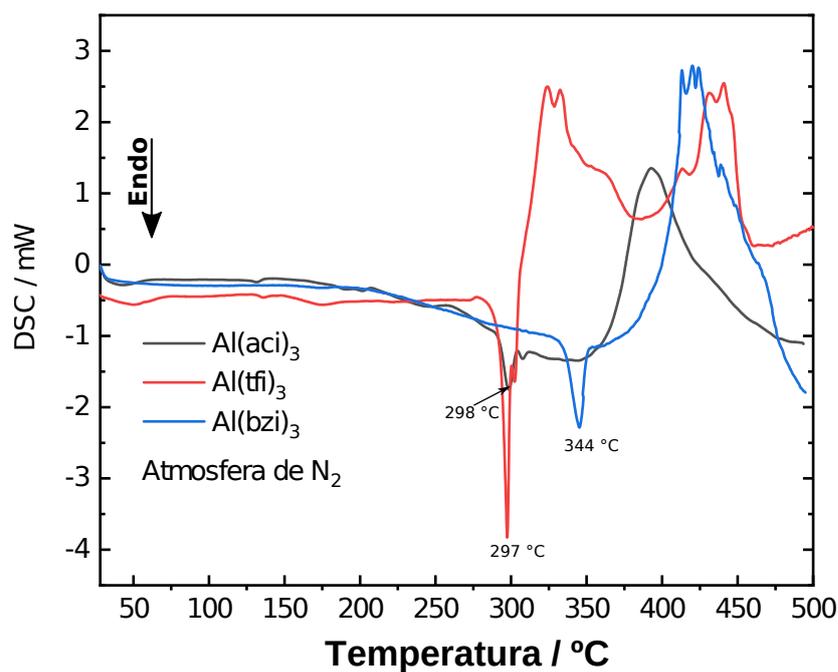


FIGURA 4.25: Curvas DSC dos complexos Al(ind)₃ registradas no intervalo de 30-500 °C, sob atmosfera de N₂ (50 mL·min⁻¹).

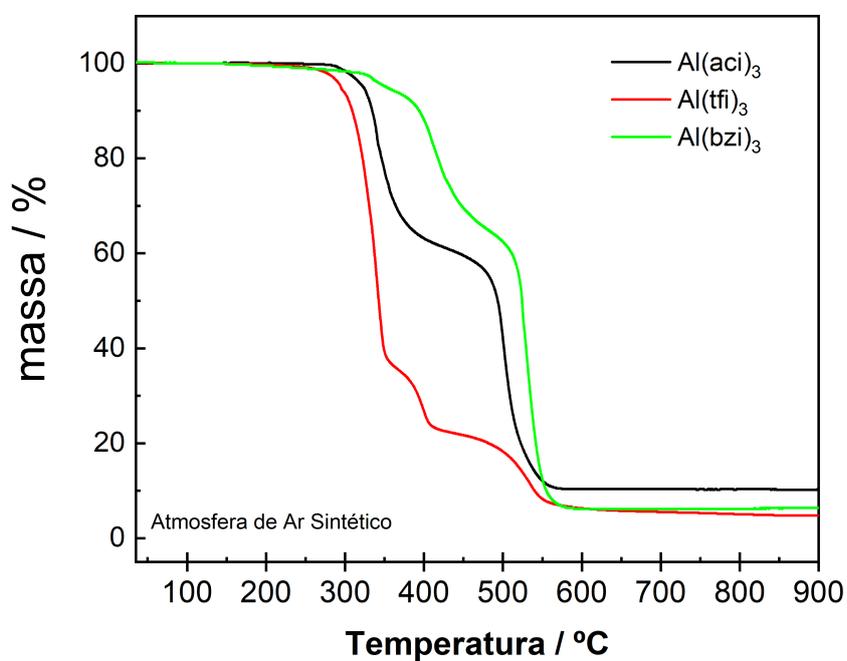


FIGURA 4.26: Curvas termogravimétricas dos complexos Al(ind)₃ registradas no intervalo de 30-800 °C, sob atmosfera de Ar sintético (100 mL·min⁻¹).

TABELA 4.7: Intervalos de temperatura e perdas de massa obtidas nas análises termogravimétricas dos complexos de Al(III) e Ga(III).

Composto	T_1-T_2	Teo.(Exp.)	T_3-T_4	Δm	$R_{Teo.}(R_{exp.})$
	°C	m%	°C	m%	m%
Al(aind) ₃ · H ₂ O	50-170	2,7 (1,8)	220-650	92,4	7,7 (5,8)
Al(propind) ₃ · H ₂ O	50-170	2,1 (1,1)	220-650	93,3	7,2 (5,6)
Al(bind) ₃ · H ₂ O	50-170	2,6 (1,4)	220-650	95,8	6,0 (2,7)
Al(mbind) · H ₂ O	50-170	2,0 (2,4)	220-650	92,7	5,7 (4,9)
Al(nind) ₃ · H ₂ O	50-170	1,8 (3,0)	220-650	91,2	5,2 (5,8)
Ga(aind) ₃ · H ₂ O	50-170	2,3 (1,4)	220-650	83,0	11,0 (15,4)
Ga(propind) ₃ · H ₂ O	50-170	2,2 (0,9)	220-650	86,4	11,3 (12,6)
Ga(bind) ₃ · H ₂ O	50-170	1,8 (1,7)	220-650	87,9	9,6 (10,6)
Ga(mbind) ₃ · H ₂ O	50-170	1,7 (2,1)	220-650	86,2	9,2 (11,1)
Ga(nind) ₃ · H ₂ O	50-170	1,6 (2,6)	220-650	86,3	8,3 (10,6)
Al(aci) ₃	50-170	-	220-650	90,7	9,3 (10,1)
Al(tfi) ₃	50-170	-	220-650	93,9	7,2 (6,1)
Al(bzi) ₃	50-170	-	220-650	93,6	6,9 (6,4)
Ga(aci) ₃	50-170	-	220-650	84,4	15,8 (15,6)
Ga(tfi) ₃	50-170	-	220-650	92,3	12,4 (7,7)
Ga(bzi) ₃	50-170	-	220-650	90,1	12,0 (9,9)

* Análise térmica realizada em atmosfera de ar sintético com fluxo de 100 mL · min⁻¹

4.4 Propriedades Ópticas

4.4.1 Absorção UV-Vis dos ligantes indandionas e indanonas

Os espectros de absorção UV-vis dos ligantes em solução de acetonitrila (10^{-5} mol·L⁻¹) foram registrados no intervalo espectral de 200-600 nm e estão apresentados na [Figura 4.27](#) e [Figura 4.28](#). Os espectros UV-vis dos ligantes 2-acil-1,3-indandionas contendo substituintes alifáticos (aind e propind) são caracterizados por duas bandas largas de absorção com intensidade máxima centrada a 235 e 285 nm, e um banda de baixa intensidade em 300 nm, este conjunto de bandas podem ser atribuídas às transições $S_0 \rightarrow S_n$ (onde $n = 1$ e 2), esta transição apresenta forte caráter $\pi \rightarrow \pi^*$. Nos espectros dos ligantes contendo substituintes aromáticos (bind, mmbind e nind), é observada uma banda de absorção larga de alta intensidade em torno de 340 nm, associada a uma transição adicional $\pi \rightarrow \pi^*$ devido a presença de substituintes com alta conjugação, evidenciando o efeito de ressonância dominante exercido pela presença de anéis aromáticos na posição 2 da 1,3-indandiona. Para o espectro de absorção dos ligantes 2-acil-1-indanonas (aci, tfi e bzi), os espectros são caracterizados por três largas bandas de absorção centradas em 293, 316 e 347 nm. O perfil desses ligantes é significativamente diferente quando comparados, com o espectro de absorção da 1-indanona, evidenciando que a presença de grupos substituintes ligados a posição dois altera a estrutura de níveis de energia da molécula.

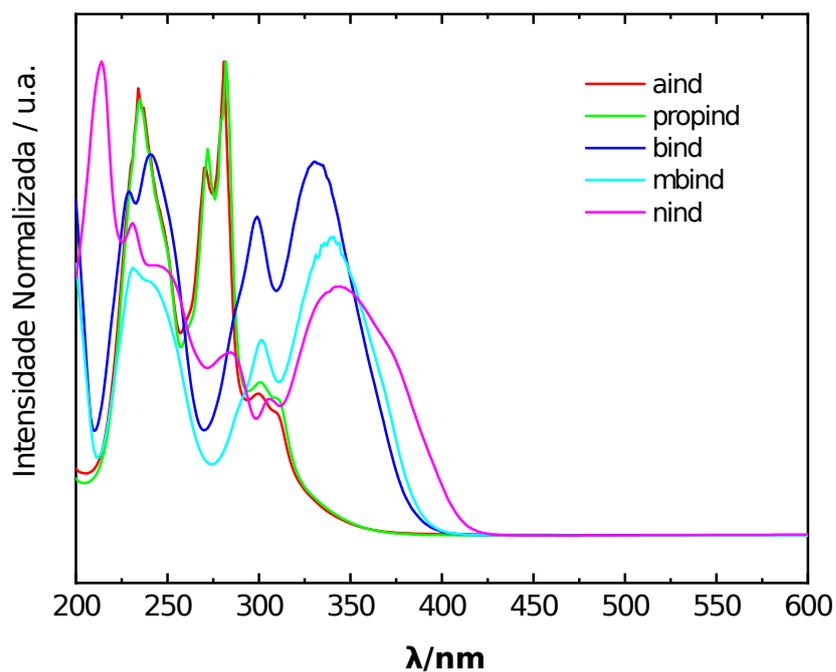


FIGURA 4.27: Espectros de absorção UV-Vis dos ligantes 2-acil-1,3-indandionas (aind, propind, bind, mbind e nind) registrados em solução de acetonitrila (10^{-5} mol·L $^{-1}$).

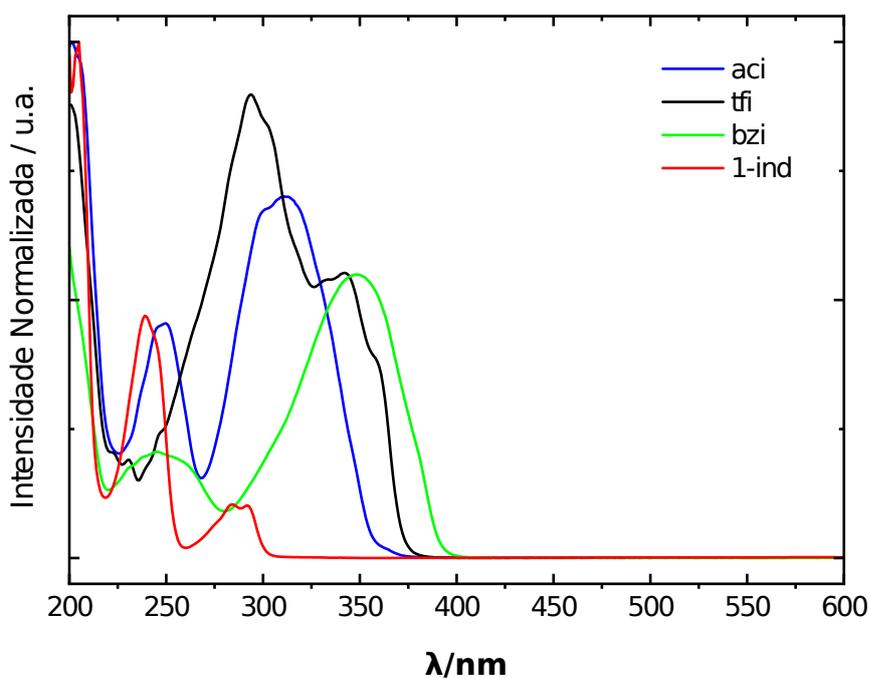


FIGURA 4.28: Espectros de absorção UV-Vis dos ligantes 2-acil-1-indanonas (aci, tfi e bzi) registrados em solução de acetonitrila (10^{-5} mol·L $^{-1}$).

4.4.2 Absorção UV-Vis dos Complexos de Al(III) e Ga(III)

As figuras a seguir (Figura 4.29-Figura 4.31), mostram os espectros de absorção UV-vis dos complexos contendo os íons Al^{3+} com os ligantes 2-acil-1,3-indandionas e 2-acil-1-indanonas, registrados na faixa de 200-600 nm em solução de acetonitrila ($10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Como pode ser observado, os espectros de absorção dos complexos exibem um perfil bastante similar aqueles observados para os ligantes livres, apresentando pequenos deslocamentos espectrais. Os compostos contendo íons Ga^{3+} apresentam perfil espectral bastante semelhante ao observado nos compostos de Al^{3+} (Figura A.33-Figura A.34).

A Figura 4.31 mostra o espectro de absorção dos filmes, em que os complexos $\text{Al}(\text{aind})_3$, $\text{Al}(\text{propind})_3$, $\text{Al}(\text{bind})_3$ e $\text{Al}(\text{mbind})_3$ que foram depositados termicamente sobre substratos de quartzo. Podemos observa que os espectros UV-vis dos filmes apresentam um perfil similar quando comparados com aqueles coletados em solução. Isso mostra que assim como já observado pelos espectros FTIR (Figura 4.2), os complexos sintetizados são estáveis quando submetidos as condições de termo evaporação, preservando as características estruturais dos compostos.

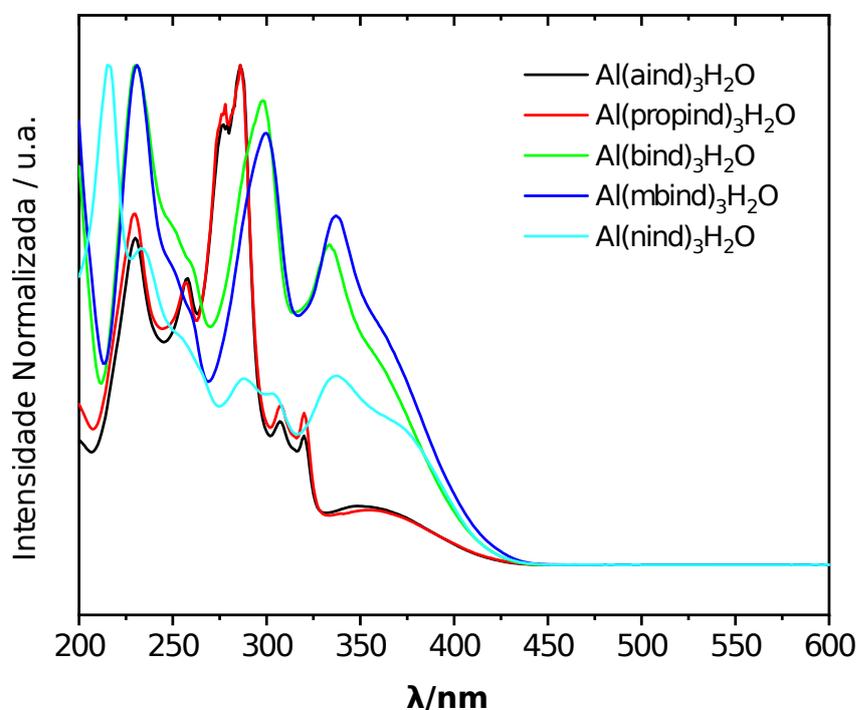


FIGURA 4.29: Espectros de absorção UV-Vis dos complexos $\text{Al}(\text{acind})_3$, em que acind = aind, propind, bind, mbind e nind, registrados em solução de acetonitrila ($10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

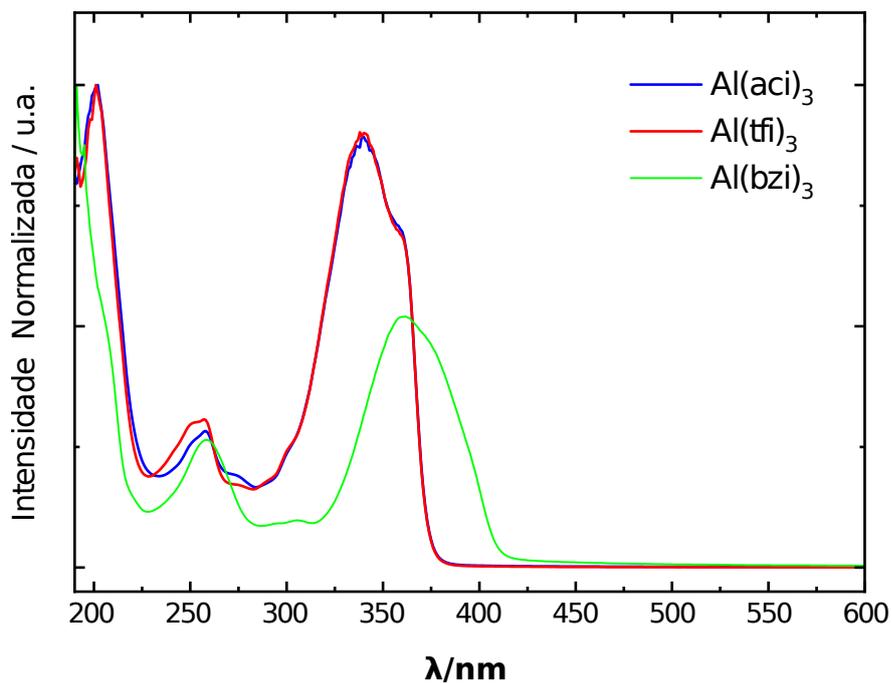


FIGURA 4.30: Espectros de absorção UV-Vis dos complexos $\text{Al}(\text{ind})_3$, em que ind = aci, tfi e bzi, registrados em solução de acetonitrila ($10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

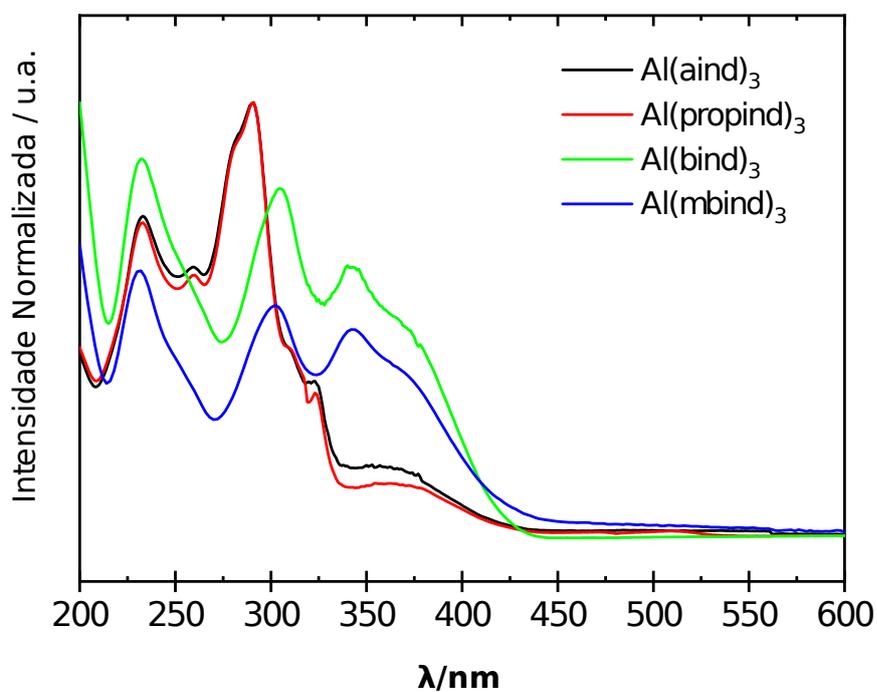


FIGURA 4.31: Espectros de absorção UV-Vis dos complexos $\text{Al}(\text{aind})_3$, $\text{Al}(\text{propind})_3$, $\text{Al}(\text{bind})_3$ e $\text{Al}(\text{mbind})_3$ na forma de filmes finos depositados sobre substrato de quartzo.

4.5 Espectroscopia de Fotoluminescência

4.5.1 Fotoluminescência dos Complexos de Al(III) e Ga(III) com ligantes 2-acil-1,3-indandionato e 2-acil-1-indanonato

O estudo das propriedades fotoluminescentes dos compostos tris-(2-acil-1,3-indandionato) de Alumínio e Gálio foram realizados com base nos espectros de emissão registrados nas temperaturas ambiente (300 K) e de nitrogênio líquido (77 K) na faixa espectral de 400 a 700 nm, com excitação em 350 nm ($S_0 \rightarrow S_1$).

As figuras [Figura 4.32](#) e [Figura A.35](#) (apêndice) exibem os espectros de emissão registrados em temperatura nitrogênio líquido (77 K) dos complexos indandionatos no estado sólido (pó) dos íons Al^{3+} e Ga^{3+} , respectivamente. De um modo geral, esses espectros de emissão são caracterizados por uma banda larga no intervalo espectral de 420 a 650 nm centrada em aproximadamente 500 nm, exibindo emissão na cor verde quando excitados por radiação ultravioleta. É importante destacar que a posição desta banda é quase insensível às alterações do grupo acila substituinte, evidenciando que esta banda pode ser atribuída à transição ($S_1 \rightarrow S_0$) de natureza $\pi \rightarrow \pi^*$ do ligante orgânico centrado no grupo 1,3-indandiona.

Pode-se também observar que os perfis dos espectros de emissão dos complexos dos íons Al^{3+} e Ga^{3+} são muito semelhantes àqueles do complexo 8-hidroxiquinolinato de Alumínio, Alq_3 , o qual é considerado um dos materiais mais eficientes como transportador de elétrons em OLEDs.^[229] Além disso, a estrutura planar dos ligantes acil-indandionato podem contribuir para interações do tipo $\pi \rightarrow \pi$ semelhantes àquelas que ocorre no complexo Alq_3 . Estes dados sugerem que os complexos dos íons Al^{3+} e Ga^{3+} com tais ligantes apresentam grandes potenciais para atuarem em (OLEDs), tanto como camada transportadora de elétrons, devido as propriedades do centro metálico, quanto como camada emissora, devido às propriedades do ligante orgânico na região do verde.

Os espectros de fotoluminescência dos complexos de Al^{3+} -indandionato depositados como filmes finos, exibem perfis espectrais semelhantes aos dos seus respectivos complexos na forma de pó, reforçando que os complexos, empregados na preparação dos filmes não sofrem decomposição durante a evaporação térmica. A [Figura 4.33](#) exhibe a emissão

dos complexos de Al^{3+} -indandionato no estado sólido nas formas do pó e dos filmes finos depositados em substrato de quartzo. Os espectros de emissão foram registrados no intervalo de 400 a 700 nm, com excitação em 350 nm a temperatura ambiente (300 K). Ao comparar a emissão do filme depositado termicamente com dos complexos na forma do pó, observamos que apresentam semelhantes perfis espectrais reforçando que todos os complexos permanecem estáveis durante o processo de evaporação térmica, não ocorrendo degradação dos ligantes orgânicos coordenados ao centro metálico, os quais são responsáveis pela emissão de fluorescência desses compostos de coordenação.

A fotoluminescência dos complexos tris-(2-acil-1-indanonato) de íons Al^{3+} e Ga^{3+} foram registrados a temperatura ambiente (300 K) e na temperatura de N_2 líquido (77 K). Os espectros de emissão na [Figura 4.34](#) e [Figura A.36](#) (apêndice) foram coletados no faixa de 400 a 700 nm com excitação em 350 nm. Nesse espectro pode-se observar uma banda larga de emissão no intervalo de 420-650 nm, com intensidades máximas localizadas entre 460-490 nm, que abrange cores de emissão entre azul e verde, essa transição pode ser associada a fluorescência ($S_1 \rightarrow S_0$) dos ligantes coordenados ao centro metálico. Adicionalmente, nos espectros de emissão registrados a 77 K, observa-se uma banda de emissão um pouco mais fina quando comparadas aos espectros registrados a temperatura ambiente, esse comportamento pode estar associado a supressão de acoplamentos vibrônicos com a diminuição da temperatura.

A [Figura 4.35](#) exhibe os espectros de emissão do complexos $\text{Al}(\text{bzi})_3$ no estado sólido nas formas do pó e dos filmes finos depositados em substrato de quartzo. Os espectros de emissão foram registrados no intervalo de 400 a 700 nm, com excitação em 350 nm a temperatura ambiente (300 K). Ao comparar a emissão do filme depositado termicamente com o complexos na forma do pó, observamos um pequeno deslocamento no máximo de emissão de 460 para 500 nm. Esse comportamento pode estar associado ao empacotamento entre as moléculas, favorecido por interações do tipo π - π , devido a presença do grupo fenil no ligante orgânico.

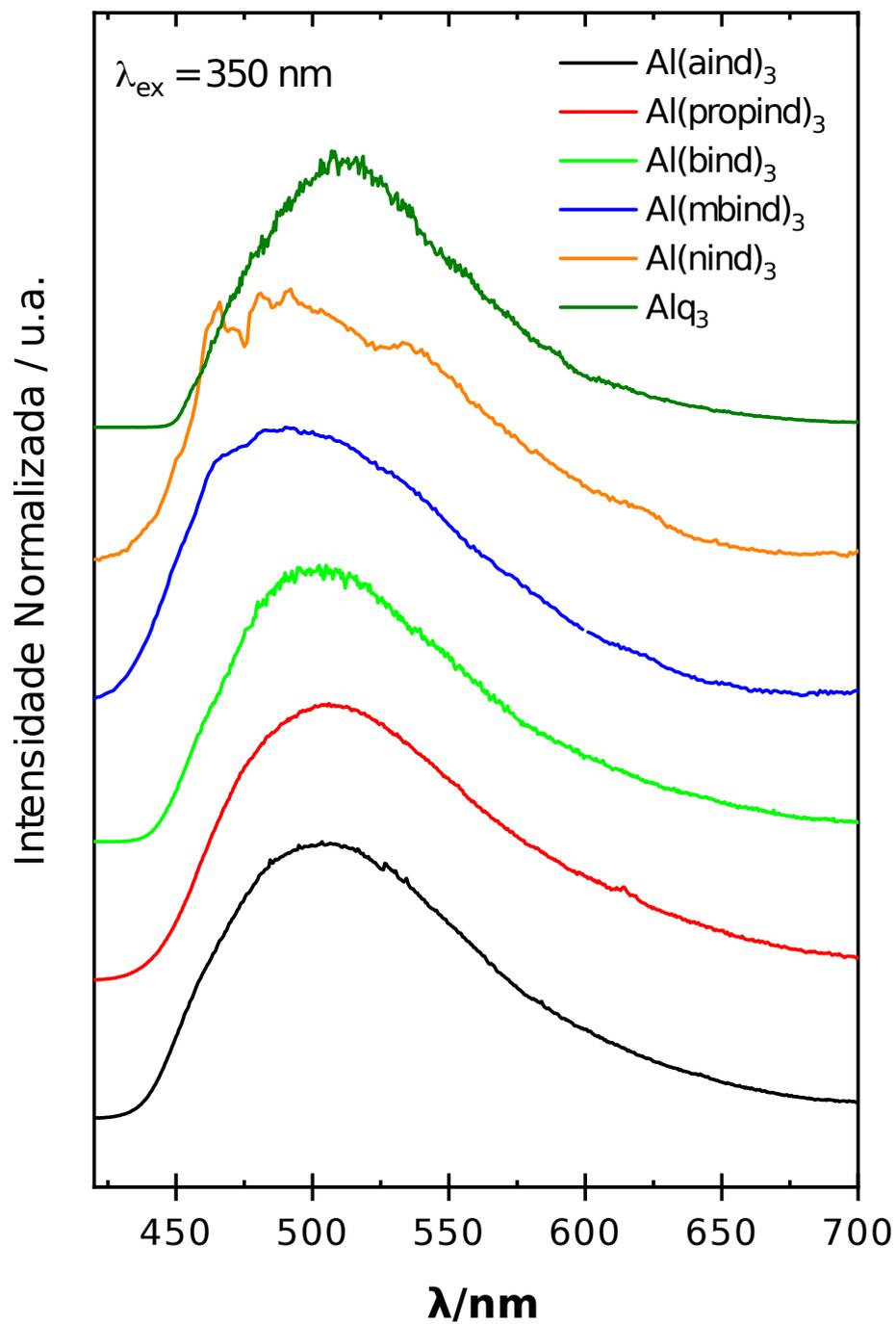


FIGURA 4.32: Espectros de fotoluminescência dos complexos de Al^{3+} -indandionato no estado sólido, com excitação monitorada em 350 nm, registrados em temperatura de 77 K. Os espectros são comparados com aquele do complexo de Alq_3 .

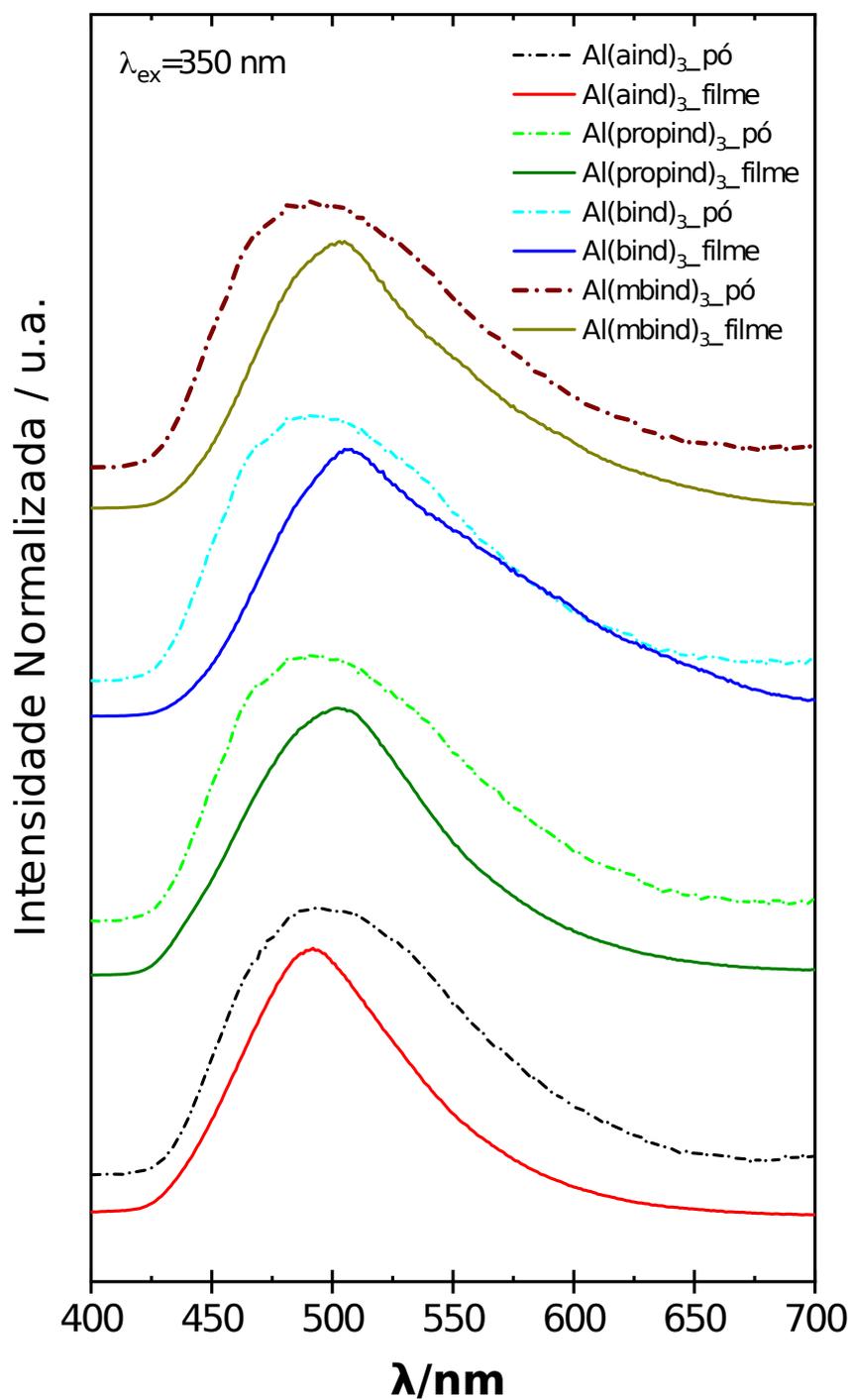


FIGURA 4.33: Espectros de fotoluminescência dos complexos Al(aind)_3 , Al(propind)_3 , Al(bind)_3 e Al(mbind)_3 na forma de pó (linha tracejada) e do filme fino (linha sólida), medidos no estado estacionário em temperatura de 300 K, com excitação monitorada em 350 nm.

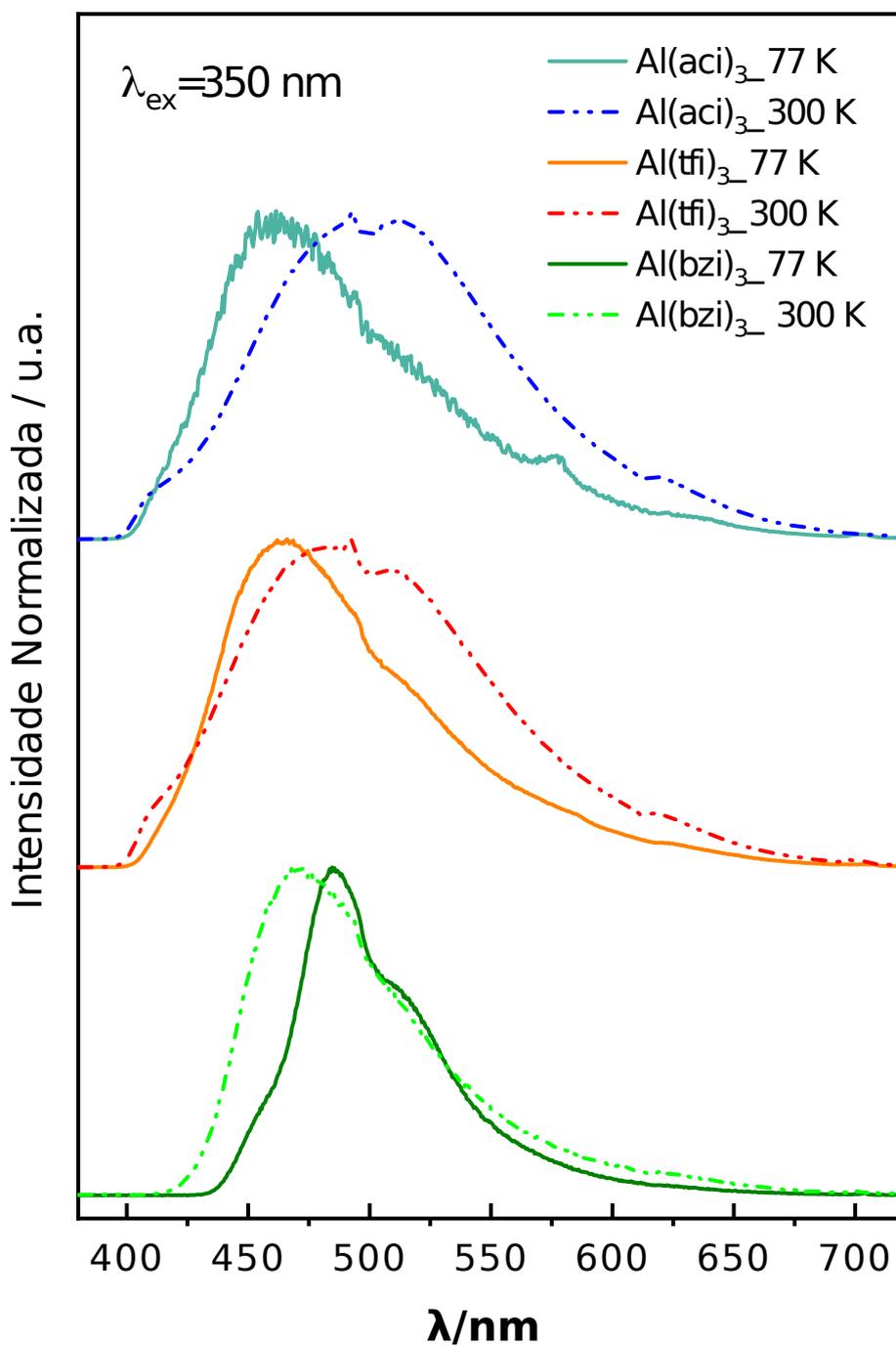


FIGURA 4.34: Espectros de fotoluminescência dos complexos Al(ind)₃ na forma de pó a temperatura ambiente 300 K e temperatura de nitrogênio líquido 77 K, medidos no estado estacionário, com excitação monitorada em 350 nm.

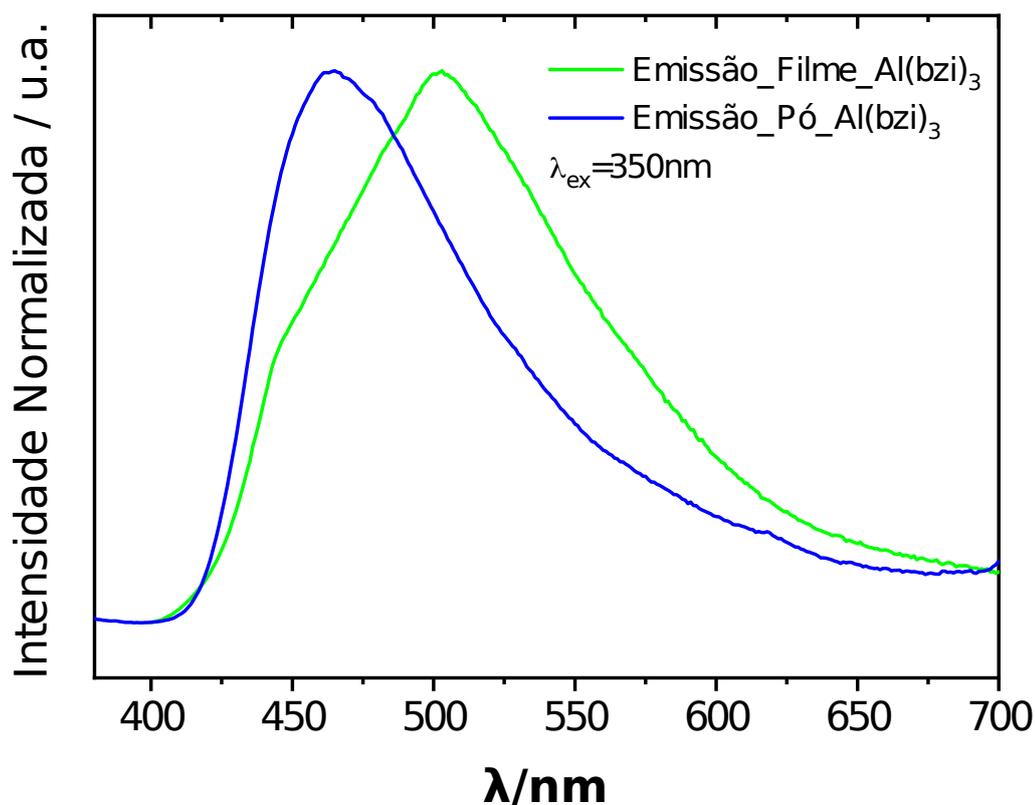


FIGURA 4.35: Espectros de fotoluminescência dos complexos $\text{Al}(\text{bzi})_3$ na forma de pó (linha tracejada) e do filme fino (linha sólida), medidos no estado estacionário a 300 K, com excitação em 350 nm.

4.5.2 Espectroscopia de Fotoluminescência Resolvida no Tempo

É importante ressaltar que os espectros de emissão dos complexos Al^{3+} -indandionato no estado sólido também exibem um "ombro" de baixa energia em torno de 600 nm, indicando que há processos adicionais de decaimento a partir dos estados excitados. Com base nesses dados, os espectros de emissão resolvidos no tempo dos complexos foram registrados para identificar a natureza dessa emissão.

Os espectros de emissão resolvidos no tempo foram realizados a temperatura de 77 K, com excitação monitorada em 350 nm utilizando uma lâmpada pulsada, em que o tempo entre a excitação e a detecção (tempo de atraso), foi variado de 0 a 10 ms. Os espectros registrados em estado estacionário (0 ms) todos os compostos apresentam emissão com intensidade máxima aproximadamente 500 nm, que é associada a fluorescência dos complexos. À medida que o tempo de retardo se aproxima de 10 ms, a banda larga

associada a fluorescência ($S_1 \rightarrow S_0$), com máxima intensidade de emissão em 500 nm (Figura 4.36-Figura 4.41) diminui sua intensidade abruptamente. Por outro lado, a banda na região de menor energia (maior comprimento de onda) atribuída à transição $T_1 \rightarrow S_0$ dos ligantes nos complexos permanece praticamente inalterada com tempos de atraso acima de 0,5 ms. É importante destacar que a fluorescência é um fenômeno que envolve estados de mesma multiplicidade, a transição é permitida por spin. Assim, é esperado um tempo de vida do estado excitado mais curto. Já a fosforescência envolve estados de multiplicidades diferentes (as transições são proibidas por spin) e, conseqüentemente, o estado excitado possui tempo de vida mais longo.

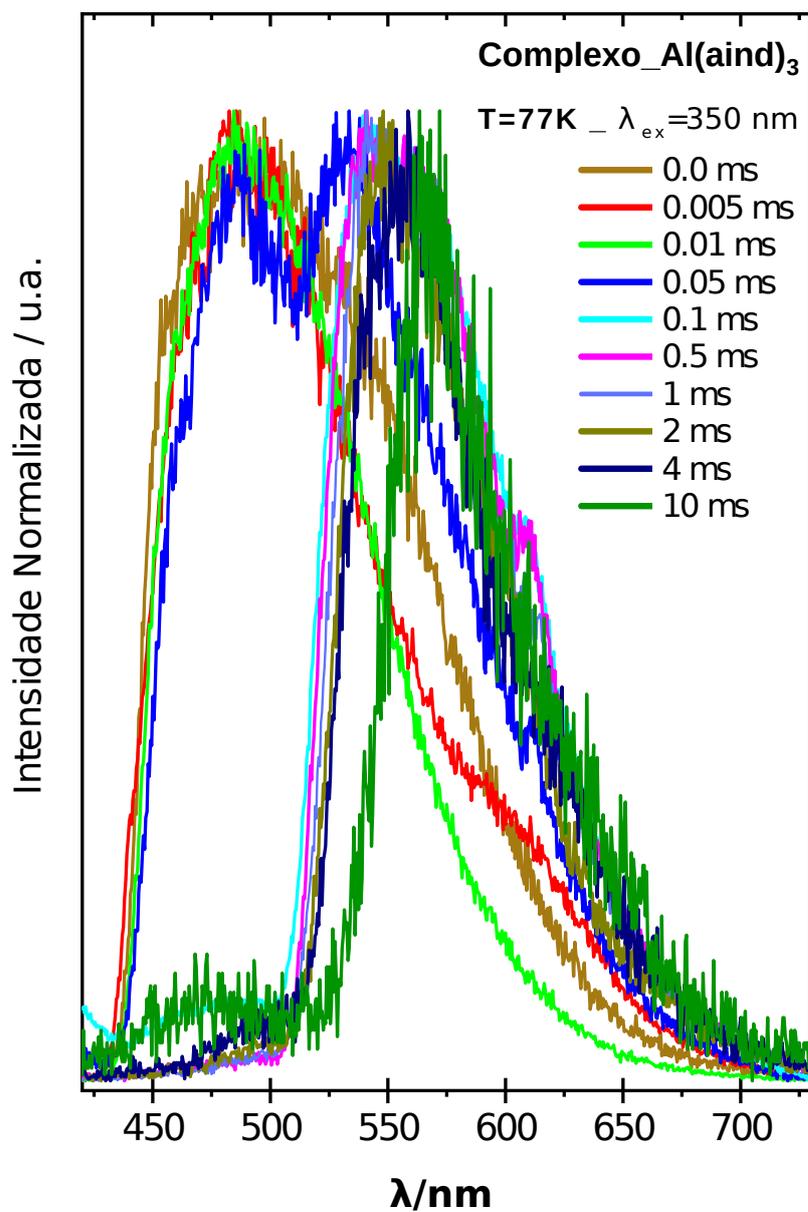


FIGURA 4.36: Espectros de emissão resolvido no tempo dos complexos $\text{Al}(\text{aind})_3(\text{H}_2\text{O})$, na forma de pó registrados em temperatura de 77 K, com excitação em 350 nm, e tempo de atraso variado de 0-10 ms

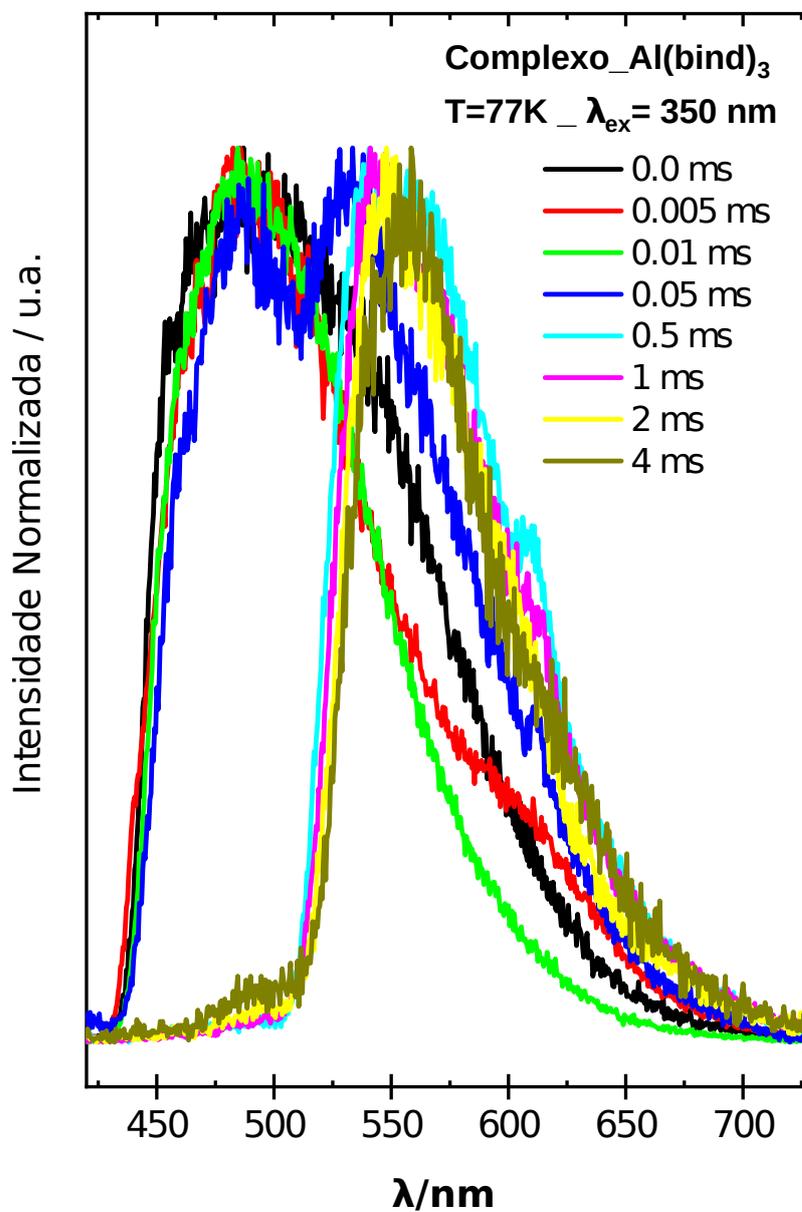


FIGURA 4.37: Espectros de emissão resolvido no tempo dos complexos $\text{Al}(\text{bind})_3(\text{H}_2\text{O})$ na forma de pó registrados em temperatura de 77 K, com excitação em 350 nm, e tempo de atraso variado de 0-4 ms

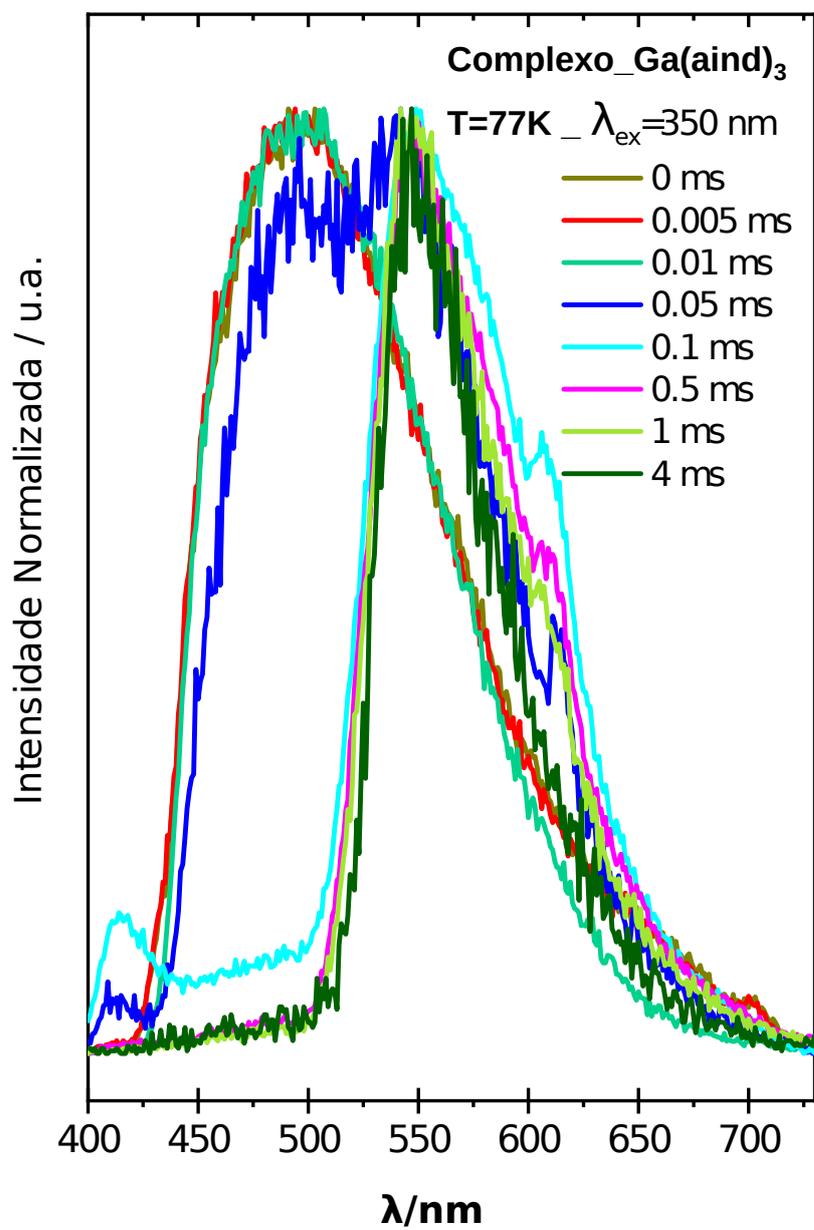


FIGURA 4.38: Espectros de emissão resolvido no tempo dos complexos Ga(aind)₃(H₂O), na forma de pó registrados em temperatura de 77 K, com excitação em 350 nm, e tempo de atraso variado de 0-10 ms

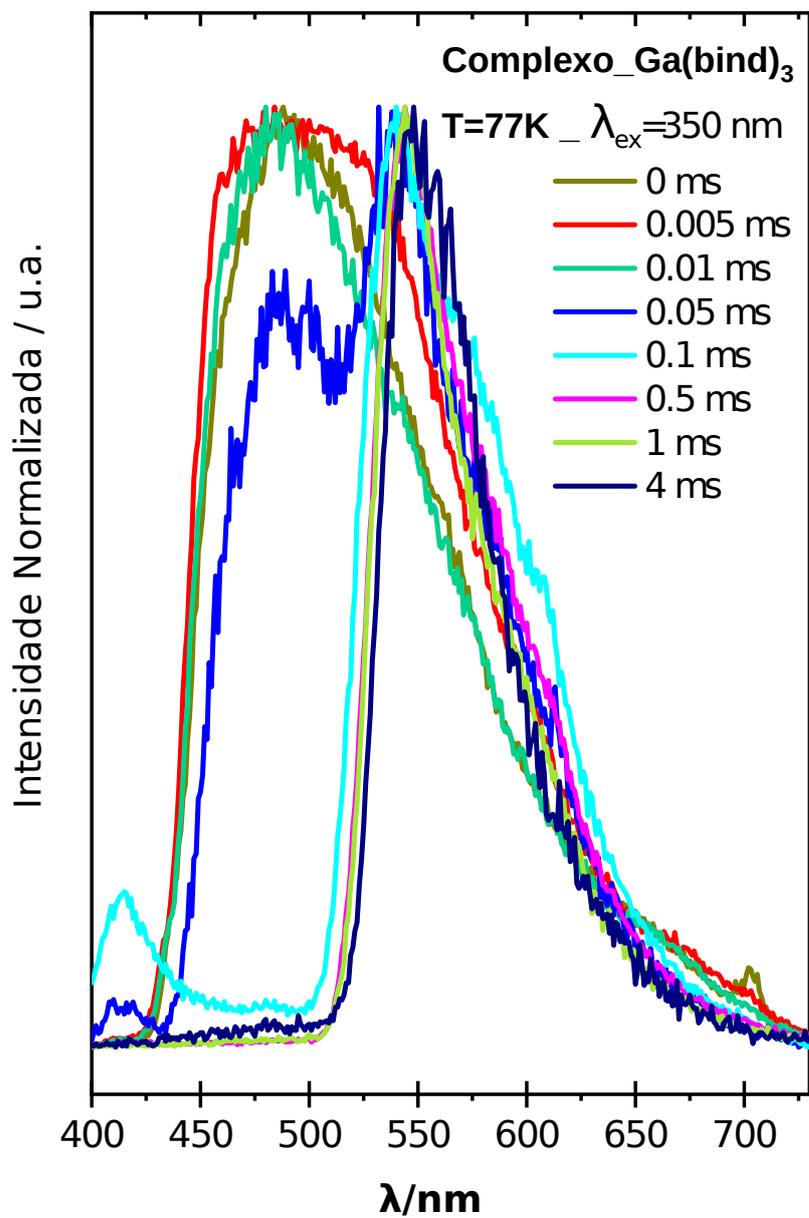


FIGURA 4.39: Espectros de emissão resolvido no tempo dos complexos Ga(bind)₃(H₂O) na forma de pó registrados em temperatura de 77 K, com excitação em 350 nm, e tempo de atraso variado de 0-4 ms

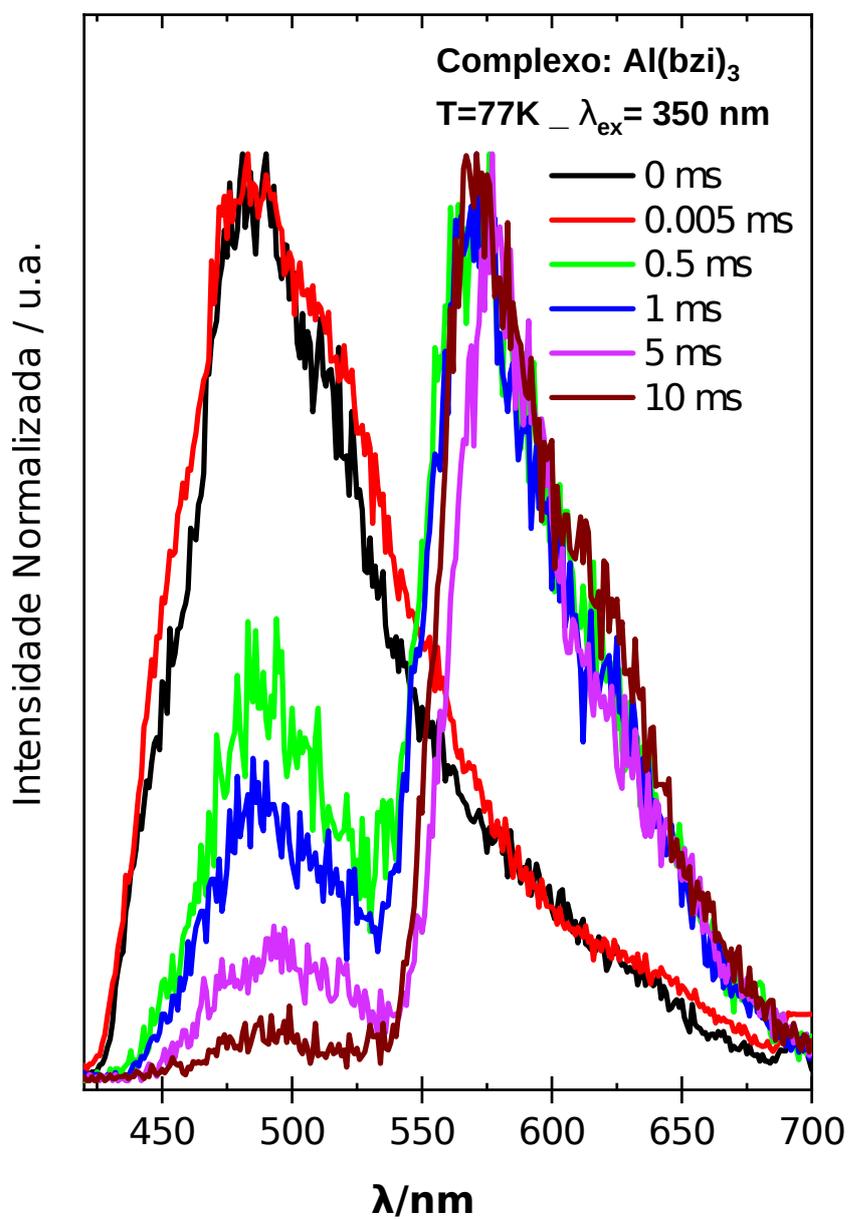


FIGURA 4.40: Espectros de emissão resolvido no tempo dos complexos $\text{Al}(\text{bzi})_3$, na forma de pó registrados em temperatura de 77 K, com excitação em 350 nm, e tempo de atraso variado de 0-10 ms

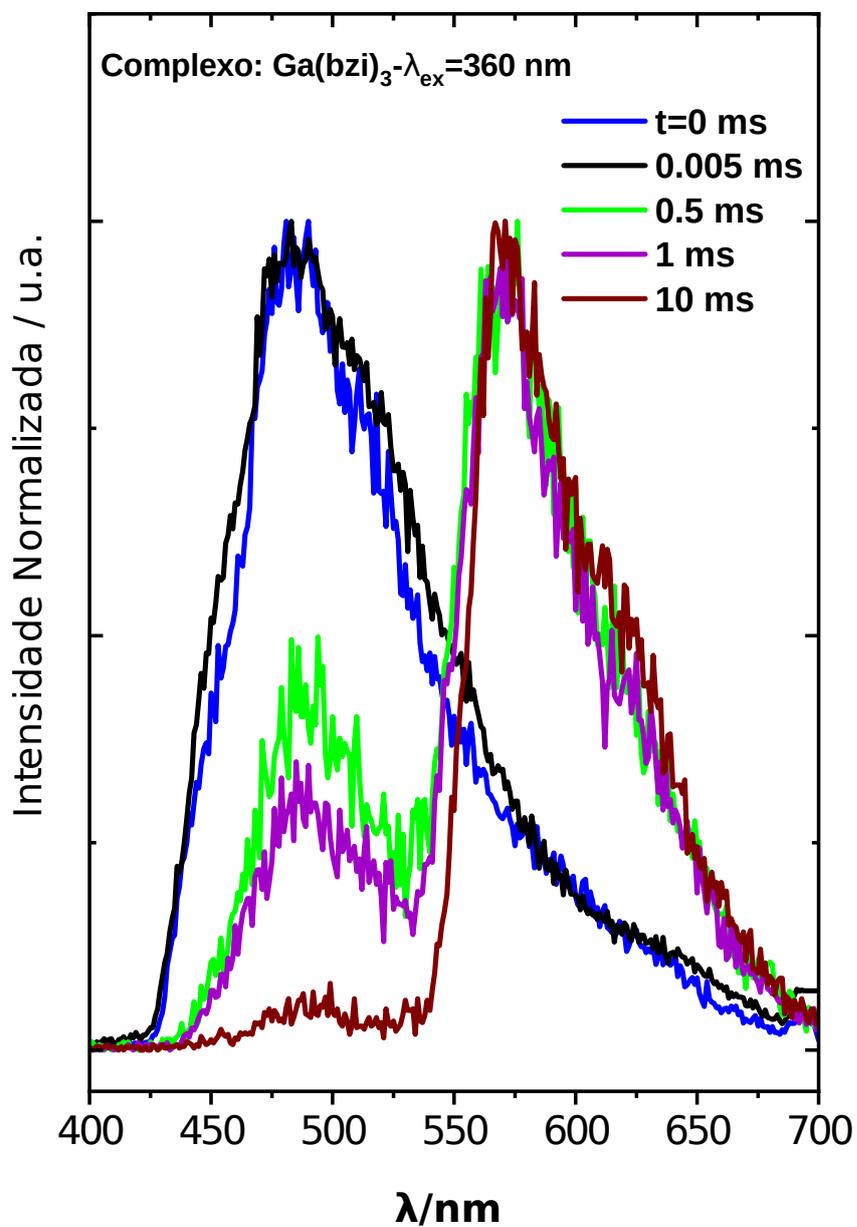


FIGURA 4.41: Espectros de emissão resolvido no tempo dos complexos $\text{Ga}(\text{bzi})_3$, na forma de pó registrados em temperatura de 77 K, com excitação em 350 nm, e tempo de atraso variado de 0-10 ms

4.6 Propriedades Elétricas

4.6.1 Propriedades Eletroquímica dos Complexos de Al(III) e Ga(III)

As medidas de voltametria cíclica (VC) foram realizadas com o intuito de avaliar o comportamento de oxidação e/ou redução dos complexos de Al^{3+} e Ga^{3+} contendo os ligantes 2-acil-1,3-indandionato e 2-acil-1,3-indandionato. A partir das informações extraídas das medidas VC é possível “determinar experimentalmente” o valor das energias do HOMO e/ou do LUMO, conforme metodologia estabelecida na literatura.^[230–232] A VC fornece informações diretas dos potenciais de redução e oxidação. Em que, o processo de oxidação corresponde à remoção de elétrons do nível de energia HOMO e o processo de redução corresponde a adição de um elétron no nível de energia LUMO.

Dessa forma, o potencial de oxidação e redução do material pode ser relacionado ao potencial de ionização (I_p) e afinidade eletrônica (E_a).^[233] Essa correlação pode ser expressa como:

$$I_p = -(E_{ox} + 4,4)eV \quad (4.1)$$

$$E_a = -(E_{red} + 4,4)eV \quad (4.2)$$

$$E_{opt} = I_p - E_a \quad (4.3)$$

Onde E_{ox} e E_{red} são os potenciais (onset) de oxidação e redução, respectivamente, e E_{opt} é o gap óptico (band gap) do material. A constante 4,4 eV na relação entre I_p , E_a e os potenciais redox surge a partir da diferença dos potenciais de ionização em fase gasosa e os potenciais de oxidação eletroquímico de filmes sólidos e na energia de polarização no estado sólido.^[234,235] Assim, as energias dos níveis HOMO e LUMO são consideradas como uma aproximação conveniente para I_p e E_a .

Nesse sentido, as energias dos níveis HOMO e LUMO foram determinadas, utilizando o método indireto, por meio da VC e do gap óptico E_{opt} , que corresponde a diferença

de energia entre os orbitais moleculares de fronteira HOMO - LUMO dos complexos, o qual foi determinado através dos espectros de absorção dos filmes finos de acordo com a referência^[236] medindo-se a energia no qual acontece a absorção fundamental (edge).

As tensões (onset) das curvas catódicas foram determinadas utilizando o procedimento descrito na literatura.^[231] Assim, o potencial de redução foi determinado a partir do ponto onset, o qual é definido como sendo a interceptação entre duas retas tangentes traçadas sobre o voltamograma, em que uma reta é traçada “horizontalmente” sobre a linha de base próximo a primeira diminuição de corrente e a outra reta sobre a curva de diminuição da corrente (sinal redução). Dessa forma, foi realizada a determinação das posições de energia LUMO's.

Os voltamogramas apresentados da [Figura 4.42](#) a [Figura 4.44](#) para a série de complexos $\text{Al}(\text{acind})_3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ga}(\text{acind})_3\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Al}(\text{ind})_3$, respectivamente, foram obtidos em solução de dicloro metano (DCM). As curvas CV para os complexos $\text{Al}(\text{aind})_3\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Al}(\text{propind})_3\text{H}_2\text{O}$ mostram um perfil ligeiramente semelhantes, e apresentam três picos catódicos praticamente na mesma região negativa (-1,31, -1,47, e -1,67 V), os quais estão associados a processos irreversíveis. No caso do complexo $\text{Al}(\text{bind})_3\text{H}_2\text{O}$, a curva CV apresenta picos catódicos quase reversíveis em -0,95, -1,27 e -1,66 V, enquanto para o complexo $\text{Al}(\text{mbind})_3\text{H}_2\text{O}$ são observados picos catódicos em região mais negativa (-1,39 e -1,69 V) do que para o complexo $\text{Al}(\text{bind})_3\text{H}_2\text{O}$. No entanto, o complexo $\text{Al}(\text{nind})_3\text{H}_2\text{O}$ apresentou um comportamento ligeiramente diferente apresentando sinais irreversíveis referente a processos de redução (-1,47 e -1,3 V) e oxidação (+1,7 V).

A [Figura 4.43](#) referente aos dados de VC para os complexos $\text{Ga}(\text{acind})_3\text{H}_2\text{O}$ apresentam perfil bastante semelhante entre si, apresentando praticamente um único pico irreversíveis referente a processos de redução (-1,52 V). Ocorrendo também pequenos deslocamentos para região mais negativa (de -1,25 para -1,32 V) quando comparamos os complexos em que o ligante apresenta grupos alifáticos e aromáticos, respectivamente ([Figura 4.43](#)).

As curvas CV dos compostos $\text{Al}(\text{ind})_3$ ([Figura 4.44](#)) apresenta perfil bastante diferente entre os complexos $\text{Al}(\text{aci})_3$, $\text{Al}(\text{tfi})_3$ e $\text{Al}(\text{bzi})_3$. A CV do $\text{Al}(\text{aci})_3$ apresenta pequena reversibilidade, apresentando um pico referente a redução de intensidade baixa e um pico bastante pronunciado na região anódica (+1,41 V) referente a oxidação. No caso do $\text{Al}(\text{tfi})_3$ o processo é invertido ocorrendo o surgimento de dois picos quase reversíveis na região catódica, em -1,47 V e -1,59 V. Já a curva CV do complexo $\text{Al}(\text{bzi})_3$ apresenta um pico

reversível em -1,75 V e outro pico na região de anódica em 1,59 V.

A partir desses valores, os níveis de energia do HOMO foram estimados pela adição do gap óptico (E_{opt}) aos níveis de LUMO. Onde E_{opt} foi obtido a partir dos espectros de absorção dos filmes finos. O gap de energia e os valores das energias orbitais de fronteira para os complexos são apresentados (em eV) Al(aind)₃ (gap: 3.15, HOMO: 6.46, e LUMO: 3.31); Al(bind)₃ (gap: 3.12, HOMO: 6.94, e LUMO: 3.82) e Al(mbind)₃ (gap: 3.18, HOMO: 6.54, e LUMO: 3.36). Estes resultados revelam que os níveis de energia HOMO e LUMO são mais profundos do que aqueles para os complexos Eu(acind)₃(tppo)₂, em que o tppo é o óxido de trifenilfosfina.^[158]

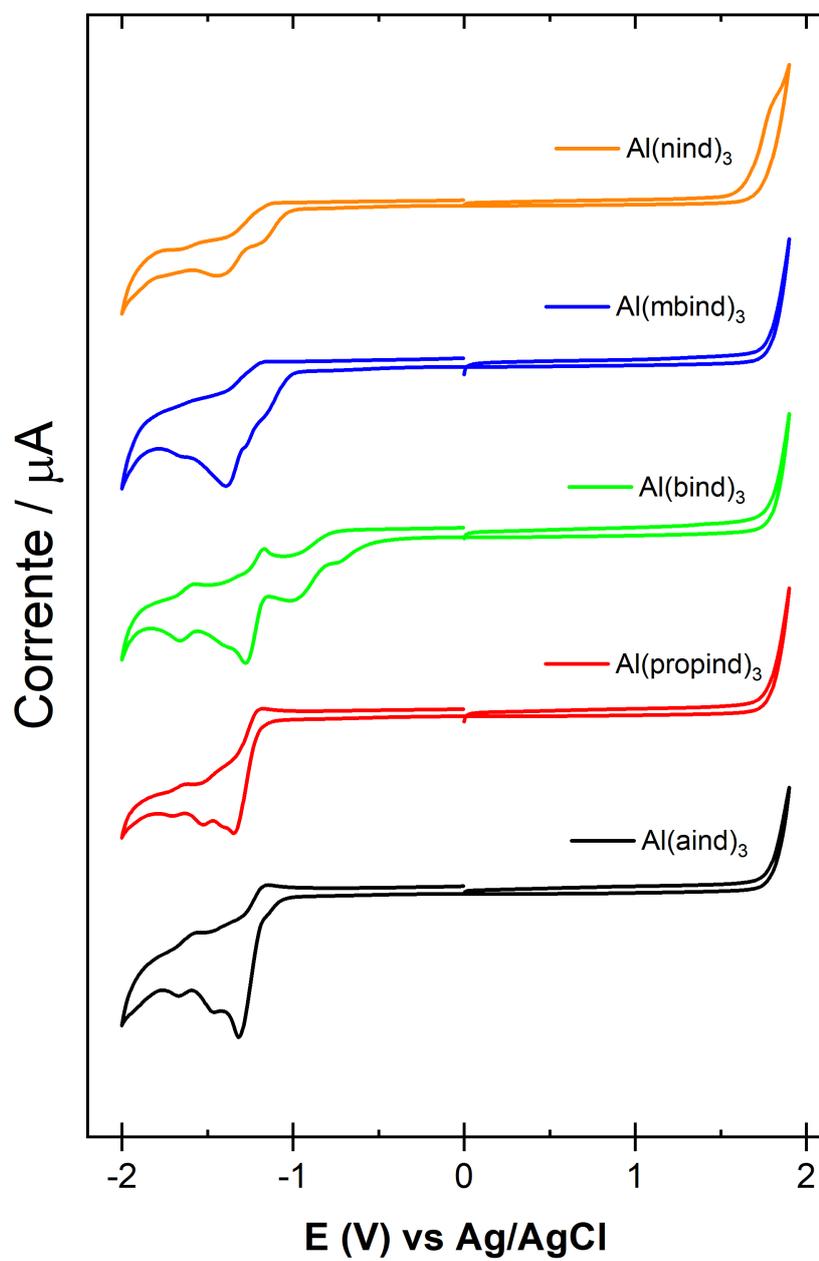


FIGURA 4.42: Voltamogramas dos complexos dos complexos $\text{Al}(\text{acind})_3(\text{H}_2\text{O})$.

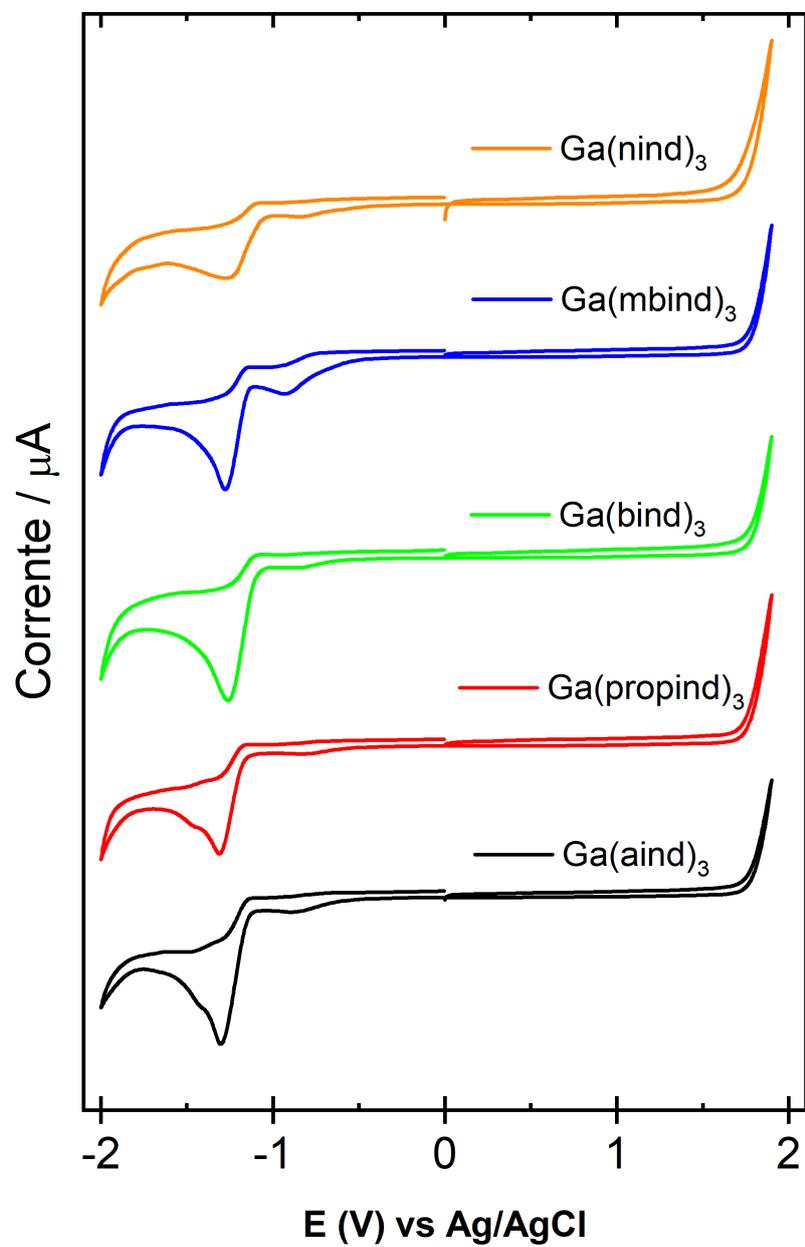


FIGURA 4.43: Voltamogramas dos complexos dos complexos $\text{Ga}(\text{acind})_3(\text{H}_2\text{O})$.

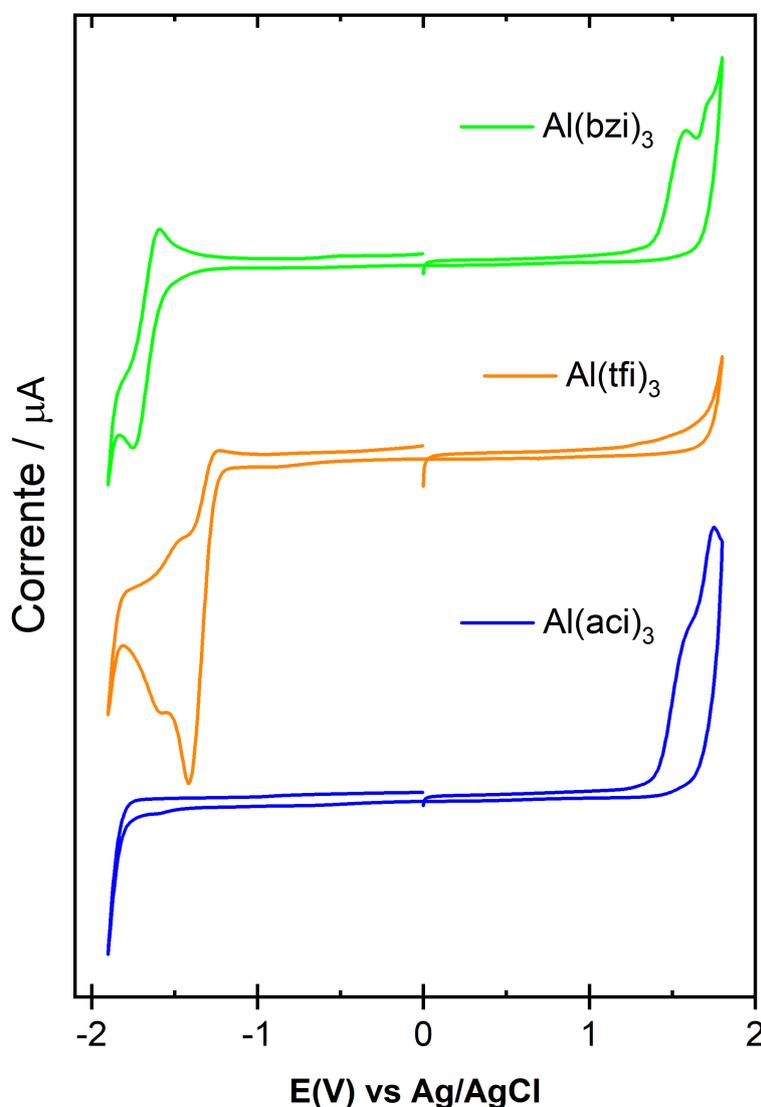


FIGURA 4.44: Voltamogramas dos complexos dos complexos $\text{Al}(\text{ind})_3$.

Quando estes resultados são comparados com aqueles para o complexo Alq_3 , observa-se que as energias dos HOMO's são menores aproximadamente 1 eV, enquanto que os valores das energias dos LUMO's são maiores em cerca de 1,5 eV. Esses dados mostram que, apesar dos espectros fotoluminescentes dos compostos $[\text{Al}(\text{aind})_3]$, $[\text{Al}(\text{bind})_3]$ e $[\text{Al}(\text{mbind})_3]$ apresentarem perfis similares aquele do complexos Alq_3 , os complexos dos ligante indandi-onatos podem apresentar propriedades elétricas bastante diferentes. Neste caso, os OLEDs devem ser preparados com materiais que permitam a injeção de cargas na camada contendo esses sistemas.

De posse dos dados de energias dos LUMO's para os complexos e dos valores de energia do gap óptico (diferença de energia entre o LUMO e HOMO) determinados a partir dos espectros de absorção dos filmes depositados, foram determinadas as energias dos HOMO's (Tabela 4.8).

TABELA 4.8: Valores medidos para os níveis HOMO e LUMO para os complexos Al(acind)₃.

Complexos	HOMO(eV)	LUMO(eV)	E_{gap} (eV)
[Al(aind) ₃]	-6,46	-3,15	3,31
[Al(propind) ₃]	-6,38	-3,27	3,11
[Al(bind) ₃]	-6,94	-3,12	3,82
[Al(mbind) ₃]	-6,54	-3,18	3,36
[Al(bzi) ₃]	-5,81	-3,00	2,81

O diagrama de níveis de energia (HOMO-LUMO) para os dispositivos com as configurações 1 está ilustrado na Figura 4.45 e a configuração 2 na Figura 4.46 refletem a alta razão carga/raio do íon Al³⁺, o qual contribui para uma maior polarizabilidade do ligante coordenado. Portanto, os complexos Al³⁺-indandionato tendem a ser menos favoráveis ao transporte de carga do que os complexos de Ln³⁺-indandionato similares (Ln: Eu³⁺ e Gd³⁺).^[158]

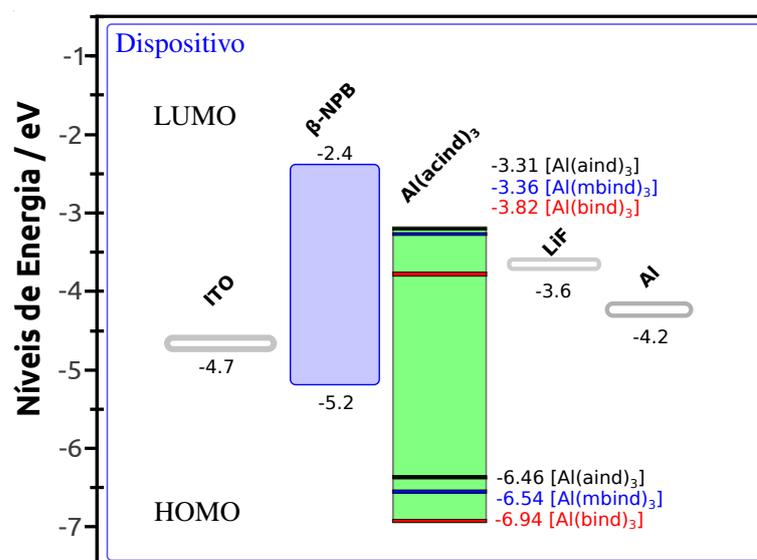


FIGURA 4.45: Diagramas de nível de energia rígidos para os OLEDs fabricados com configurações de dispositivo bicamada (1a, 1b e 1c).

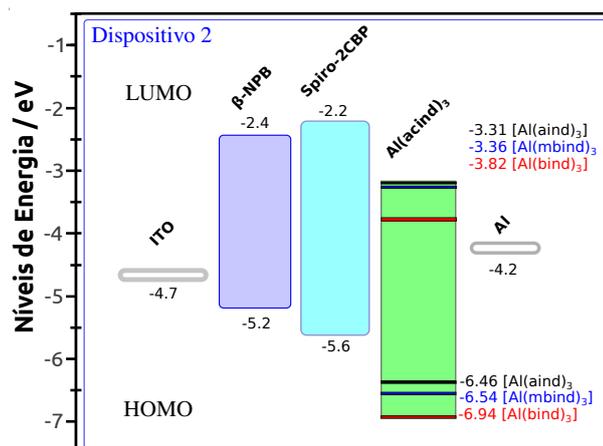


FIGURA 4.46: Diagramas de nível de energia rígidos para os OLEDs fabricados com configurações de dispositivo tricamada (2a, 2b e 2c).

É importante destacar que de acordo com os níveis de energia HOMO, os complexos Al-indandionatos apresentam excelentes características de bloqueadores de buracos, apresentando níveis de energia HOMO muito próximo aos materiais mais utilizados como bloqueadores de buracos e também como bloqueares de éxcitons, tais como, o TPBi (HOMO = -6.7 eV, LUMO = -2.7 eV)^[237] e o BAiq (HOMO = -6.7 eV, LUMO = -3.1 eV).^[238] Materiais com essas propriedades são de grande interesse para o desenvolvimento de OLEDs com alta eficiência.

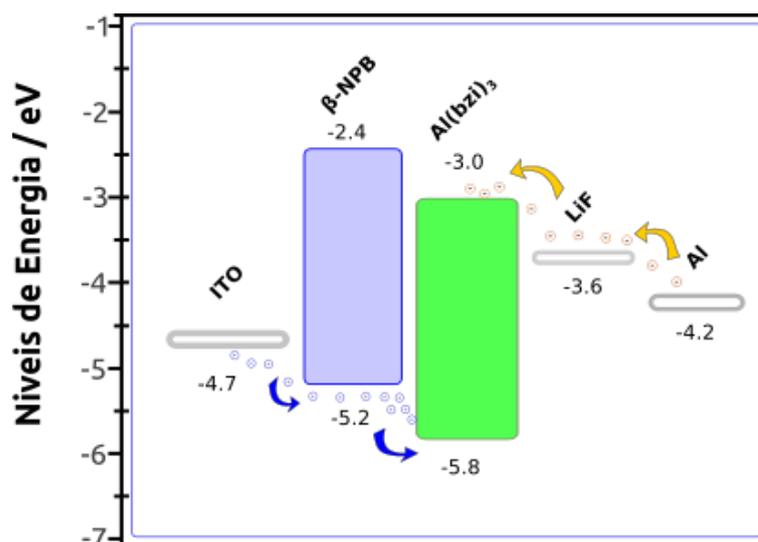


FIGURA 4.47: Diagramas de nível de energia rígidos para o OLED bicamada 1d, em que o complexo Al(bzi)₃ atua como camada emissora.

4.6.2 Propriedades eletroluminescentes dos Complexos de Al(III).

A [Figura 4.48](#) mostra os espectros de eletroluminescência (EL) dos dispositivos de bicamada (1a, 1b e 1c), com a camada de LiF usada para diminuir a barreira de energia (função trabalho) entre os níveis de eletrodo do Al e LUMO da camada ativa. Os espectros de EL registrados à temperatura ambiente na faixa de 400 a 750 nm mostram uma banda larga em aproximadamente 650 nm, na qual as intensidades de emissão aumentam gradativamente com o aumento da tensão aplicada de 9 a 18 V.

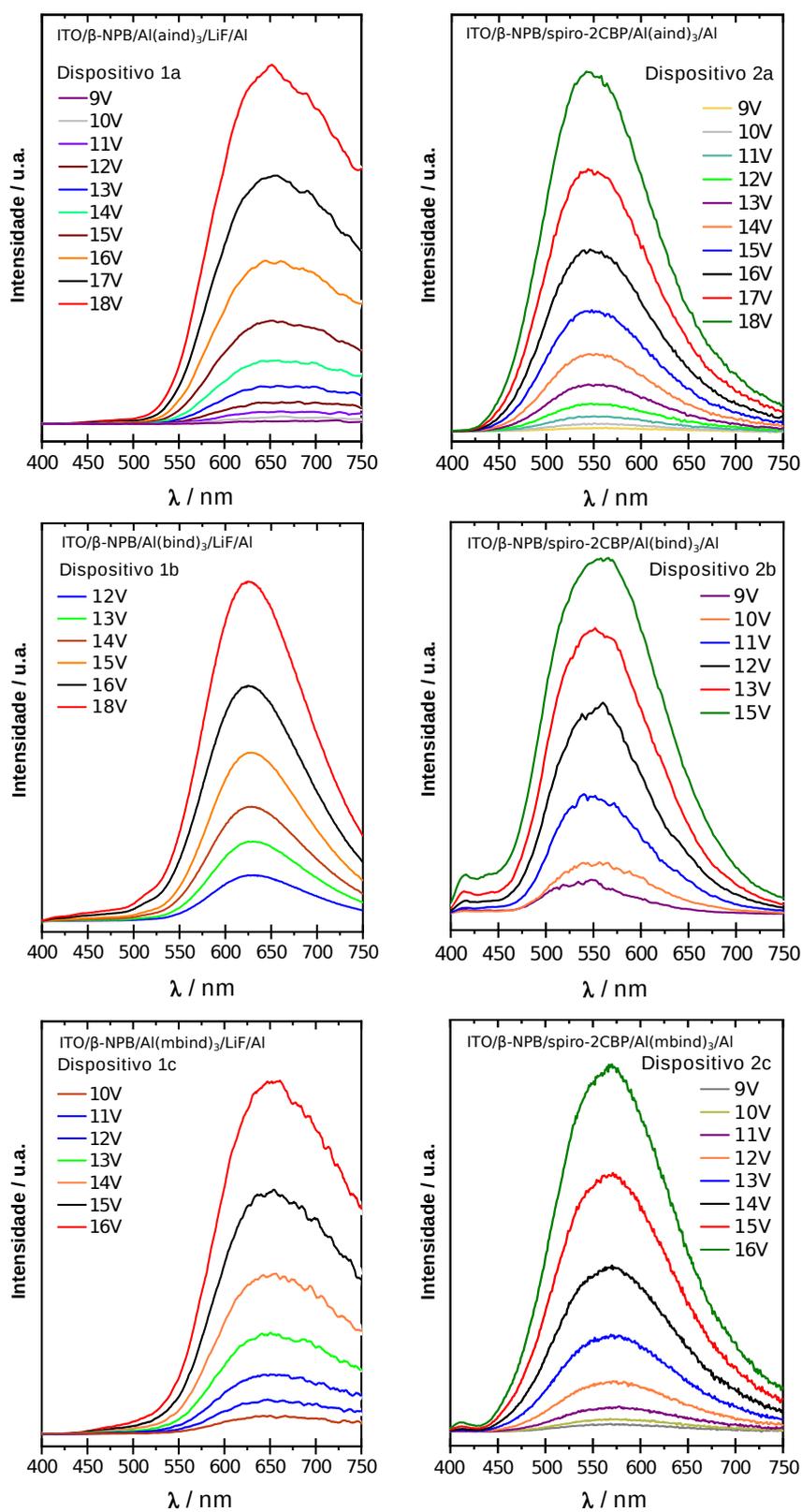


FIGURA 4.48: Espectros de eletroluminescência dos dispositivos fabricados nas configurações bicamada, 1a, 1b, e 1c e tricamada, 2a, 2b, e 2c. Contendo os complexos Al(aind)₃ (dispositivo 1a e 2a), Al(bind)₃ (dispositivo 1b e 2b) ou Al(mbind)₃ (dispositivo 1c e 2c).

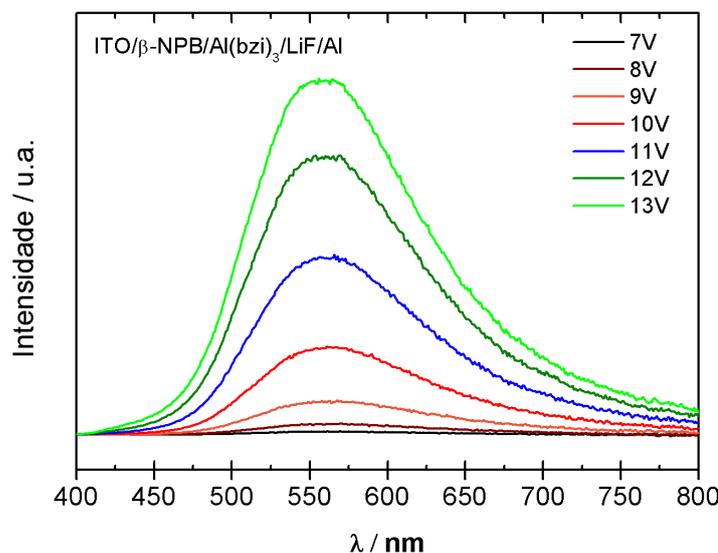


FIGURA 4.49: Espectros de eletroluminescência do dispositivo fabricados com configuração 1d: substrato/ITO/NPB//Al(bzi)₃/LiF/Al (bicamada).

Diferente das propriedades de fotoluminescência destes complexos tanto em pó quanto na forma de filme-fino (Figura 4.34) que exibem forte emissão verde sob foto-excitação, os correspondentes espectros de eletroluminescência dos dispositivos 1a, 1b e 1c, exibem forte emissão vermelha na região de 650 nm sob excitação elétrica. É importante destacar que o estudo comparativo entre o complexos na forma de pó e filme, mostraram que os sistemas são estáveis frente às condições empregadas para fabricação dos dispositivos. Desse modo, pode-se eliminar a possibilidade dos complexos sofrerem degradação térmica durante a fabricação do dispositivo, considerando que os espectros vibracional e de emissão dos filmes finos dos complexos Al³⁺-indandionatos obtidos da evaporação térmica mostram perfis espectrais muito semelhantes aos dos complexos nas formas de pó (Figura 4.2 e Figura 4.31).

Com base no diagrama de níveis de energia para os dispositivos bicamada (1a, 1b e 1c) (Figura 4.45) todos os complexos apresentam HOMO e LUMO mais baixos do que o β-NPB (HOMO: -5.2 eV e LUMO: -2,4 eV). Conseqüentemente, pode-se esperar uma transferência de carga intermolecular do nível LUMO dos complexos Al³⁺-indandionatos para o nível HOMO do β-NPB levando a uma emissão baseada em éxciplex do tipo heteromolecular. Além disso, devido a alta barreira de energia entre os orbitais de fronteira dos complexos e do β-NPB (Figura 4.45), elétrons e buracos tendem a se acumular na região de interface

$[\beta\text{-NPB}]/[\text{Al}(\text{acind})_3]$, resultando em um apropriado processo para formação de éxciplex (Figura 4.50). Neste caso, as grandes distâncias de separação de carga nesses dispositivos podem resultar em pequena energia de troca, levando a um pequeno ΔE_{ST} e um processo de emissão TADF do tipo exciplex.^[119]

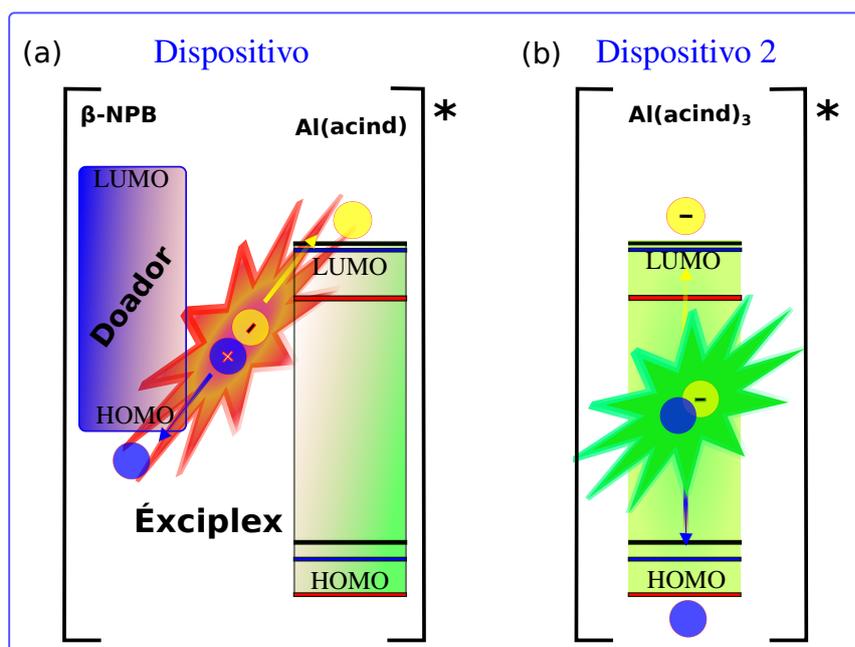


FIGURA 4.50: Representação simplificada do processo de formação de éxcitons e emissão por éxciplex nos OLEDs com configuração bicamada (1a, 1b e 1c) (a) e formação de éxcitons e emissão a partir da camada do emissor do complexo (b).

Vale ressaltar que a banda de eletroluminescência é levemente deslocada para região do vermelho em relação à banda de fosforescência, reforçando a observação de que a emissão baseada por éxciplex é operativa para os dispositivos bicamada (1a, 1b e 1c). Além do mais, os espectros de eletroluminescência (Figura 4.48) mostram que para dispositivos 1a (contendo complexo $\text{Al}(\text{aind})_3$) e 1c ($\text{Al}(\text{mbind})_3$) as bandas eletroluminescência são mais alargadas do que aquelas para dispositivos 1b (contendo complexo $\text{Al}(\text{bind})_3$), sugerindo que os grupos metil presente nos grupos substituintes dos ligantes aind e mbind desempenham um papel importante na recombinação baseada por éxciplex. Esse comportamento pode ser devido a um empacotamento mais heterogêneo nas interfaces $\beta\text{-NPB}/\text{Al}(\text{aind})_3$ ou $\beta\text{-NPB}/\text{Al}(\text{mbind})_3$ causado pelo grupo substituinte volumoso.

Os OLEDs tricamada com configuração: $\text{ITO}/\beta\text{-NPB}/\text{spiro-2CBP}/\text{Al}(\text{acind})_3/\text{Al}$, representados pelos dispositivos 2a, 2b, e 2c contendo os complexos $\text{Al}(\text{aind})_3$, $\text{Al}(\text{bind})_3$

e $\text{Al}(\text{mbind})_3$, respectivamente. Esses dispositivos exibem eletroluminescência na região verde do espectro atingindo máxima intensidade em 550 nm (Figura 4.48). Além disso, a banda larga de emissão exibida nos espectros EL são similares àqueles observados para a fotoluminescência (PL) dos complexos Al^{3+} -indandionatos nas formas de pó e filmes finos, evidenciando que a eletroluminescência é gerada a partir da emissão dos respectivos complexos (Figura 4.50).

Conforme observado a partir dos diagramas de nível de energia para os dispositivos 2a, 2b e 2c (Figura 4.46), a camada do Spiro-2CBP forma uma barreira para elétrons de 1,1 eV e provoca uma diminuição na diferença de energia, entre o β -NPB e a camada emissora (0,8 eV), provocando um aumento na mobilidade de buracos. Dessa maneira, ocorre a formação de éxcitons singlete e tripleto na camada emissora dos complexos Al^{3+} -indandionatos, levando à emissão de cor verde (Figura 4.48). Nesses dispositivos (2a, 2b e 2c) não é observada nenhuma diferença significativa entre os espectros de eletroluminescência dos dispositivos. Este comportamento óptico sugere que tanto o FL quanto a EL dos complexos estão principalmente centrados na região da 1,3-indandiona dos ligantes.

A Figura 4.49 mostra os espectros de eletroluminescência (EL) do dispositivo bicamada ITO/ β -NPB/[$\text{Al}(\text{bzi})_3$]/LiF/Al (1d). Esse espectro registrado à temperatura ambiente na faixa de 400 a 800 nm, apresenta uma intensa eletroluminescência de cor verde, com máxima intensidade em aproximadamente 560 nm. É importante observar que esse dispositivo foi fabricado com uma configuração similar aquela dos dispositivos (1a, 1b e 1c), os quais exibiram eletroluminescência de cor vermelha. Esse comportamento reflete a diferente estrutura de níveis de energia entre o complexo $\text{Al}(\text{bzi})_3$ e os complexos $\text{Al}(\text{acind})_3$. O complexo $\text{Al}(\text{bzi})_3$ apresenta valor de energia do nível (HOMO: -5.8 eV) significativamente maior que os complexos Al^{3+} -indandionatos, fazendo-se uma comparação com o $\text{Al}(\text{bind})_3$ essa diferença chega próximo de 1.1 eV. Desse modo, a diminuição entre o HOMO do β -NPB e da camada emissora ($\text{Al}(\text{bzi})_3$) facilita mobilidade de buracos, e conseqüentemente a combinação de cargas na camada emissora (Figura 4.48).

4.6.3 Coordenadas CIE dos dispositivos OLEDs

A Figura 4.51 apresenta as coordenadas CIE (International Commission on Illumination), obtidas a partir dos espectros de eletroluminescência com mais alta intensidade de emissão (Figura 4.48) por meio do software Spectra Lux.^[239] Onde para os dispositivos baseados nos complexos Al³⁺-indandionatos, pode-se observar diferentes cores de emissão para os OLEDs de configuração bi e tricamada. Em que as coordenadas CIE obtidas para os dispositivos bicamada (1a, 1b e 1c) estão localizadas na região vermelha do diagrama. Enquanto a emissão exibida pelos dispositivos tricamada (2a, 2b e 2c) estão situadas na região verde do diagrama. Por outro lado, é importante destacar que a cor de emissão do dispositivo bicamada 1d, contendo o complexo Al(bzi)₃, mesmo com configuração similar daqueles dispositivos contendo os complexos Al(acind)₃, apresenta emissão localizada na região do verde.

Como já discutido anteriormente, os dispositivos bicamada com configuração, ITO/ β -NPB/Al(acind)₃/LiF/Al (1a, 1b e 1c), estão operando via mecanismo TADF do tipo éxciplex, resultando em uma cor de emissão eletroluminescente na região do vermelho. Enquanto os dispositivos tricamada com configuração, ITO/ β -NPB/spiro-2CBP/Al(acind)₃/Al (2a, 2b e 2c) e o dispositivo bicamada com configuração, ITO/ β -NPB/Al(bzi)₃/LiF/Al (1d), estão operando por formação direta de éxcitons singlete e tripleto na camada emissora, exibindo cor de emissão verde, semelhante a fotoluminescência apresentada pelos respectivos complexos (Al(aind)₃, Al(bind)₃, Al(mbind)₃ ou Al(bzi)₃). Com base no comportamento apresentado pelos OLEDs, pode-se inferir que as cores emitidas pelos dispositivos contendo especialmente os complexos Al(acind)₃ (Al(aind)₃, Al(bind)₃ ou Al(mbind)₃) podem ser sintonizadas de acordo com a configuração do OLED.

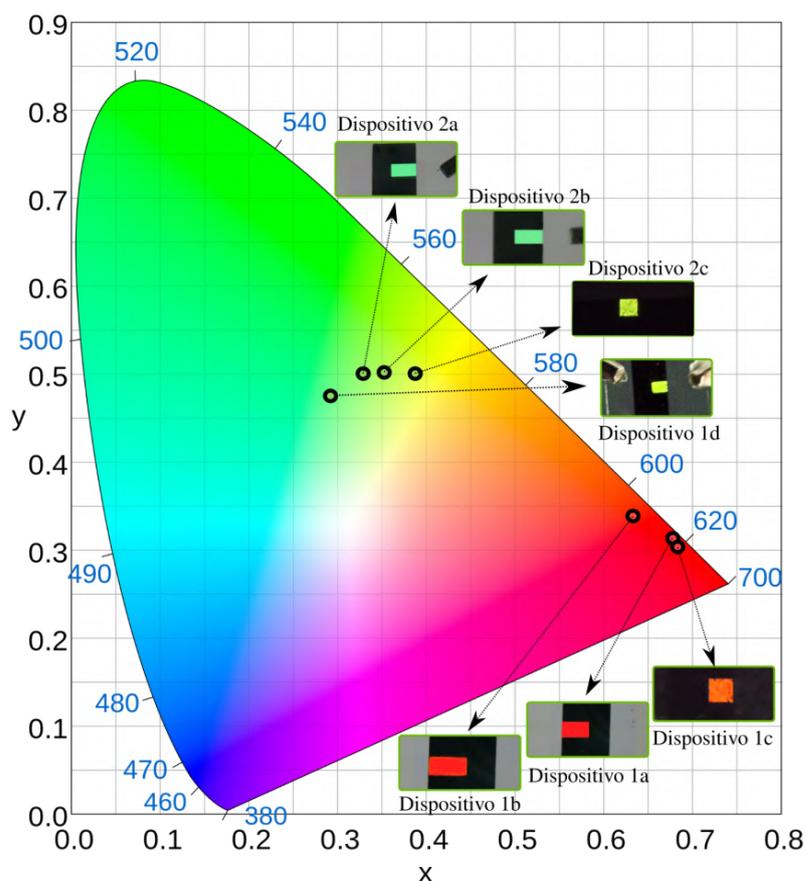


FIGURA 4.51: Diagrama de cromaticidade CIE apresentando as coordenadas (x,y) para os dispositivos baseados em $\text{Al}(\text{aind})_3$, $\text{Al}(\text{bind})_3$ e $\text{Al}(\text{mbind})_3$, $\text{Al}(\text{bzi})_3$. Inserção das fotografias dos OLEDs fabricados em funcionamento de acordo com a coordenada CIE.

4.6.4 Eficiência eletroluminescente dos Dispositivos

A Figura 4.52 mostra as curvas de densidade de corrente por tensão ($J-V$) dos dispositivos EL. De acordo com essas curvas, as densidades de corrente aumentam exponencialmente com o aumento das tensões de polarização direta, que são tipicamente características de diodo. Além disso, as altas tensões de *limiar* em torno de 8 V para ambos os tipos de configurações dos dispositivos fabricados podem ser atribuídas à maior barreira de energia para injeção de carga devido ao nível dos orbitais de fronteira HOMO dos complexos Al^{3+} -indandionatos do eletrodo ITO e da camada injetora de buracos. Embora a camada do Spiro-2CBP nos dispositivos 2a, 2b e 2c leve a uma diminuição da barreira de energia para a injeção de buracos, não é suficiente para causar uma diferença significativa em suas tensões de *limiar* em comparação com as dos dispositivos 1a, 1b e 1c.

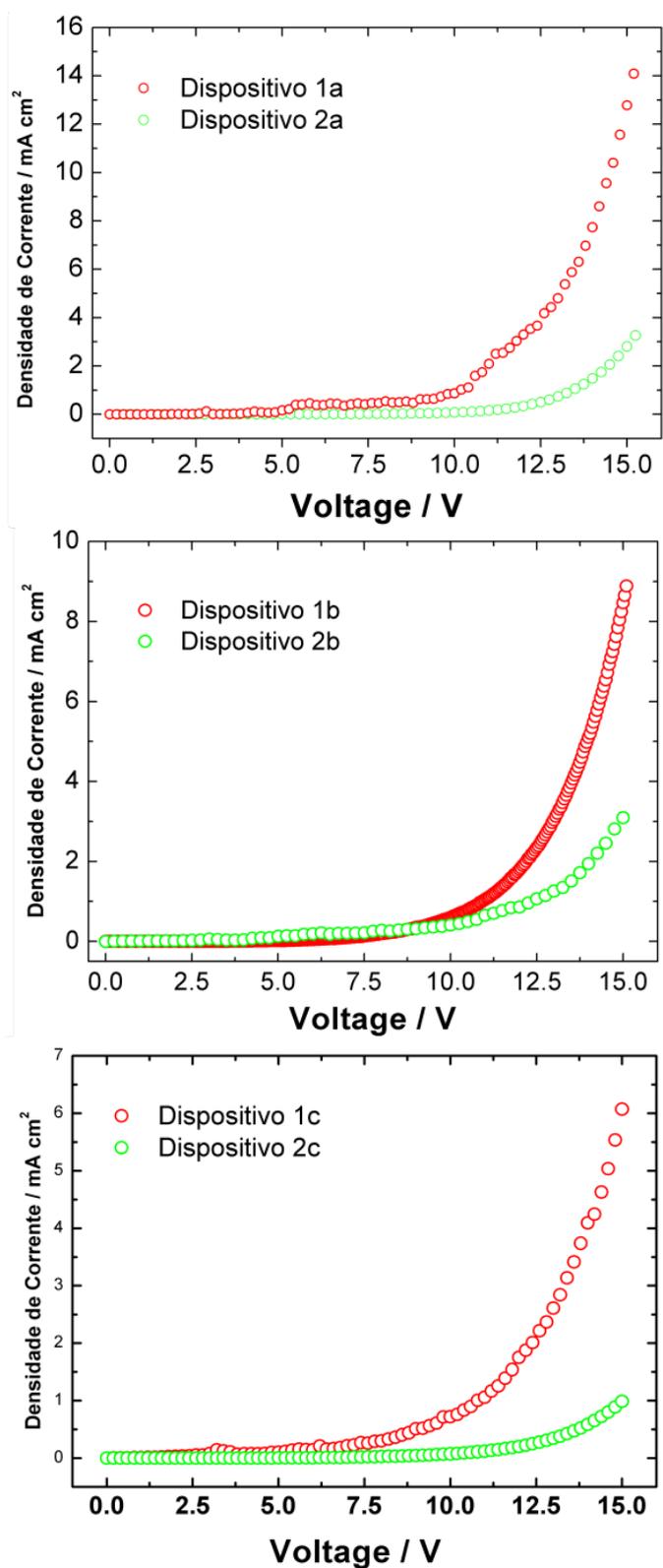


FIGURA 4.52: Curvas características da densidade de Corrente x Tensão (J-V) para os dispositivos bi (1) e tri-camada (2) contendo os complexos $\text{Al}(\text{a}(\text{in}d)_3)$ (1a e 2a), $\text{Al}(\text{b}(\text{in}d)_3)$ (1b e 2b) e $\text{Al}(\text{m}(\text{b}(\text{in}d)_3)$ (1c e 2c).

A Figura 4.52 mostra que os dispositivos tricamada têm um melhor desempenho quando comparados com os dispositivos bicamadas. A luminância máxima obtida com $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ da densidade de corrente para o Dispositivo 2a foi de aproximadamente $400 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$, comparado com aproximadamente $10 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ para o Dispositivo 1a com o mesmo valor de densidade de corrente. Valores semelhantes foram observados entre os dispositivos 1c e 2c. No entanto o dispositivo 1d (bicamada) apresentou luminância de $400 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ com aproximadamente $95 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, se mostrando mais eficiente que os dispositivos bicamada com $\text{Al}(\text{acind})_3$. No caso dos dispositivos tricamada o comportamento apresentado pode estar relacionado a uma maior eficiência no transporte e injeção de buracos devido à camada do Spiro-2CBP nos Dispositivos 2a e 2c, o que reduziu a barreira de energia para mobilidade de buracos 1.2 to 0.8 eV. Além disso, as energias mais altas dos estados emissores dos Dispositivos 2a e 2c diminuem os processos não radiativos, levando a maiores intensidades de eletroluminescência para esses dispositivos.

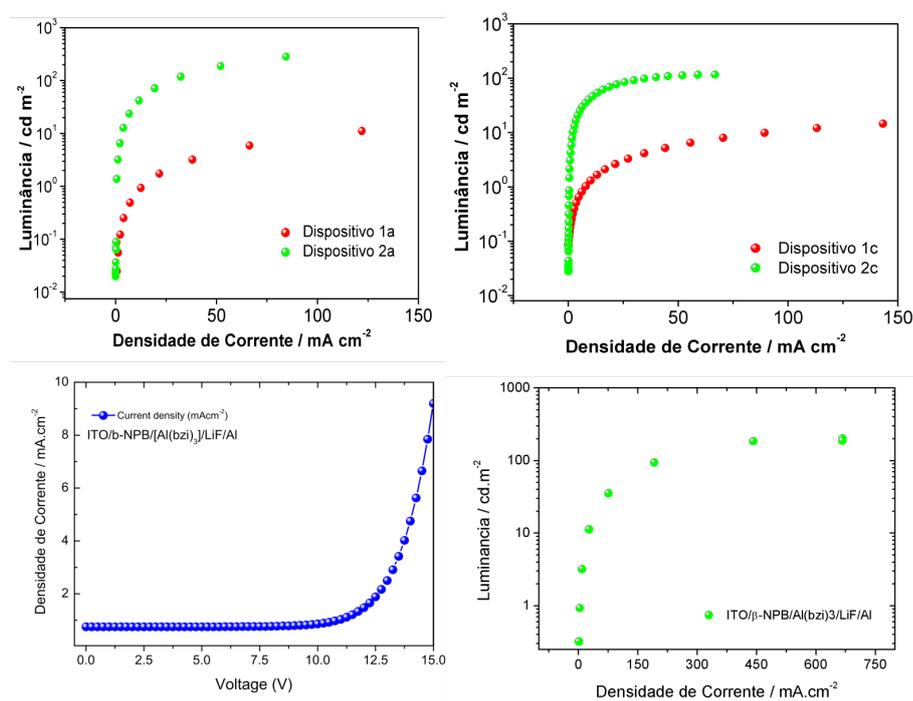


FIGURA 4.53: Curvas de Luminância–densidade de Corrente (L–J) dos dispositivos $\text{Al}(\text{aind})_3$ e $\text{Al}(\text{mbind})_3$ (acima). Curvas da densidade de Corrente x Tensão (J–V) e Luminância–densidade de Corrente (L–J) para os dispositivos bicamada 1d contendo o complexo e $\text{Al}(\text{bzi})_3$ (abaixo).

4.7 Estudos mecânico-quântico dos complexos de Al^{3+}

Os estudos teóricos sobre as estruturas moleculares e propriedades eletrônicas de compostos de coordenação com aplicações em dispositivos eletroluminescentes têm sido realizados com o intuito de compreender os principais fatores que afetam as mobilidades de cargas nos filmes finos. Neste contexto, os principais trabalhos objetivam a determinação teórica das energias dos orbitais de fronteira (HOMO e LUMO) e das energias de reorganização do sistema molecular quando este ganha ou perde um elétron para formar um ânion ou um cátion. A partir das informações sobre esses parâmetros, é possível escolher o conjunto de materiais apropriado para a construção de um dispositivo multicamadas com eficiência na mobilidade e combinação de cargas. Além disso, as posições relativas entre os primeiros estados excitados singleto e tripleto são alvo de estudos intensivos, considerando que estes estados podem contribuir para a luminescência e, conseqüentemente, definir a cor de emissão do dispositivo, ou ainda, podem atuar como sensibilizadores de luminescência através de processos de transferência de energia intra ou intermolecular para estados excitados de outras espécies emissoras.

Os principais métodos utilizados para os propósitos supracitados são os métodos semiempíricos^[240] e aqueles baseados na Teoria do Funcional de Densidade (DFT).^[142,241] No entanto, recentemente, os últimos vêm ganhando posição de destaque por apresentar resultados mais satisfatórios.

Neste contexto, as propriedades dos compostos no presente projeto, foram investigadas utilizando cálculos baseados em baseados na Teoria do Funcional de Densidade (DFT). Portanto, as geometrias dos complexos dos íons Al^{3+} e Ga^{3+} nas configurações mer e fac (Figura 4.54) no estado fundamental singleto (S_0) foram otimizadas utilizando cálculos baseado na Teoria do Funcional de Densidade (DFT) no nível $B3LYP/6-31G(d)$, enquanto que as propriedades espectroscópicas foram investigadas utilizando a Teoria do Funcional de Densidade –Tempo Dependente (TD-DFT) empregando diferentes funcionais com a base $6-31G(d)$.

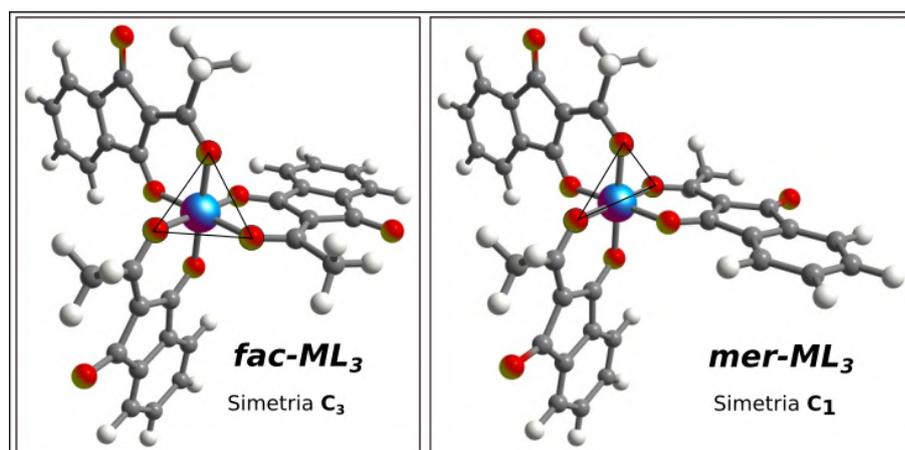


FIGURA 4.54: Configuração estrutural dos isômeros meridional (*mer*) e facial (*fac*) dos complexos tris(2-acetil-1,3-indandiona)Al(III): (a) *fac*-Al(acind)₃ e (b) *mer*-Al(acind)₃

4.7.1 Energia de Reorganização

A determinação das propriedades de transportadoras de cargas (buracos e elétrons) de um material é imprescindível para a compreensão e otimização da performance de dispositivos eletroluminescentes. Essas propriedades podem ser descritas com base na Teoria de Bandas (TB)^[242,243] ou pelo Modelo de Salto acoplado ao Modelo de Marcus.^[148,244] A TB é melhor aplicada quando há uma sobreposição significativa dos orbitais moleculares entre as espécies transportadoras de cargas. Por outro lado, o último modelo tem sido largamente aplicado para a investigação da mobilidade de cargas em compostos de coordenação e em sistemas orgânicos constituídos por moléculas pequenas, em que a sobreposição entre os orbitais das espécies adjacentes é muito pequena.^[142,241] Neste caso, assume-se que as cargas (elétrons ou buracos) são promovidas de uma molécula para outra, como descrito pela reação a seguir $A^{+/-} + A^0 \rightarrow A^0 + A^{+/-}$, em que $A^{+/-}$ refere-se à uma molécula na forma catiônica ou aniônica e A^0 representa uma molécula neutra.

Com base na equação de Marcus, a taxa no transporte de elétrons (k_{TE}) para um processo de auto-troca é dada pela seguinte equação:

$$K_{ET} = \left(\frac{4\pi^2}{h} \right) V^2 \left(\frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda kT}} \right) e^{-\frac{\lambda}{4kT}} \quad (4.4)$$

Em que, V é a integral de transferência de carga intermolecular (ou elemento de matriz de acoplamento), λ refere-se à energia de organização do sistema molecular ao receber uma carga, k é a constante de Boltzman e T é a temperatura.

Essa equação evidencia que o maior valor de mobilidade de carga para uma reação de auto-troca ocorrerá quando os valores de V são maximizados e os valores de λ são pequenos. A determinação dos valores de V são bastante complicados, pois dependem das posições relativas das moléculas no sólido (ou em um filme) e do desdobramento (gap) dos orbitais de fronteira (HOMO e LUMO) sob interações intermoleculares. Geralmente, as interações intermoleculares que contribuem para maiores valores de V são as interações $\pi \cdots \pi$ $CH \cdots \pi$.^[142] No entanto, resultados da literatura demonstram que os valores de V são bastante inferiores, entre uma à várias ordens de magnitude, em relação aos valores das energias de reorganização (λ) Por outro lado, os valores de λ são facilmente obtidos por medidas experimentais ou através de métodos teóricos.^[245]

Do ponto de vista teórico, os valores de λ são determinados a partir dos valores das energias da molécula neutra e das espécies carregadas (cátion e ânion) em diferentes geometrias. A diferença na energia do cátion A^+ (ou ânion, A^-) na geometria da respectiva molécula neutra e a energia da sua geometria otimizada, permite calcular o parâmetro λ_1 (para o cátion) ou λ_3 (para o ânion). Enquanto que a diferença na energia da molécula neutra na geometria do cátion (A^+) (ou ânion, A^-) e a energia da sua geometria otimizada, permite calcular o parâmetro λ_2 (para o cátion) ou λ_4 (para o ânion)^[142,245] (Figura 4.55).

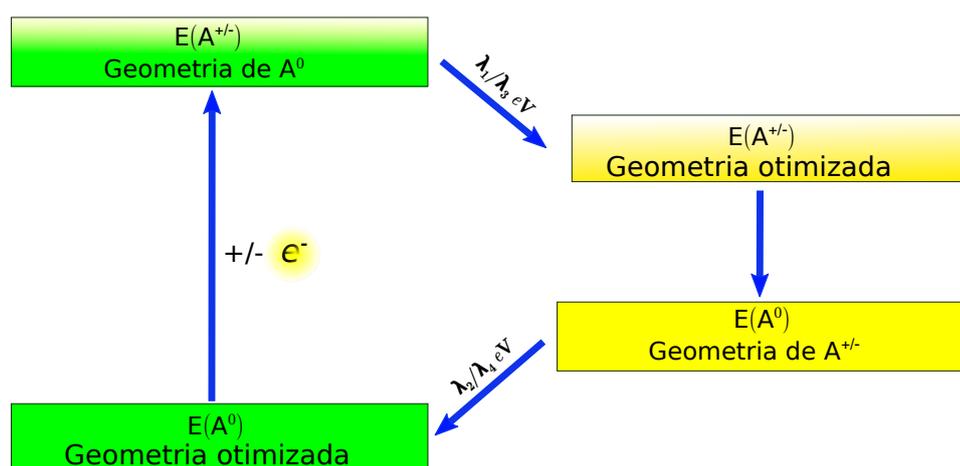


FIGURA 4.55: Determinação da energia de reorganização.

Na figura acima, λ_1 representa a energia requerida para a reorganização da molécula neutra para formar o respectivo cátion a partir da remoção de um elétron e λ_2 refere-se à energia requerida para reorganizar o cátion obtido de volta para formar a molécula

neutra sob aceitação de um elétron. Portanto, a energia de reorganização dos buracos (λ_b) é dada pela soma destas duas energias, $\lambda_b = \lambda_1 + \lambda_2$. De forma análoga, os termos λ_3 e λ_4 representam as energias de reorganização da molécula neutra para formar o ânion e o processo inverso, respectivamente. Neste caso, a energia de reorganização dos elétrons é dado como a soma deste dois termos, $\lambda_e = \lambda_3 + \lambda_4$. É importante ressaltar que as energias de reorganização de elétrons e buracos são largamente dependentes da natureza dos grupos doadores e receptores como substituintes na entidade molecular.^[207]

A seguir são apresentados os resultados dos estudos teóricos dos complexos de $[Al(acind)_3]$. Nestes estudos, a molécula de água não foi considerada no tratamento teórico, uma vez que está não está coordenada ao centro metálico. Estudos similares com os compostos contendo o íon Ga^{3+} , e também com outras β -dicetonas estão em fase de desenvolvimento por nosso grupo de pesquisa em colaboração com pesquisadores da UFPB e PUC-Rio. Outro aspecto importante é que os valores de V não foram determinados neste trabalho, considerando que para suas determinações são necessários dados estruturais de cristalografia de *raios - X*. Apesar das inúmeras tentativas e métodos empregados, não foi possível obter monocristais adequados para este fim. Neste contexto, somente os valores de λ_3 serão apresentados e discutidos.

4.7.2 Geometrias Moleculares do Estado Fundamental S_0

As geometrias das moléculas dos complexos $[Al(aind)_3]$ no estado fundamental (S_0) foram otimizadas utilizando o nível de cálculo mecânico-quântico $B3LYP/6 - 31G(d)$, o qual tem demonstrado excelentes resultados na investigação das propriedades de compostos de coordenação de Al^{3+} . Os resultados obtidos por esta metodologia mostraram-se concordantes com os dados experimentais.^[207] O presente estudo foi realizado sobre ambos os isômeros geométricos, *fac* e *mer*- $[Al(aind)_3]$, considerando que estes podem apresentar diferentes propriedades espectroscópicas e elétricas. A estrutura e propriedades do isômero *mer*- $[Al(aind)_3]$ foi também investigada neste trabalho com dois propósito: Com o intuito de investigar a confiabilidade do método teórico aplicado e de realizar um estudo comparativo deste isômero, o qual é um dos melhores injetores e transportadores de elétrons em OLEDs, com os novos compostos sintetizados nestes trabalho. Além dos complexos de Al^{3+} sintetizados, foram também investigadas as propriedades de outros sistemas que encontram-se em fase de preparação, tais como, $[Al(butind)_3]$ e $[Al(find)_3]$

(butind= 2-butil-1,3-indandionato e tfind = 2- (trifluoro)-1,3-indandionato. Os cálculos para os sistemas com os ligantes mbind, nind e dos complexos com o íon Ga^{3+} estão em andamento.

A estrutura do isômero *mer*- Alq_3 otimizada utilizando cálculos baseados na Teoria do Funcional de Densidade em nível $B3LYP/6 - 31G(d)$, apresentou boa correlação com os dados experimentais^[246] e teóricos^[50,241] apresentados na literatura (Distância de ligação no isômero *mer*- Alq_3 (Å): Al-N (2,064;2,084; 2,125); Al-O (1,881; 1,884,1,856). Em que a sobreposição entre a estrutura experimental tomada como referência (α - Alq_3), que representa uma das fases cristalinas do isômero *mer*- Alq_3 e a estrutura otimizada com base nos cálculos $DFT/B3LYP/6 - 31G(d)$, apresenta um desvio $RMSD = 0.278$ Å, como pode ser visto na [Figura 4.56](#), sugerindo que a metodologia utilizada pode ser aplicada para descrever com precisão as propriedades dos compostos de Al^{3+} .

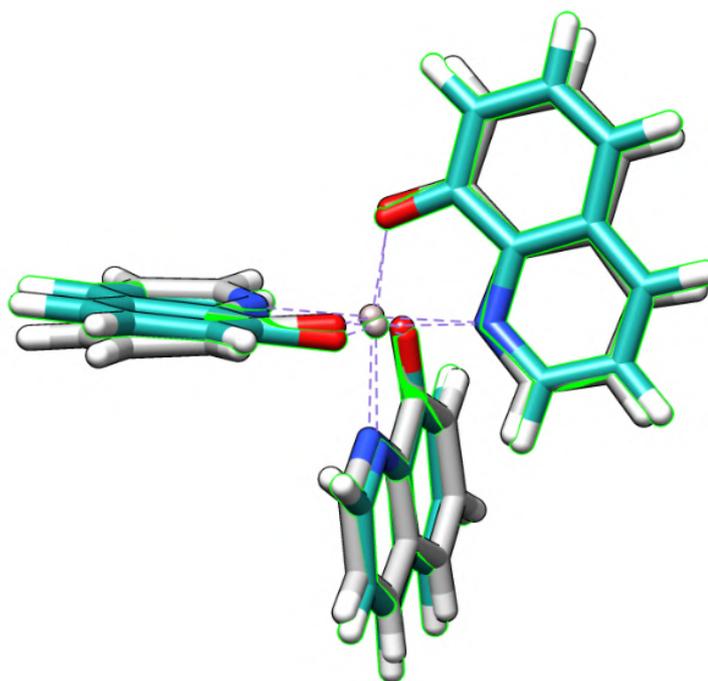


FIGURA 4.56: Sobreposição entre as estruturas experimental α - Alq_3 (cinza) e teórica (verde) otimizada utilizando cálculos $DFT/B3LYP/6 - 31G(d)$ do isômero *mer*- Alq_3 .

As estruturas dos complexos de Al^{3+} com os ligantes indandionatos são caracterizadas por três ânions 2-acil-1,3-indandionato (aind, propind, butind, bind e tfind) coordenados ao íon Al^{3+} apresentando poliedros de coordenação pseudo-octaédricos. Os dados estruturais revelam que as distâncias de ligação Al-O podem variar levemente, dependendo do tamanho da cadeia do grupo substituinte do ligante indandionato e do tipo de isômero (*fac* ou

mer) (Tabela 4.9).

De um modo geral, as menores distâncias de ligação Al-O são encontradas quando o átomo de oxigênio pertence à carbonila do grupo acila, Al-O(11); Al-O(16) e Al-O(23) (Figura 4.57 e Figura 4.58). Esse resultado reflete a maior possibilidade de reorganização do grupo substituinte na estrutura. No entanto, uma das ligações, (Al-O(23)), torna-se levemente mais curta que as outras. Um aspecto interessante é que em todos os sistemas, o átomo de oxigênio trans à esta ligação torna-se ligeiramente mais longa, como pode ser observado comparando-se as distâncias de ligações (Al-O(23)) e (Al-O(17)). Outra característica estrutural observada é que as distâncias de ligação Al-O nos isômeros *fac*-[Al(a_{ind})₃] são ligeiramente (em média) maiores que aquelas nos isômeros *mer*-[Al(a_{ind})₃]. Esse comportamento deve-se ao fato de que o resultado de um maior impedimento estérico entre os grupos acil substituintes.

Tal comportamento torna-se mais pronunciado quando o grupo substituinte torna-se mais volumoso, como é observado no sistema *fac*-[Al(butind)₃], o qual apresenta uma distância de ligação Al-O(23) = 1,911 Å. Por outro lado, as menores distâncias de ligação são observadas para os isômeros do complexo [Al(tfind)₃]. Uma possível explicação para esse comportamento pode ser o fato do grupo -CF₃ tornar o átomo de oxigênio da carbonila mais “duro”, facilitando uma interação eletrostática mais forte com o íon Al³⁺.

A menor variação estrutural com as alterações dos grupos substituintes e tipo de isômero ocorre na região do grupo 1,3-indandiona, o qual é caracterizado pelo acoplamento de um grupo fenil e ciclopentil. Outras distâncias de ligação nos ligantes coordenados ao íon Al³⁺ encontram-se a seguir: C-H aromático (1,08 Å); C=C aromático (1,40 Å); C-CR (1,51 Å); C=O (1,20 Å, não coordenado); RC=O (1,28 Å, coordenado) e C=O (1,66 Å, coordenado). Assim, o grupo carbonila não coordenado dos ligantes apresentam distâncias de ligação mais curtas que aquelas dos grupos coordenados. Este comportamento deve-se à polarização da densidade eletrônica das ligações duplas causada pelo cátion metálico sob a coordenação. No entanto, considerando a interação mais forte da carbonila pertencente ao grupo acil, esta apresenta a menor distância de ligação.

No caso dos isômeros com o ligante bind, o qual possui o grupo fenil como substituinte, ocorre uma distorção (rotação) no grupo substituinte em relação ao plano do grupo indandiona. Esse comportamento é também observado nas estruturas determinadas experimentalmente.

TABELA 4.9: Distâncias de ligação calculadas dos poliedros de coordenação nas estruturas dos isômeros *mer* e *fac* dos complexos $[\text{Al}(\text{acind})_3]$, utilizando-se a metodologia B3LYP/6-31G(d).

Ligação	$[\text{Al}(\text{aind})_3]$		$[\text{Al}(\text{bind})_3]$		$[\text{Al}(\text{propind})_3]$		$[\text{Al}(\text{butind})_3]$		$[\text{Al}(\text{tfind})_3]$	
	<i>mer</i>	<i>fac</i>	<i>mer</i>	<i>fac</i>	<i>mer</i>	<i>fac</i>	<i>mer</i>	<i>fac</i>	<i>mer</i>	<i>fac</i>
Al–O(11)	1,920	1,923	1,911	1,910	1,919	1,921	1,915	1,918	1,910	1,913
Al–O(13)	1,901	1,897	1,893	1,893	1,902	1,905	1,907	1,903	1,901	1,901
Al–O(16)	1,901	1,897	1,894	1,893	1,905	1,901	1,907	1,901	1,905	1,901
Al–O(17)	1,925	1,924	1,915	1,915	1,924	1,918	1,923	1,918	1,913	1,913
Al–O(23)	1,896	1,898	1,889	1,889	1,898	1,902	1,899	1,911	1,899	1,901
Al–O(24)	1,920	1,923	1,909	1,910	1,919	1,922	1,919	1,920	1,916	1,913

A partir dos cálculos teóricos dos complexos no estado fundamental foi possível obter as energias dos orbitais de fronteira (HOMO e LUMO) e dos orbitais próximos a estes em energia (HOMO-1 e LUMO+1). Devido ao grande número de dados para os diferentes complexos, os resultados dos isômeros do complexo $[\text{Al}(\text{acind})_3]$ serão apresentados como representativos. De um modo geral, existem pequenas diferenças nas localizações destes orbitais com a substituição dos grupos acil, sugerindo que as propriedades eletrônicas dos complexos $[\text{Al}(\text{acind})_3]$ são dominadas pela grupo indandionato, o qual apresenta uma maior deslocalização eletrônica.

Como pode ser observado no isômero *mer*- $[\text{Al}(\text{aind})_3]$ a partir da [Figura 4.57](#), o HOMO está principalmente deslocalizado entre dois grupos indandionatos dos ligantes aind (2 e 3), apresentando grande deslocalização sobre os carbonos do anel quelante. Por outro lado, o LUMO encontra-se deslocalizado em todo complexo, envolvendo os três ligantes indandionatos, apresentando maior densidade eletrônica sobre os ligantes 1 e 3. É importante observar também que os orbitais HOMO-1 e LUMO+1 seguem tendências aproximadamente opostas ao exibido pelo orbitais de fronteira. No caso do isômero *fac*- $[\text{Al}(\text{acind})_3]$ os orbitais HOMO e LUMO estão mais deslocalizados que no isômero *mer*- $[\text{Al}(\text{acind})_3]$, enquanto que os orbitais HOMO-1 e LUMO+1 encontram-se mais localizados em duas moléculas do ligante indandionato, ligante 1 e 2 no HOMO-1 e ligante 2 e 3 no LUMO+1 ([Figura 4.58](#)).

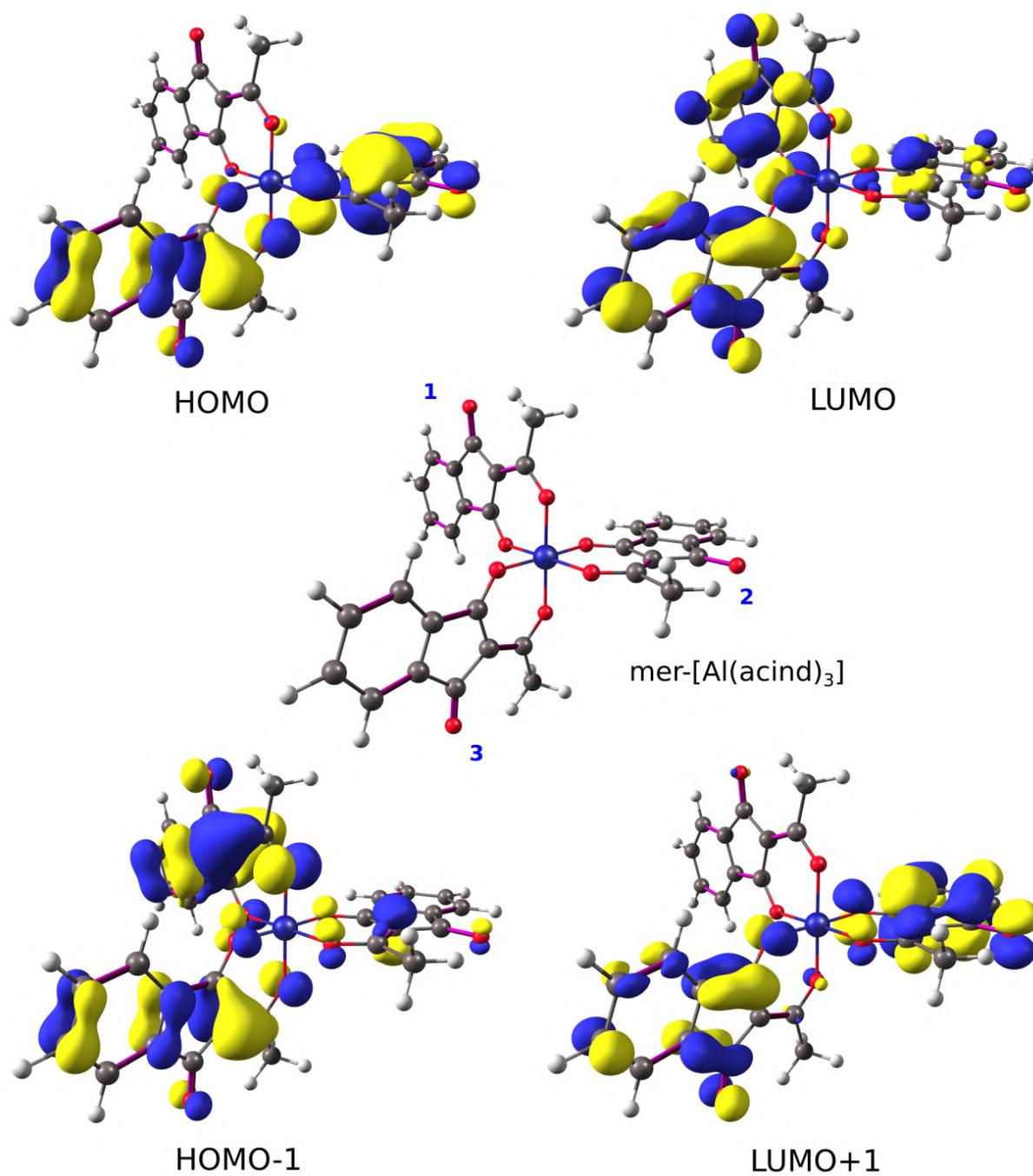


FIGURA 4.57: Orbitais KS para o complexo $mer-[Al(acind)_3]$ obtidos utilizando o método $B3LYP/6-31G(d)$.

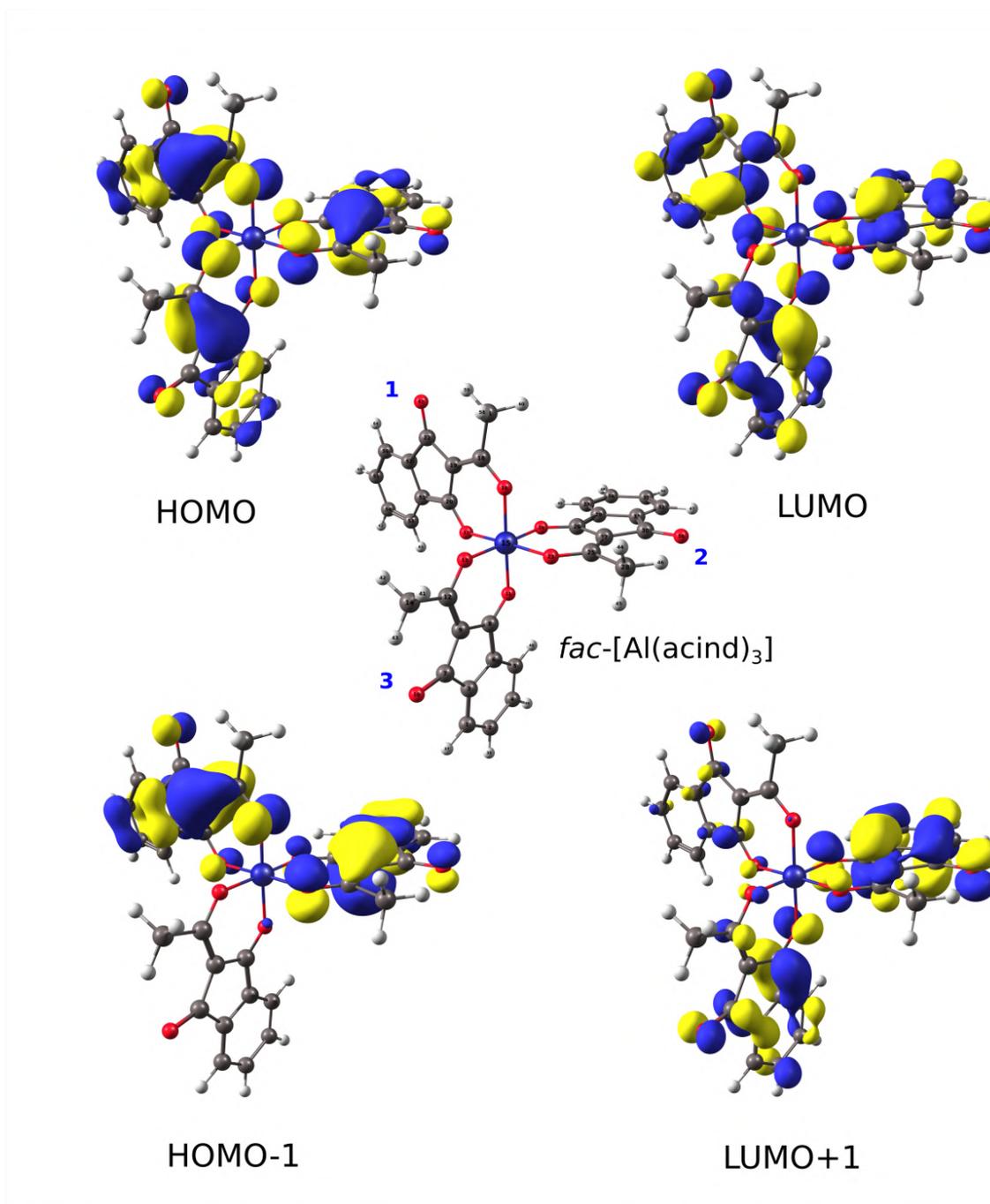


FIGURA 4.58: Orbitais KS para o complexo *fac*-[Al(acind)₃] obtidos utilizando o método *B3LYP/6-31G(d)*

Surpreendentemente, as energias dos orbitais de fronteira determinadas teoricamente (Tabela 4.10) demonstraram excelentes concordâncias com os dados obtidos experimentalmente pela técnica de voltametria cíclica (potencial de ionização, I_p , e energia de afinidade eletrônica, E_a) em conjunto com os espectros de absorção UV-vis dos filmes finos (E_{gap}) em especial para os sistemas [Al(aind)₃], [Al(propind)₃] e [Al(bind)₃] (Tabela 4.8). Vale sa-

liantar que de acordo com os valores HOMO-LUMO calculados para os diferentes isômeros *fac* e *mer*-[Al(acind)₃] não ocorrem significativas alterações nos níveis de energia HOMO e LUMO comparando-se os dois isômeros, conforme pode ser melhor visualizado na [Figura 4.59](#) e [Figura 4.60](#). Por outro lado, é possível observar uma nítida mudança nos níveis de energia HOMO-LUMO para especificamente para os sistemas *fac* e *mer*-[Al(tfind)₃]. Nesse caso, o grupo substituinte atua como retirador de elétrons -CF₃ provocando uma nítida diminuição nos níveis de energia tanto no nível HOMO quanto no LUMO de ambos os isômeros.

Os dados da [Tabela 4.10](#) demonstram ainda que as energias dos orbitais de fronteira dos complexos *mer*-[Al(acind)₃] são significativamente menores que aquelas do isômero *mer*-[Al(q)₃]. Por outro lado, as diferenças de energia observadas entre estes orbitais, o gap óptico (E_{opt}) são significativamente maiores que aquelas do último complexo (*mer*-[Al(q)₃]). Esse efeito pode ser explicado com base nas interações mais efetivas entre os átomos de oxigênio dos ligantes indandionatos com o íon Al³⁺, quando comparado com as interações Al-N existentes do complexo Al(q)₃.

TABELA 4.10: Energias dos orbitais KS de fronteira (HOMO e LUMO) e diferença de energia entre estes orbitais (*gap*), para as estruturas dos complexos otimizadas com a metodologia B3LYP/6-31G(d).

Complexos	HOMO(eV)	LUMO(eV)	E_{opt}(eV)
<i>fac</i> -[Al(aind) ₃]	-6,4754959	-2,3894326	4,08606
<i>mer</i> -[Al(aind) ₃]	-6,4395768	-2,3984124	4,04117
<i>fac</i> -[Al(propind) ₃]	-6,3930453	-2,3638539	4,02919
<i>mer</i> -[Al(propind) ₃]	-6,4017530	-2,3744664	4,02729
<i>fac</i> -[Al(butind) ₃]	-6,3900521	-2,3581395	4,03191
<i>mer</i> -[Al(butind) ₃]	-6,3680108	-2,3671193	4,00089
<i>fac</i> -[Al(bind) ₃]	-6,2632470	-2,3328329	3,93041
<i>mer</i> -[Al(bind) ₃]	-6,2395731	-2,3393637	3,90021
<i>fac</i> -[Al(tfind) ₃]	-7,0480236	-2,9687633	4,07926
<i>mer</i> -[Al(tfind) ₃]	-6,9750971	-2,9687633	4,00633
<i>mer</i> -[Alq ₃]	-5,0058084	-1,7317332	3,27408

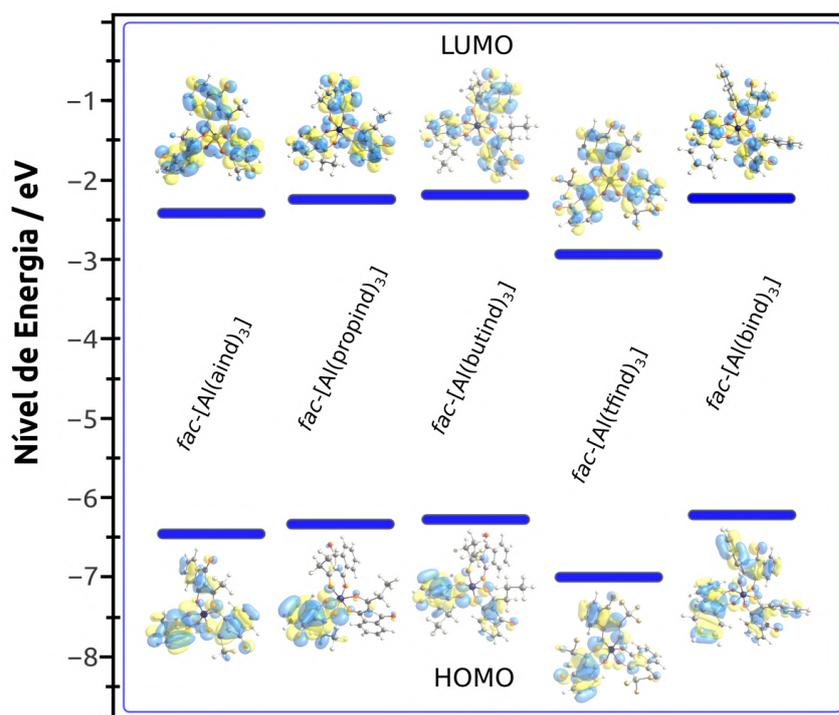


FIGURA 4.59: Níveis de energia HOMO-LUMO para os complexos $fac\text{-[Al(acind)}_3]$ calculados a partir do método $B3LYP/6-31G(d)$.

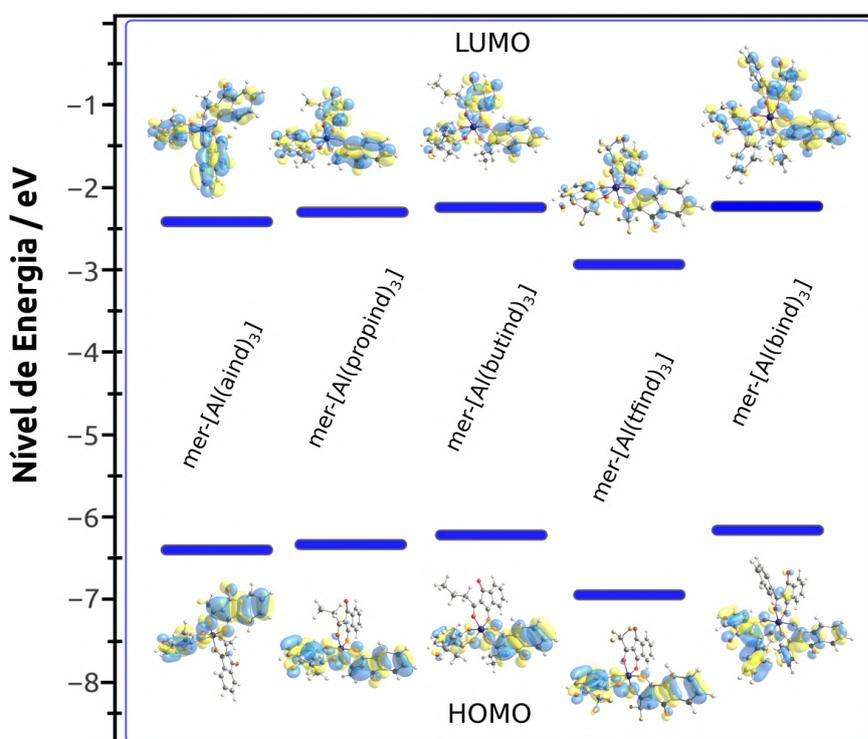


FIGURA 4.60: Níveis de energia HOMO-LUMO para os complexos $mer\text{-[Al(acind)}_3]$ calculados a partir do método $B3LYP/6-31G(d)$.

4.7.3 Propriedades Espectroscópicas dos complexos Al(acind)₃

As propriedades espectroscópicas dos isômeros dos complexos [Al(acind)₃] foram determinadas utilizando a Teoria do Funcional de Densidade Dependente do Tempo (TD-DFT) com os funcionais B3LYP, PBE1PBE, CAM-B3LYP e ω B97XD e empregando a base 6-31G(d). Os resultados obtidos das energias das transições do estado fundamental para estados singletos excitados ($S_0 \rightarrow S_i$) e as respectivas forças do oscilador encontram-se apresentadas na [Tabela 4.11](#). Na tabela são ainda apresentadas as energias dos estados tripletos de menores energias para cada isômero.

Com base nos dados apresentados pode-se observar que os funcionais B3LYP e PBE1PBE apresentam resultados mais consistentes com os dados experimentais, quando comparados com os funcionais CAM-B3LYP e ω B97XD, descrevendo melhor as transições em regiões de menores energias (maiores comprimentos de onda) [Figura 4.61](#). A transição mais intensa pode ser associada à uma transição do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$. Nenhuma diferença expressiva nas propriedades espectroscópicas dos complexos foi observada, nem mesmo quando grupos doadores de elétrons foram substituídos por o grupo altamente retirador de elétrons, como no caso dos isômeros do complexo [Al(tfnd)₃] em que o ligante tfnd possui grupos (CF₃) como substituintes. Como já mencionado na discussão das propriedades do estado fundamental dos compostos, o grupo indandionato confere às principais propriedades aos complexos desta série de forma quase independente do tipo de substituinte.

Além disso, os resultados sugerem que também não há diferenças significativas nas propriedades espectroscópicas dos isômeros *fac*- e *mer*-[Al(acind)₃]. Por outro lado, os resultados indicam um aumento das energias correspondentes à transição $S_0 \rightarrow S_1$ nos complexos com ligantes indandionatos, quando comparados com aquelas do complexo *mer*-Alq₃. Esse comportamento pode ser explicado com base nas maiores diferenças de energia HOMO-LUMO nos complexos com os ligantes indandionatos, considerando que os orbitais de fronteira, juntamente com os orbitais HOMO-1, HOMO-2 e LUMO+1 apresentam um papel importante nas transições eletrônicas de menores energias. Apesar dos dados teóricos evidenciarem maiores energias de absorção dos compostos com os indandionatos, os dados experimentais para emissão mostram que estes sistemas possuem máximos de emissão muito próximos aquele do complexo Alq₃. Neste contexto, estudos adicionais estão sendo realizados no sentido de compreender melhor os resultados obtidos.

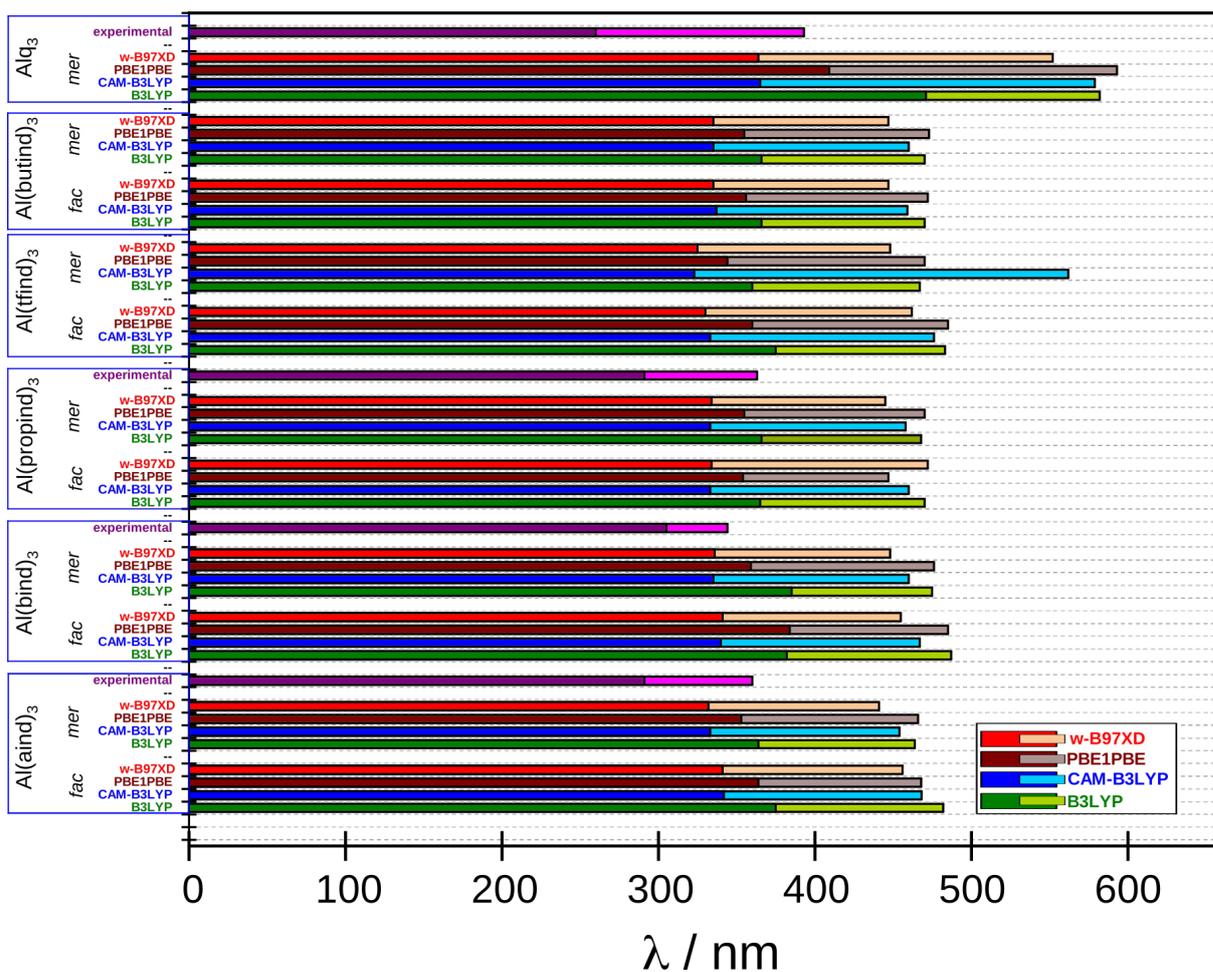


FIGURA 4.61: Desempenho dos funcionais de densidade (B3LYP, CAM-B3LYP, PBE1PBE e ω B97XD) para o cálculo das transições verticais singlete ($S_0 \rightarrow S_i$) e as energias dos estados tripleto de mais baixa energia dos complexos *mer* e *fac*-[Al(acind)₃] e *mer*-Alq₃ obtidos utilizando o método com o método *TD-DFT* e a base 6-31G(*d*).

TABELA 4.11: Energias de transições eletrônicas entre estados singletos $S_0 \rightarrow S_1$ (em nm) e suas respectivas forças do oscilador e energia do primeiro estado tripleto excitado (em nm).

Compostos	Métodos/Parâmetros	B3LYP	CAM-B3LYP	PBE1PBE	ω B97XD
fac-[Al(acind) ₃]	$\lambda(S_0 \rightarrow S_1)$	375 (0,0439)	271(0,1091)	333(0,0084)	270(0,0748)
	$\lambda(T_1)$	380 (0,0217)	342(0,0214)	364(0,0495)	341(0,0599)
mer-[Al(acind) ₃]	$\lambda(S_0 \rightarrow S_1)$	482 (—)	468 (—)	468 (—)	456 (—)
	$\lambda(T_1)$	332(0,0057)	267(0,1205)	318(0,0059)	267(0,0926)
fac-[Al(bind) ₃]	$\lambda(S_0 \rightarrow S_1)$	364(0,0339)	333(0,0410)	353(0,0473)	332(0,0327)
	$\lambda(T_1)$	464 (—)	454 (—)	466 (—)	441 (—)
mer-[Al(bind) ₃]	$\lambda(S_0 \rightarrow S_1)$	378(0,0896)	275(0,0817)	342(0,0115)	275(0,0972)
	$\lambda(T_1)$	382(0,0470)	288(0,3880)	369(0,1087)	287(0,3535)
fac-[Al(propind) ₃]	$\lambda(S_0 \rightarrow S_1)$	340(0,1410)	340(0,1410)	384(0,0463)	341(0,1308)
	$\lambda(T_1)$	487 (—)	467 (—)	485 (—)	455 (—)
mer-[Al(propind) ₃]	$\lambda(S_0 \rightarrow S_1)$	351(0,0173)	287(0,5003)	323(0,0620)	272(0,0227)
	$\lambda(T_1)$	369(0,0527)	335(0,1444)	359(0,0895)	287(0,4743)
fac-[Al(tfnd) ₃]	$\lambda(S_0 \rightarrow S_1)$	385(0,0120)			336(0,1353)
	$\lambda(T_1)$	475 (—)	460 (—)	476 (—)	448 (—)
mer-[Al(propind) ₃]	$\lambda(S_0 \rightarrow S_1)$	359(0,0067)	268(0,0583)	320(0,0108)	267(0,0495)
	$\lambda(T_1)$	365(0,0425)	333(0,0675)	354(0,0504)	334(0,0645)
fac-[Al(propind) ₃]	$\lambda(S_0 \rightarrow S_1)$	470 (—)	460 (—)	447 (—)	472 (—)
	$\lambda(T_1)$	343(0,0047)	268(0,1328)	319(0,007)	267(0,1064)
mer-[Al(propind) ₃]	$\lambda(S_0 \rightarrow S_1)$	366(0,0362)	333(0,0687)	355(0,0489)	334(0,0659)
	$\lambda(T_1)$	468 (—)	458 (—)	470 (—)	445 (—)
fac-[Al(tfnd) ₃]	$\lambda(S_0 \rightarrow S_1)$	353(0,0153)	274(0,0132)	354(0,0754)	273(0,0304)
	$\lambda(T_1)$	375(0,0628)	333(0,1131)	360(0,0738)	330(0,1065)
mer-[Al(tfnd) ₃]	$\lambda(S_0 \rightarrow S_1)$	483 (—)	476 (—)	485 (—)	462 (—)
	$\lambda(T_1)$	344(0,0175)	271(0,0653)	344(0,0626)	271(0,0371)
fac-[Al(butind) ₃]	$\lambda(S_0 \rightarrow S_1)$	360(0,0890)	323(0,1265)		325(0,0267)
	$\lambda(T_1)$	467 (—)	562 (—)	470 (—)	448 (—)
mer-[Al(butind) ₃]	$\lambda(S_0 \rightarrow S_1)$	344(0,007)	267(0,0749)	323(0,0094)	267(0,0531)
	$\lambda(T_1)$	366(0,0461)	337(0,0787)	356(0,0236)	335(0,0748)
fac-[Al(butind) ₃]	$\lambda(S_0 \rightarrow S_1)$	470 (—)	459 (—)	472 (—)	447 (—)
	$\lambda(T_1)$	346(0,005)	268(0,1136)	316(0,0069)	268(0,0932)
mer-[Al(butind) ₃]	$\lambda(S_0 \rightarrow S_1)$	366(0,0395)	335(0,034)	355(0,0475)	335(0,0636)
	$\lambda(T_1)$	470 (—)	460 (—)	473 (—)	447 (—)
mer-[Alq ₃]	$\lambda(S_0 \rightarrow S_1)$	393(0,0144)	286(0,0162)	348(0,0166)	285(0,0159)
	$\lambda(T_1)$	471(0,0425)	365(0,1011)	409(0,0761)	364(0,1011)
mer-[Alq ₃]	$\lambda(S_0 \rightarrow S_1)$	427(0,0670)			
	$\lambda(T_1)$	582 (—)	579 (—)	593 (—)	552 (—)

4.7.4 Energias de reorganização dos complexos Al(acind)₃

As energias de reorganização dos elétrons (λ_e) e buracos (λ_b) dos isômeros para os complexos Al(acind)₃ foram determinadas teoricamente de acordo com o procedimento supracitado. Os valores de energias das estruturas otimizadas para cada isômero neutro e seus respectivos íons (cátions e ânions), assim como as energias das espécies neutras e íons nas estruturas da outra espécie estão apresentados na [Tabela 4.12](#). De posse destes dados, foram determinadas as energias λ_1 , λ_2 , λ_3 e λ_4 , então a partir destas, as energias de reorganização dos elétrons λ_e e λ_b .

A [Tabela 4.13](#) apresenta as energias de reorganização dos complexos contendo os ligantes indandionatos e do isômero *mer*-[Alq₃]. Os valores determinados para o isômero *mer*-[Alq₃] é muito próximo àquele determinado em outros trabalhos.^[247,248] As energias de reorganização tanto de elétrons quanto de buracos para todos os complexos com os ligantes 1,3-indandionatos, mostram-se significativamente maiores que aquelas do isômero *mer*-[Alq₃], utilizado como referencial neste trabalho. Ao contrário do que foi observado nas propriedades espectroscópicas, as alterações nos grupos substituintes resultou em grande mudança nos valores de energia de reorganização para o complexo [Al(butind)₃] em ambas as formas isoméricas. As principais diferenças ocorre para os sistemas contendo um grupo retirador de elétrons ou um grupo muito volumoso, como nos casos dos complexos Al(tfind)₃ e Al(butind)₃, respectivamente. No primeiro caso, a contribuição é predominante para a reorganização do sistema ao recebe buracos, como observado pelos valores altos de λ_b para o complexo Al(tfind)₃. Por outro lado, os isômeros do complexo Al(butind)₃ apresentam os maiores valores λ_e e entre todos os sistemas investigados. De acordo com os dados da [Tabela 4.12](#) também é observado um valor anômalo de λ_b para o isômero *fac*-[Al(propind)₃].

TABELA 4.12: Tabelas das energias livres (em Hartrees) previstas teoricamente para os complexos neutros e nas formas catiônica e aniônica. Os cálculos para os complexos neutros foram realizados utilizando-se a metodologia B3LYP/6-31G(d), enquanto os cálculos envolvendo cátions e ânions foram realizados com a metodologia irrestrita UB3LYP/6-31G(d).

Energias dos complexos neutros (A^0) e dos cátions e ânions ($A^{+/-}$) nas geometrias do complexo A^0						
Neutra	Alq ₃	[Al(aind) ₃]	[Al(bind) ₃]	[Al(propind) ₃]	[Al(tfind) ₃]	[Al(butind) ₃]
<i>fac</i>	–	-2189,54049	-2764,59058	-2307,39884	-3082,71959	-2425,26002
<i>mer</i>	-1672,02558	-2189,54064	-2764,59092	-2307,39913	-3082,72067	-2425,26015
Ânion						
<i>fac</i>	–	-2189,58869	-2764,64129	-2307,44621	-3082,78926	-2425,30582
<i>mer</i>	-1672,046658	-2189,58879	-2764,64107	-2307,44633	-3082,78973	-2425,30574
Cátion						
<i>fac</i>	–	-2189,26321	-2764,32038	-2307,1189	-3082,41691	-2424,98079
<i>mer</i>	-1671,795677	-2189,25929	-2764,32089	-2307,11928	-3082,41863	-2424,98117
Energias dos cátions e ânions otimizados ($A^{+/-}$)						
Ânion						
<i>fac</i>	–	-2189,596162	-2764,650336	-2307,45486	-3082,796699	-2425,316306
<i>mer</i>	-1672,052685	-2189,595956	-2764,649729	-2307,454855	-3082,797079	-2425,316019
Cátion						
<i>fac</i>	–	-2189,268517	-2764,329346	-2307,128099	-3082,425109	-2424,991043
<i>mer</i>	-1671,797355	-2189,26923	-2764,329955	-2307,127743	-3082,429456	-2424,991754
Energias das moléculas A^0 nas geometrias dos cátions e ânions otimizadas						
Ânion						
<i>fac</i>	–	-2189,533754	-2764,585817	-2307,393074	-3082,713208	-2425,253881
<i>mer</i>	-1672,019246	-2189,534185	-2764,58599	-2307,393347	-3082,714395	-2425,25396
Cátion						
<i>fac</i>	–	-2189,538923	-2764,588044	-2307,128097	-3082,712508	-2424,258222
<i>mer</i>	-1672,018572	-2189,838561	-2764,587976	-2307,395778	-3082,713038	-2424,258767

Ambos os isômeros *fac* e *mer*-[Al(aind)₃] apresentam menores energias de reorganização para buracos (λ_b) do que para elétrons (λ_e), salvas as exceções discutidas anteriormente em relação aos compostos Al(tfind)₃ e Al(butind)₃. No entanto, as diferenças entre os valores de λ_e e λ_b são menores para os isômeros *mer* que para os isômeros *fac*. Esse comportamento sugere que os isômeros *fac* dos sistemas com os ligantes indandionatos po-

deriam excepcionalmente se comportar como transportadores buracos. Porém, os isômeros *mer*-[Al(aind)₃] podem atuar como um ou outro tipo de transportador de carga, dependendo da contribuição da integral de transferência de carga (V). Deve-se ressaltar que mesmo λ_b sendo significativamente maior que λ_e para o isômero *mer*-[Alq₃], este isômero é um excelente transportador de elétrons melhor que de buracos. Isso evidencia que uma análise detalhada da habilidade transportadora de carga deve levar em conta não somente as energias de reorganização λ_e e λ_b , porém também os valores de V . Comparando-se nossos resultados com aqueles do isômero *mer*- [Alq₃], pode-se esperar que os isômeros *mer*-[Al(aind)₃] sejam transportadores de elétrons mais eficientes que transportadores de buracos.

TABELA 4.13: Energias de reorganização dos isômeros geométricos *fac* e *mer* dos compostos de fórmulas moleculares [Al(aind)₃] e [Alq₃].

Compostos/Isômeros	Alq ₃	[Al(aind) ₃]	[Al(bind) ₃]	[Al(propind) ₃]	[Al(find) ₃]	[Al(propind) ₃]
λ_1 (hartree)						
<i>fac</i>	–	0,007471	0,009041	0,008655	0,007437	0,010482
<i>mer</i>	0,006027	0,007157	0,008656	0,008528	0,007346	0,010283
λ_3 (hartree)						
<i>fac</i>	–	0,005303	0,00897	0,009229	0,008203	0,010246
<i>mer</i>	0,001678	0,009944	0,009056	0,008462	0,010822	0,010579
λ_2 (hartree)						
<i>fac</i>	–	0,006731	0,004765	0,005762	0,006381	0,006134
<i>mer</i>	0,006331	0,00645	0,004927	0,005786	0,006274	0,006186
λ_4 (hartree)						
<i>fac</i>	–	0,001562	0,002538	0,270739	0,007081	0,001793
<i>mer</i>	0,007005	0,002074	0,002941	0,003355	0,007631	0,001379
λ_e (eV)						
<i>fac</i>	–	0,38645630	0,37568059	0,39230675	0,37600713	0,45214462
<i>mer</i>	0,33627848	0,37026552	0,36961245	0,38950398	0,37061927	0,44814455
λ_b (eV)						
<i>fac</i>	–	0,18680626	0,31314879	7,61832124	0,41589904	0,32759805
<i>mer</i>	0,23627659	0,32702661	0,32645517	0,32155711	0,50213196	0,32539392

É importante destacar que de todos os elétrons em uma molécula, aqueles que contri-

buem para os orbitais de fronteira (HOMO-LUMO) são os menos ligados à molécula e, portanto, estão mais intimamente relacionados às propriedades de transporte de carga do material. Portanto, um HOMO mais deslocalizado sugeriria que o buraco se moveria mais facilmente entre as moléculas e levaria a um melhor transporte intermolecular de carga. Por outro lado, o HOMO mais localizado não será favorável ao transporte de buracos e o LUMO mais localizado também não será favorável ao transporte de elétrons.^[142,249] Para a molécula carregada (cátion e ânion), os orbitais unicamente ocupados (SOMO) mais deslocalizado sugerem que os elétrons são mais móveis e poderiam ser facilmente promovido de uma molécula a outra, o que obviamente aumenta a frequência do “salto” intermolecular (regime *hopping*) e conseqüentemente a mobilidade dos portadores de carga.^[250]

Apesar das integrais de transferência de carga somente serem determinadas utilizando dados de interações intermoleculares a partir das estruturas experimentais, ou por estudos teóricos que pressupõem a existência de algumas interações específicas, a mobilidade de carga pode ser estimada fazendo-se uma análise dos orbitais moleculares das espécies.^[142] Por exemplo, considerando-se que os buracos são transportados através do HOMO, enquanto os elétrons são transportados através do LUMO, e que este último orbital é mais deslocalizado nos isômeros *mer*-[Al(acind)₃] do que nos respectivos isômeros *fac*-[Al(aind)₃] (Figura 4.57 e Figura 4.58) espera-se que a mobilidade de elétrons seja mais efetiva na primeira classe do que na segunda classe de isômeros. Por outro lado, como discutido anteriormente, o HOMO está mais deslocalizado no isômero *fac*-[Al(aind)₃], podendo, este fato, contribuir para que a carga predominantemente transportada neste isômero seja os buracos.

Adicionalmente, uma análise sobre os orbitais KS unicamente ocupados (SOMO) nos isômeros carregados, podem fornecer informações qualitativas sobre as mobilidades de cargas. Neste caso, para as moléculas carregadas apresentando SOMO altamente deslocalizado, os elétrons deveriam ter maiores mobilidades e facilmente se deslocar na entidade molecular, aumentando assim a frequência de uma transferência de carga entre duas moléculas que encontram-se interagindo por ligações intermoleculares. Como pode ser observado nas Figura 4.62 e Figura 4.63, o SOMO do ânion no isômero *mer*-[Al(aind)₃]⁻ está bastante deslocalizado na entidade molecular, enquanto que para o cátion esse orbital está deslocalizado praticamente sobre uma molécula do ligante no isômero *mer*-[Al(acind)₃]⁺. Esse dado sugere que, dependendo das interações intermoleculares, este isômero pode

contribuir para uma alta mobilidade de elétrons. No caso do isômero *fac*-[Al(acind)₃], apesar do SOMO está deslocalizado em ambas espécies carregadas (Figura 4.63), somente os buracos devem apresentar alta mobilidade, pois este isômero demonstrou alta energia de reorganização para transporte de elétrons.

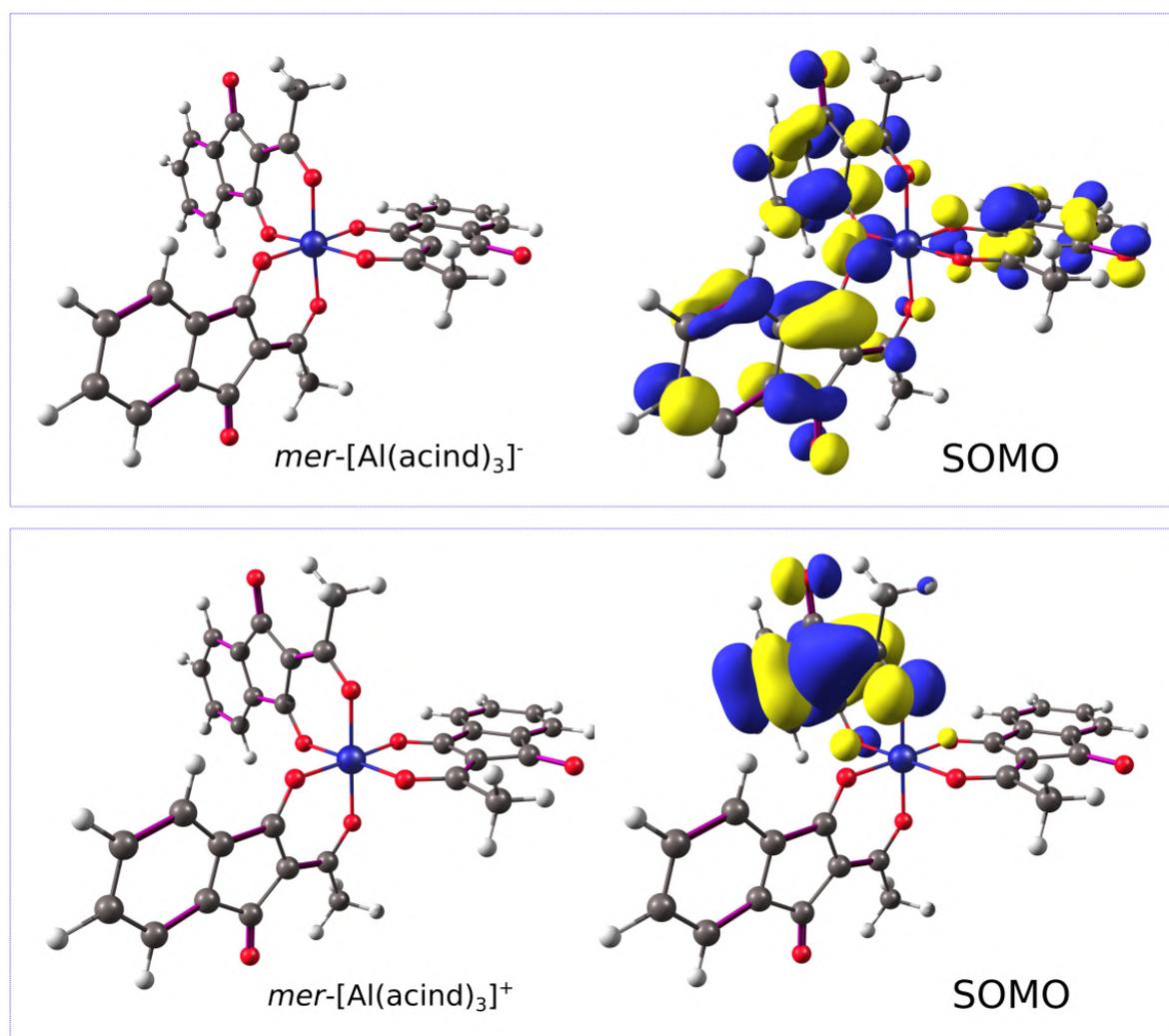


FIGURA 4.62: Geometrias moleculares otimizadas para os complexos *mer*-[Al(acind)₃]⁻ e *mer*-[Al(acind)₃]⁺ e orbitais KS unicamente ocupados (SOMO) obtidos utilizando o método *UB3LYP/6-31G(d)*.

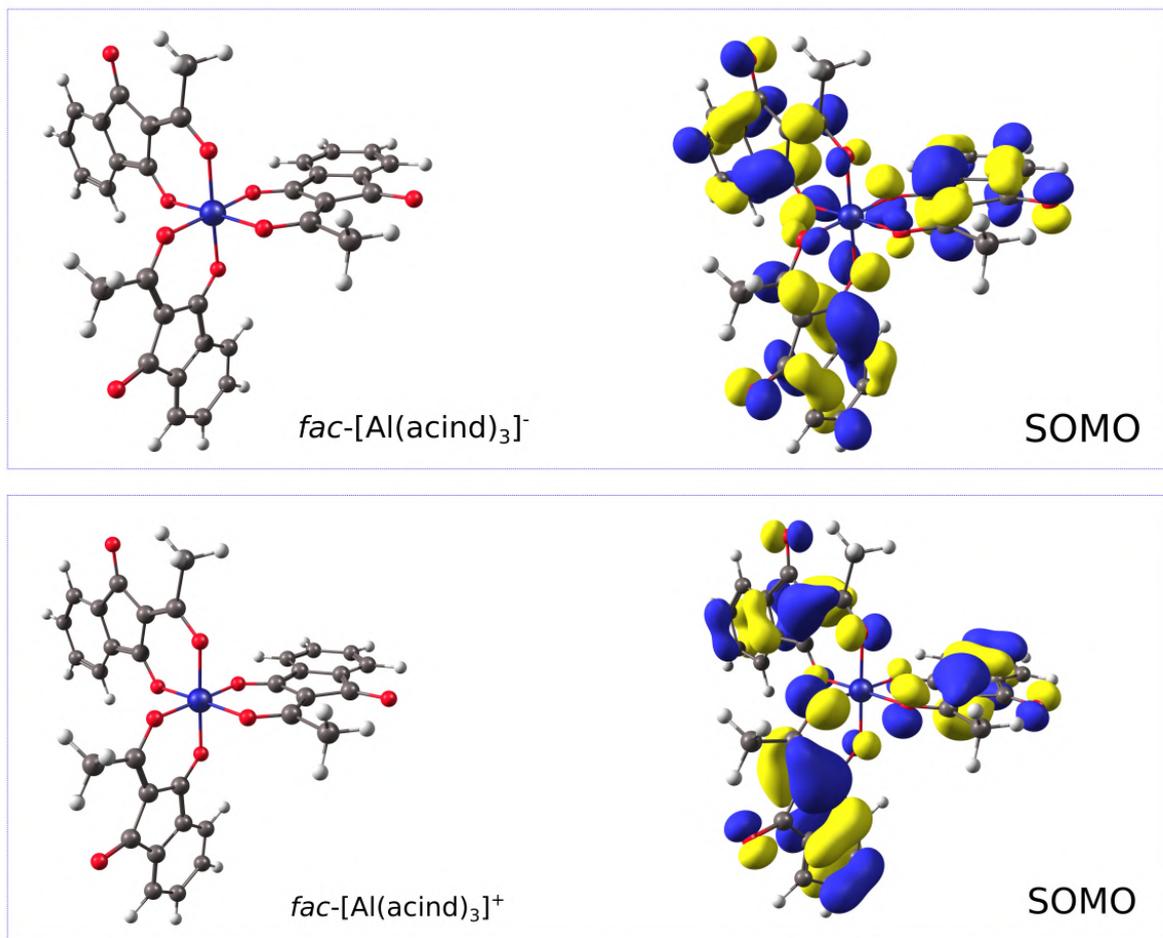


FIGURA 4.63: Geometrias moleculares otimizadas para os complexos $fac-[Al(acind)_3]^-$ e $fac-[Al(acind)_3]^+$ e orbitais KS unicamente ocupados (SOMO) obtidos utilizando o método $UB3LYP/6-31G(d)$.

CAPÍTULO 5

Considerações Finais



5.1 Conclusões

Este trabalho reportou a síntese, caracterização, estudo das propriedades foto- e eletroluminescente de 16 novos compostos de coordenação a base de íons Al^{3+} e Ga^{3+} contendo β -dicetonas cíclicas da classe das 2-acil-1,3-indandiona (acind) e 2-acil-1-indanona (ind), contendo diferentes grupos substituintes. Os compostos sintetizados foram caracterizadas por análise elementar (CHN) e técnicas espectroscópicas de FTIR e RMN ^1H . A estabilidade térmica dos complexos foi avaliada através das análises de TG e DSC em diferentes condições de atmosfera (N_2 e Ar sintético). As propriedades óticas e luminescentes dos compostos foram avaliadas por espectroscopia de absorção na região UV-Vis, fotoluminescência no estado estacionário e resolvida no tempo. Além disso, por meio de cálculos DFT e TD-DFT foram realizados estudos com relação às propriedades estruturais, espectroscópicas e de transporte de carga.

Os estudos luminescentes indicaram que os novos complexos de íons Al^{3+} e Ga^{3+} contendo ligantes 2-acil-1,3-indandiona (acind) e 2-acil-1-indanona (ind) apresentaram alta intensidade de fluorescência na região do verde (490 - 520 nm) e azul (445-490 nm), respectivamente. Os espectros de luminescência resolvidos no tempo a temperatura de 77 K mostraram que a partir de 0,1 ms de tempo de atraso, a emissão dos compostos é predominantemente dominada pela banda de fosforescência com intensidade máxima entre 550-575 nm. Os dados de voltametria cíclica em conjunto com os espectros de absorção UV-Vis forneceram os valores das energias HOMO-LUMO e do gap óptico (E_{opt}) dos complexos sintetizados. Esses compostos foram aplicados como camada emissora em dispositivos eletroluminescentes fabricados por em duas configurações distintas (bi- e tricamada). Para isso, os compostos foram depositados termicamente na forma de filmes finos, os quais foram caracterizados por UV-vis, FTIR e fotoluminescência, mostrando a estabilidade dos compostos frente as condições de fabricação dos dispositivos.

Foi demonstrado que as propriedades eletroluminescentes são fortemente dependentes da configuração do dispositivo, em que os OLEDs ITO/ β -NPB/[Al(acind) $_3$]/LiF/Al mostraram forte eletroluminescência na região do vermelho, enquanto aqueles com configuração ITO/ β -NPB/spiro-2CBP/[Al(acind) $_3$]/Al exibiram alta intensidade de emissão na

região do verde. Mostrando assim que os dispositivos fabricados exibem cores de emissão que podem ser sintonizadas de acordo com a configuração escolhida para o OLED, sugerindo que estes dispositivos estão operando por meio de diferentes mecanismos. Com base no diagrama de níveis de energia HOMO-LUMO dos compostos aplicados na fabricação do OLED ITO/ β -NPB/spiro-2CBP/[Al(acind)₃]/Al, as propriedades eletroluminescentes desse dispositivo surge a partir da direta combinação de cargas na camada emissora formada pelos complexos Al-indandionato. Por outro lado, as propriedades de eletroluminescência apresentada pelo dispositivo ITO/ β -NPB/[Al(acind)₃]/LiF/Al surge devido a formação de éxcitons na interface dos filmes β -NPB/Al³⁺-indandionatos, em que os complexos Al³⁺-indandionatos e o β -NPB atuam como aceitadores e doadores, respectivamente. Sugerindo nesse caso que ocorre uma emissão TADF baseada por éxciplex.

O dispositivo OLED fabricado utilizando o complexo [Al(bzi)₃] como camada emissora na configuração ITO/ β -NPB/[Al(bzi)₃]/LiF/Al, mostrou eletroluminescência verde, indicando que combinação de elétrons e buracos ocorre na camada formada pelo Al(bzi)₃, esse complexo apresenta nível de energia HOMO (-5,8 eV) próximo da camada injetora de buracos β -NPB (-5.2 eV), facilitando a mobilidade de buracos entre a camada β -NPB e o Al(bzi)₃, levando a combinação de elétron/buraco na camada emissora. Assim, embora esse dispositivo tenha configuração bicamada similar aqueles OLEDs contendo os complexos [Al(acind)₃], uma menor diferença de energia entre os orbitais HOMO dos sistemas β -NPB/Al(bzi)₃ nesse dispositivo provoca um aumento na eficiência de eletroluminescência.

A partir da perspectiva teórica, o estudo das propriedades de transporte de cargas foi realizado com base na teoria de Marcus, analisando as energias de reorganização para mobilidade de elétrons (λ_e) e buracos (λ_b). Nesse sentido, as estruturas geométricas dos isômeros *mer*- e *fac*-[Al(acind)₃] em seus estados neutros, catiônicos e aniônicos foram otimizadas por meio de cálculos DFT/B3LYP/6-31G(d). De acordo com esse parâmetro, alguns dos isômeros *fac*-[Al(acind)₃] apresentaram forte tendência a se comportar como transportadores buracos, enquanto, os isômeros *mer*-[Al(acind)₃] apresentaram valores sugerindo que esses sistemas podem atuar como transportadores de elétrons ou de buracos, a depender da contribuição da integral de transferência de carga (V). A análise qualitativa da deslocalização dos orbitais HOMO, LUMO e SOMO obtidos a partir dos diferentes isômeros na forma neutra e carregada corroboraram com os resultados obtidos das energias de reorganização.

É importante destacar que diferente das propriedades espectroscópicas onde praticamente não são observadas mudanças significativas entre os isômeros *mer*- e *fac*-[Al(acind)₃] e nem alterações com relação aos diferentes grupos substituintes nos ligantes. No caso do transporte de cargas, tanto os isômeros dos complexos quanto os grupos substituintes provocam alterações no transporte de carga, em especial para o grupo -CF₃ (tfind) retirador de elétrons e aqueles mais volumosos, como o butind. Ademais, as energias dos orbitais de KS (HOMO-LUMO) calculados teoricamente mostraram boa correlação quando comparados com os valores estimados experimentalmente a partir da E_a (afinidade eletrônica) e E_{opt}. E dos diferentes funcionais utilizados na descrição das propriedades ópticas o B3LYP e PBE1PBE estiveram em bom acordo com os dados experimentais, quando comparados com o CAM-B3LYP e ωB97XD, descrevendo melhor as transições em regiões de menores energias.

A partir dos estudos e resultados promissores apresentados nesse trabalho, almejamos dar continuidade no desenvolvimento dessas classes de compostos. Abaixo está listada algumas perspectivas pra o prosseguimento dos próximos trabalhos:

- Sintetizar novas β-dicetonas 2-acil-1,3-indandionatos e 2-acil-1-indanonatos contendo grupos substituintes cujas propriedades químicas melhorem as características de injeção e transporte dos elétrons e/ou buracos;
- Obter as estruturas cristalográficas dos complexos sintetizados e seus possíveis isômeros *mer*- e *fac* dos [M(acind)₃] e [M(ind)₃];
- Realizar o cálculos da integral de troca *V* a partir das geometrias obtidas da estrutura cristalina do monocristal, a partir das informações adicionais como, empacotamento e interações intermoleculares;
- Otimização dos dispositivos OLEDs com variação de espessura das camadas, utilização de outros compostos que possam balancear mobilidade de elétrons e buracos, fornecendo dispositivos mais eficientes;
- Fabricar dispositivos OLEDs contendo os complexos de Ga(acind)₃ e Ga(ind)₃, avaliar o comportamento desses complexos como camada emissora, e as propriedades de mobilidade de carga;

Referências Bibliográficas

- [1] OSTROVERKHOVA, O. Organic optoelectronic materials: mechanisms and applications. *Chemical Reviews*, v. 116, n. 22, p. 13279–13412, 2016.
- [2] ADACHI, C. Third-generation organic electroluminescence materials. *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 53, n. 6, p. 060101, 2014.
- [3] JOU, J.-H.; KUMAR, S.; AGRAWAL, A.; LI, T.-H.; SAHOO, S. Approaches for fabricating high efficiency organic light emitting diodes. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 3, n. 13, p. 2974–3002, 2015.
- [4] KALYANI, N. T.; DHOBLE, S. Organic light emitting diodes: Energy saving lighting technology—a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, n. 5, p. 2696–2723, 2012.
- [5] WANG, J.; ZHANG, F.; ZHANG, J.; TANG, W.; TANG, A.; PENG, H.; XU, Z.; TENG, F.; WANG, Y. Key issues and recent progress of high efficient organic light-emitting diodes. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 17, p. 69–104, 2013.
- [6] YANG, X.; XU, X.; ZHOU, G. Recent advances of the emitters for high performance deep-blue organic light-emitting diodes. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 3, p. 913–944, 2015.

- [7] KALYANI, N. T.; DHOBLE, S. Novel materials for fabrication and encapsulation of OLEDs. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 44, p. 319 – 347, 2015.
- [8] HUMPHREYS, C. J. Solid-state lighting. *MRS bulletin*, v. 33, n. 04, p. 459–470, 2008.
- [9] NAKAMURA, S. Background story of the invention of efficient ingan blue-light-emitting diodes (nobel lecture). *Angewandte Chemie International Edition*, v. 54, n. 27, p. 7770–7788, 2015.
- [10] AMANO, H. Growth of gan layers on sapphire by low-temperature-deposited buffer layers and realization of p-type gan by magnesium doping and electron beam irradiation (nobel lecture). *Angewandte Chemie International Edition*, v. 54, n. 27, p. 7764–7769, 2015.
- [11] AKASAKI, I. Nobel lecture: Fascinated journeys into blue light. *Rev. Mod. Phys.*, v. 87, p. 1119–1131, Oct 2015.
- [12] SASABE, H.; KIDO, J. Development of high performance OLEDs for general lighting. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 1, n. 9, p. 1699–1707, 2013.
- [13] JIN-YOUNG, C. Businesskorea. <http://www.businesskorea.co.kr/news/articleView.html?idxno=20366>. Online; acessado em: 2018-08-10.
- [14] XIAO, L.; CHEN, Z.; QU, B.; LUO, J.; KONG, S.; GONG, Q.; KIDO, J. Recent progresses on materials for electrophosphorescent organic light-emitting devices. *Advanced Materials*, v. 23, n. 8, p. 926–952, 2011.
- [15] TREMBLAY, J. F. The rise of OLED displays. *Chemical & Engineering News*, v. 94, n. 28, p. 29–34, 2016.
- [16] OLED-INFO. OLED-Info, Metalgrass Software. Online; acessado em: 2018-11-10.
- [17] JOLED2017. LEDinside, a business division of trendforce corp. http://www.ledinside.com/news/2015/3/joled_plans_to_mass_produce_oled_displays_by_2017. Online; acessado em: 2018-11-10.

- [18] DAS, R. OLED display market to reach \$25.5bn in 2018. <http://www.idtechex.com/en/research-article/oled-display-market-to-reach-25-5bn-in-2018/15287>. Online; acessado em: 2019-01-03.
- [19] LEE, J.; CHEN, H.-F.; BATAGODA, T.; COBURN, C.; DJUROVICH, P. I.; THOMPSON, M. E.; FORREST, S. R. Deep blue phosphorescent organic light-emitting diodes with very high brightness and efficiency. *Nature materials*, v. 15, n. 1, p. 92, 2016.
- [20] CHEN, W.-C.; LEE, C.-S.; TONG, Q.-X. Blue-emitting organic electrofluorescence materials: progress and prospective. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 3, p. 10957–10963, 2015.
- [21] KALYANI, N. T.; SWART, H. C.; DHOBLE, S. J. *Principles and applications of organic light emitting diodes (OLEDs)*. Woodhead Publishing, 2017.
- [22] KAN, W.; DUAN, C.; SUN, M.; HAN, C.; XU, H. Dual encapsulation of electron transporting materials to simplify high-efficiency blue thermally activated delayed fluorescence devices. *Chemistry of Materials*, v. 28, n. 19, p. 7145–7157, 2016.
- [23] XU, H.; CHEN, R.; SUN, Q.; LAI, W.; SU, Q.; HUANG, W.; LIU, X. Recent progress in metal-organic complexes for optoelectronic applications. *Chemical Society Reviews*, v. 43, n. 10, p. 3259–3302, 2014.
- [24] CZERWIENIEC, R.; YU, J.; YERSIN, H. Blue-light emission of Cu(I) complexes and singlet harvesting. *Inorganic chemistry*, v. 50, n. 17, p. 8293–8301, 2011.
- [25] FAN, C.; YANG, C. Yellow/orange emissive heavy-metal complexes as phosphors in monochromatic and white organic light-emitting devices. *Chemical Society Reviews*, v. 43, n. 17, p. 6439–6469, 2014.
- [26] KIDO, J.; OKAMOTO, Y. Organo lanthanide metal complexes for electroluminescent materials. *Chemical Reviews*, v. 102, n. 6, p. 2357–2368, 2002.
- [27] XU, H.; SUN, Q.; AN, Z.; WEI, Y.; LIU, X. Electroluminescence from europium (III) complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 293, p. 228–249, 2015.

- [28] REYES, R.; CREMONA, M.; TEOTONIO, E.; BRITO, H.; MALTA, O. Molecular electrophosphorescence in (Sm, Gd)- β -diketonate complex blend for OLED applications. *Journal of Luminescence*, v. 134, p. 369–373, 2013.
- [29] KALINOWSKI, J.; STAMPOR, W.; MEZYK, J.; COCCHI, M.; VIRGILI, D.; FATTORI, V.; DI MARCO, P. Quenching effects in organic electrophosphorescence. *Physical Review B*, v. 66, n. 23, p. 235321, 2002.
- [30] KONDAKOV, D.; PAWLIK, T.; HATWAR, T.; SPINDLER, J. Triplet annihilation exceeding spin statistical limit in highly efficient fluorescent organic light-emitting diodes. *Journal of Applied Physics*, Woodbury, v. 106, n. 12, p. 124510, 2009.
- [31] REINEKE, S.; BALDO, M. A. Recent progress in the understanding of exciton dynamics within phosphorescent OLEDs. *physica status solidi (a)*, v. 209, n. 12, p. 2341–2353, 2012.
- [32] ZHANG, Q.; LI, B.; HUANG, S.; NOMURA, H.; TANAKA, H.; ADACHI, C. Efficient blue organic light-emitting diodes employing thermally activated delayed fluorescence. *Nature Photonics*, v. 8, n. 4, p. 326, 2014.
- [33] DIAS, F. B.; BOURDAKOS, K. N.; JANKUS, V.; MOSS, K. C.; KAMTEKAR, K. T.; BHALLA, V.; SANTOS, J.; BRYCE, M. R.; MONKMAN, A. P. Triplet harvesting with 100% efficiency by way of thermally activated delayed fluorescence in charge transfer OLED emitters. *Advanced Materials*, v. 25, n. 27, p. 3707–3714, 2013.
- [34] BOCHKAREV, L.; ROZHKOV, A.; BOCHKAREV, M. Electroluminescent lanthanide-containing polymers. *Polymer Science Series C*, v. 56, n. 1, p. 59–71, 2014.
- [35] SINGH, D.; NISHAL, V.; BHAGWAN, S.; SAINI, R. K.; SINGH, I. Electroluminescent materials: Metal complexes of 8-hydroxyquinoline-a review. *Materials & Design*, 2018.
- [36] LI, G.; CONGRAVE, D. G.; ZHU, D.; SU, Z.; BRYCE, M. R. Recent advances in luminescent dinuclear iridium (III) complexes and their application in organic electroluminescent devices. *Polyhedron*, v. 140, p. 146–157, 2018.

- [37] BIZZARRI, C.; HUNDEMER, F.; BUSCH, J.; BRASE, S. Triplet emitters versus TADF emitters in OLEDs: A comparative study. *Polyhedron*, v. 140, p. 51–66, 2018.
- [38] BIZZARRI, C.; SPULING, E.; KNOLL, D. M.; VOLZ, D.; BRÄSE, S. Sustainable metal complexes for organic light-emitting diodes (OLEDs). *Coordination Chemistry Reviews*, v. 373, p. 49–82, 2018.
- [39] TANG, C. W.; VANSLYKE, S. A. Organic electroluminescent diodes. *Applied physics letters*, v. 51, n. 12, p. 913–915, 1987.
- [40] FUKUSHIMA, T.; KAJI, H. Green- and blue-emitting tris (8-hydroxyquinoline) aluminum (III)(Alq₃) crystalline polymorphs: preparation and application to organic light-emitting diodes. *Organic Electronics*, v. 13, n. 12, p. 2985–2990, 2012.
- [41] LIMA, C. F.; TAVEIRA, R. J.; COSTA, J. C.; FERNANDES, A. M.; MELO, A.; SILVA, A. M.; SANTOS, L. M. Understanding m–ligand bonding and mer-/fac-isomerism in tris (8-hydroxyquinolate) metallic complexes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 18, n. 24, p. 16555–16565, 2016.
- [42] EL-NAHASS, M.; FARID, A.; ATTA, A. Structural and optical properties of tris (8-hydroxyquinoline) aluminum (iii)(alq₃) thermal evaporated thin films. *Journal of alloys and compounds*, v. 507, n. 1, p. 112–119, 2010.
- [43] DEATON, J. C.; PLACE, D. W.; BROWN, C. T.; RAJESWARAN, M.; KONDAKOVA, M. E. The blue aluminum and gallium chelates for oleds. *Inorganica Chimica Acta*, v. 361, n. 4, p. 1020–1035, 2008.
- [44] PEREZ-BOLIVAR, C.; MONTES, V. A.; ANZENBACHER, P. True blue: blue-emitting aluminum (III) quinolinolate complexes. *Inorganic chemistry*, v. 45, n. 24, p. 9610–9612, 2006.
- [45] AVETISOV, R.; PETROVA, O.; AKKUZINA, A.; KHOMYAKOV, A.; SAIFUTYAROV, R.; CHEREDNICHENKO, A.; SAGALOVA, T.; MAKAROV, N.; AVETISOV, I. K. New hybrid materials for organic light-emitting diode devices. *Russian Microelectronics*, v. 43, n. 8, p. 526–530, 2014.

- [46] BURROWS, P.; SAPOCHAK, L.; MCCARTY, D.; FORREST, S.; THOMPSON, M. Metal ion dependent luminescence effects in metal tris-quinolate organic hetero-junction light emitting devices. *Applied physics letters*, v. 64, n. 20, p. 2718–2720, 1994.
- [47] HAMADA, Y.; SANO, T.; FUJITA, M.; FUJII, T.; NISHIO, Y.; SHIBATA, K. Organic electroluminescent devices with 8-hydroxyquinoline derivative-metal complexes as an emitter. *Japanese journal of applied physics*, v. 32, n. 4A, p. L514, 1993.
- [48] MONTES, V. A.; LI, G.; POHL, R.; SHINAR, J.; ANZENBACHER JR, P. Effective color tuning in organic light-emitting diodes based on aluminum tris (5-aryl-8-hydroxyquinoline) complexes. *Advanced Materials*, v. 16, n. 22, p. 2001–2003, 2004.
- [49] PERUMAL, S.; MINAEV, B.; ÅGREN, H. Triplet state phosphorescence in tris (8-hydroxyquinoline) aluminum light emitting diode materials. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 117, n. 7, p. 3446–3455, 2013.
- [50] Luminescent compounds fac-and mer-aluminum tris (quinolin-8-olate). a pure and hybrid density functional theory and Time-Dependent Density Functional Theory Investigation of Their Electronic and Spectroscopic Properties, author=Amati, Mario and Lej, Francesco, journal=The Journal of Physical Chemistry A, volume=107, number=14, pages=2560–2569, year=2003, publisher=ACS Publications.
- [51] DEY, A.; SINGH, A.; DAS, D.; IYER, P. K. *Organic semiconductors: a new future of nanodevices and applications*. Springer, 2015.
- [52] INOKUCHI, H. The discovery of organic semiconductors. its light and shadow. *Organic electronics*, v. 7, n. 2, p. 62–76, 2006.
- [53] BERNANOSE, A.; COMTE, M.; VOUAUX, P. A new method of emission of light by certain organic compounds. *J. Chim. Phys.*, v. 50, p. 64–68, 1953.
- [54] POPE, M.; SWENBERG, C. E. *Electronic processes in organic crystals and polymers*. Oxford University Press New York, 1999.
- [55] HELFRICH, W.; SCHNEIDER, W. Recombination radiation in anthracene crystals. *Physical Review Letters*, New York, v. 14, n. 7, p. 229, 1965.

- [56] WERNER, T. C.; CHANG, J.; HERCULES, D. M. Electrochemiluminescence of anthracene and 9, 10-dimethylantracene. role of direct excimer formation. *Journal of the American Chemical Society*, Washington, v. 92, n. 4, p. 763–768, 1970.
- [57] SCHADT, M.; HELFRICH, W. Voltage-dependent optical activity of a twisted nematic liquid crystal. *Applied Physics Letters*, New York, v. 18, n. 4, p. 127–128, 1971.
- [58] POPE, M.; KALLMANN, H. Photoconductivity and semiconductivity in organic crystals. *Discussions of the Faraday Society*, v. 51, p. 7–16, 1971.
- [59] WITTMER, M.; ZSCHOKKE-GRANACHER, I. Exciton-charge carrier interactions in the electroluminescence of crystalline anthracene. *The Journal of Chemical Physics*, v. 63, n. 10, p. 4187–4194, 1975.
- [60] KALINOWSKI, J.; GODLEWSKI, J. Magnetic field effects on recombination radiation in tetracene crystal. *Chemical physics letters*, v. 36, n. 3, p. 345–348, 1975.
- [61] ROBERTS, G.; KEATING, B.; VINCETT, P.; BARLOW, W. Electroabsorption in disordered solids. ii. anthracene crystals and thin films. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, v. 11, n. 18, p. 3847, 1978.
- [62] WILLIAMS, D.; SCHADT, M. A simple organic electroluminescent diode. *Proceedings of the IEEE*, v. 58, n. 3, p. 476–476, 1970.
- [63] VINCETT, P.; BARLOW, W.; HANN, R.; ROBERTS, G. Electrical conduction and low voltage blue electroluminescence in vacuum-deposited organic films. *Thin solid films*, v. 94, n. 2, p. 171–183, 1982.
- [64] GAMOTA, D. R.; BRAZIS, P.; KALYANASUNDARAM, K.; ZHANG, J. *Printed organic and molecular electronics*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [65] WÖLL, C. *Organic electronics: structural and electronic properties of ofets*. John Wiley & Sons, 2009.
- [66] BERGH, A.; CRAFORD, G.; DUGGAL, A.; HAITZ, R. The promise and challenge of solid-state lighting. *Physics today*, v. 54, n. 12, p. 42–47, 2001.

- [67] BUCKLEY, A. *Organic light-emitting diodes (OLEDs): Materials, devices and applications*. Elsevier, 2013.
- [68] LI, Z.; LI, Z. R.; MENG, H. *Organic light-emitting materials and devices*. CRC press, 2006.
- [69] GARTSTEIN, Y. N.; CONWELL, E. Field-dependent thermal injection into a disordered molecular insulator. *Chemical physics letters*, v. 255, n. 1, p. 93–98, 1996.
- [70] ARKHIPOV, V.; EMELIANOVA, E.; TAK, Y.; BASSLER, H. Charge injection into light-emitting diodes: Theory and experiment. *Journal of Applied Physics*, Woodbury, v. 84, n. 2, p. 848–856, 1998.
- [71] PARKER, I. D. Carrier tunneling and device characteristics in polymer light-emitting diodes. *Journal of Applied Physics*, Woodbury, v. 75, n. 3, p. 1656–1666, 1994.
- [72] BURROWS, P.; SHEN, Z.; BULOVIC, V.; MCCARTY, D.; FORREST, S.; CRONIN, J.; THOMPSON, M. Relationship between electroluminescence and current transport in organic heterojunction light-emitting devices. *Journal of Applied Physics*, Woodbury, v. 79, n. 10, p. 7991–8006, 1996.
- [73] BÖER, K. W.; POHL, U. W. *Excitons*. Cham: Springer International Publishing, 2014. p. 1–41.
- [74] SEGAL, M.; BALDO, M.; HOLMES, R. J.; FORREST, S.; SOOS, Z. Excitonic singlet-triplet ratios in molecular and polymeric organic materials. *Physical Review B*, v. 68, n. 7, p. 075211, 2003.
- [75] MINAEV, B.; BARYSHNIKOV, G.; AGREN, H. Principles of phosphorescent organic light emitting devices. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 16, n. 5, p. 1719–1758, 2014.
- [76] FORREST, S. R.; BRADLEY, D. D.; THOMPSON, M. E. Measuring the efficiency of organic light-emitting devices. *Advanced Materials*, v. 15, n. 13, p. 1043–1048, 2003.
- [77] TSUJIMURA, T. *OLED display fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, 2012. v. 25.

- [78] ZHAO, B.; ZHANG, T.; CHU, B.; LI, W.; SU, Z.; WU, H.; YAN, X.; JIN, F.; GAO, Y.; LIU, C. Highly efficient red OLEDs using DCJTb as the dopant and delayed fluorescent exciplex as the host. *Scientific Reports*, v. 5, 2015.
- [79] SMITH, T.; GUILD, J. The cie colorimetric standards and their use. *Transactions of the Optical Society*, v. 33, n. 3, p. 73, 1931.
- [80] KAFABI, Z. H. *Organic electroluminescence*. CRC Press, 2005.
- [81] RYER, A.; LIGHT, V. *Light measurement handbook*. Citeseer, 1997.
- [82] MONKMAN, A.; BURROWS, H.; HAMBLETT, I.; NAVARATNAM, S. Intra-chain triplet-triplet annihilation and delayed fluorescence in soluble conjugated polymers. *Chemical physics letters*, v. 340, n. 5-6, p. 467-472, 2001.
- [83] FORREST, S. R. The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic. *Nature*, London, v. 428, n. 6986, p. 911, 2004.
- [84] REINEKE, S.; THOMSCHE, M.; LÜSSEM, B.; LEO, K. White organic light-emitting diodes: Status and perspective. *Reviews of Modern Physics*, Woodbury, v. 85, n. 3, p. 1245, 2013.
- [85] BALDO, M. A.; O'BRIEN, D.; YOU, Y.; SHOUSTIKOV, A.; SIBLEY, S.; THOMPSON, M.; FORREST, S. R. Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices. *Nature*, London, v. 395, n. 6698, p. 151, 1998.
- [86] PEREIRA, A.; GALLARDO, H.; CONTE, G.; QUIRINO, W. G.; LEGNANI, C.; CREMONA, M.; BECHTOLD, I. H. Investigation of the energy transfer mechanism in OLEDs based on a new terbium β -diketonate complex. *Organic Electronics*, v. 13, n. 1, p. 90-97, 2012.
- [87] PARKER, C.; HATCHARD, C. Delayed fluorescence from solutions of anthracene and phenanthrene. *Proc. R. Soc. Lond. A*, v. 269, n. 1339, p. 574-584, 1962.
- [88] PARKER, C.; HATCHARD, C. Delayed fluorescence of pyrene in ethanol. *Transactions of the Faraday Society*, v. 59, p. 284-295, 1963.
- [89] PARKER, C.; HATCHARD, C. Triplet-singlet emission in fluid solutions. phosphorescence of eosin. *Transactions of the Faraday Society*, v. 57, p. 1894-1904, 1961.

- [90] PARKER, C.; JOYCE, T. A. Delayed fluorescence of anthracene and some substituted anthracenes. *Chemical Communications (London)*, v. , n. 15, p. 744–745, 1967.
- [91] ERN, V.; MERRIFIELD, R. Magnetic field effect on triplet exciton quenching in organic crystals. *Physical Review Letters*, New York, v. 21, n. 9, p. 609, 1968.
- [92] PARKER, C. Sensitized p-type delayed fluorescence. *Proc. R. Soc. Lond. A*, v. 276, n. 1364, p. 125–135, 1963.
- [93] WILKINSON, F.; HORROCKS, A. Phosphorescence and delayed fluorescence of organic substances. *Luminescence in chemistry*, p. 116, 1968.
- [94] WALLIKEWITZ, B. H.; KABRA, D.; GÉLINAS, S.; FRIEND, R. H. Triplet dynamics in fluorescent polymer light-emitting diodes. *Physical Review B*, v. 85, n. 4, p. 045209, 2012.
- [95] MONKMAN, A. P. Singlet Generation from Triplet Excitons in Fluorescent Organic Light-Emitting Diodes. *ISRN Materials Science*, v. 2013, p. 1–19, 2013.
- [96] BIRKS, J. On the delayed fluorescence of pyrene solutions. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 67, n. 10, p. 2199–2200, 1963.
- [97] BIRKS, J. The quintet state of the pyrene excimer. *Physics Letters A*, Amsterdam, v. 24, n. 9, p. 479–480, 1967.
- [98] SALTIEL, J.; MARCH, G. R.; SMOTHERS, W. K.; STOUT, S. A.; CHARLTON, J. L. Spin-statistical factor in the triplet-triplet annihilation of anthracene triplets. *Journal of the American Chemical Society*, Washington, v. 103, n. 24, p. 7159–7164, 1981.
- [99] KONDAKOV, D. Y. Role of triplet-triplet annihilation in highly efficient fluorescent devices. *Journal of The Society for Information Display*, v. 17, n. 2, p. 137–144, 2009.
- [100] AYDEMIR, M.; HAYKIR, G.; BATTAL, A.; JANKUS, V.; SUGUNAN, S. K.; DIAS, F. B.; AL-ATTAR, H.; TÜRKSOY, F.; TAVASLI, M.; MONKMAN, A. P. High efficiency OLEDs based on anthracene derivatives: the impact of electron donating

- and withdrawing group on the performance of OLED. *Organic Electronics*, v. 30, p. 149–157, 2016.
- [101] SINHA, S.; ROTHE, C.; GÜNTNER, R.; SCHERF, U.; MONKMAN, A. Electrophosphorescence and delayed electroluminescence from pristine polyfluorene thin-film devices at low temperature. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 90, n. 12, p. 127402, 2003.
- [102] CHIANG, C.-J.; KIMYONOK, A.; ETHERINGTON, M. K.; GRIFFITHS, G. C.; JANKUS, V.; TURKSOY, F.; MONKMAN, A. P. Ultrahigh efficiency fluorescent single and bi-layer organic light emitting diodes: The key role of triplet fusion. *Advanced Functional Materials*, v. 23, n. 6, p. 739–746, 2013.
- [103] BALDO, M. A.; ADACHI, C.; FORREST, S. R. Transient analysis of triplet-triplet annihilation. *Physical Review B*, v. 62, n. 16, p. 10967, 2000.
- [104] REINEKE, S.; WALZER, K.; LEO, K. Triplet-exciton quenching in organic phosphorescent light-emitting diodes with ir-based emitters. *Physical Review B*, v. 75, n. 12, p. 125328, 2007.
- [105] MURAWSKI, C.; LEO, K.; GATHER, M. C. Efficiency roll-off in organic light-emitting diodes. *Advanced Materials*, v. 25, n. 47, p. 6801–6827, 2013.
- [106] GATHER, M. C.; REINEKE, S. Recent advances in light outcoupling from white organic light-emitting diodes. *Journal of Photonics for Energy*, v. 5, n. 1, p. 057607, 2015.
- [107] WONG, M. Y.; ZYSMAN-COLMAN, E. Purely organic thermally activated delayed fluorescence materials for organic light-emitting diodes. *Advanced Materials*, v. 29, n. 22, p. 1605444, 2017.
- [108] YANG, Z.; MAO, Z.; XIE, Z.; ZHANG, Y.; LIU, S.; ZHAO, J.; XU, J.; CHI, Z.; ALDRED, M. P. Recent advances in organic thermally activated delayed fluorescence materials. *Chemical Society Reviews*, v. 46, n. 3, p. 915–1016, 2017.
- [109] PARK, I. S.; KOMIYAMA, H.; YASUDA, T. Pyrimidine-based twisted donor–acceptor delayed fluorescence molecules: a new universal platform for highly efficient blue electroluminescence. *Chemical science*, v. 8, n. 2, p. 953–960, 2017.

- [110] KAWASUMI, K.; WU, T.; ZHU, T.; CHAE, H. S.; VAN VOORHIS, T.; BALDO, M. A.; SWAGER, T. M. Thermally activated delayed fluorescence materials based on homoconjugation effect of donor–acceptor triptycenes. *Journal of the American Chemical Society*, Washington, v. 137, n. 37, p. 11908–11911, 2015.
- [111] ENDO, A.; OGASAWARA, M.; TAKAHASHI, A.; YOKOYAMA, D.; KATO, Y.; ADACHI, C. Thermally activated delayed fluorescence from $sn4+$ -porphyrin complexes and their application to organic light emitting diodes—a novel mechanism for electroluminescence. *Advanced Materials*, v. 21, n. 47, p. 4802–4806, 2009.
- [112] SHAFIKOV, M. Z.; SULEYMANOVA, A. F.; CZERWIENIEC, R.; YERSIN, H. Thermally activated delayed fluorescence from Ag (I) complexes: A route to 100% quantum yield at unprecedentedly short decay time. *Inorganic chemistry*, v. 56, n. 21, p. 13274–13285, 2017.
- [113] CZERWIENIEC, R.; LEITL, M. J.; HOMEIER, H. H.; YERSIN, H. Cu (I) complexes—thermally activated delayed fluorescence. photophysical approach and material design. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 325, p. 2–28, 2016.
- [114] SHAO, S.; HU, J.; WANG, X.; WANG, L.; JING, X.; WANG, F. Blue thermally activated delayed fluorescence polymers with nonconjugated backbone and through-space charge transfer effect. *Journal of the American Chemical Society*, Washington, v. 139, n. 49, p. 17739–17742, 2017.
- [115] ALBRECHT, K.; MATSUOKA, K.; FUJITA, K.; YAMAMOTO, K. Carbazole dendrimers as solution-processable thermally activated delayed-fluorescence materials. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 54, n. 19, p. 5677–5682, 2015.
- [116] NIKOLAENKO, A. E.; CASS, M.; BOURCET, F.; MOHAMAD, D.; ROBERTS, M. Thermally activated delayed fluorescence in polymers: a new route toward highly efficient solution processable OLEDs. *Advanced Materials*, v. 27, n. 44, p. 7236–7240, 2015.
- [117] HUNG, W.-Y.; FANG, G.-C.; LIN, S.-W.; CHENG, S.-H.; WONG, K.-T.; KUO, T.-Y.; CHOU, P.-T. The first tandem, all-exciplex-based WOLED. *Scientific reports*, v. 4, p. 5161, 2014.

- [118] SHIH, C.-J.; LEE, C.-C.; YEH, T.-H.; BIRING, S.; KESAVAN, K. K.; AMIN, N. R. A.; CHEN, M.-H.; TANG, W.-C.; LIU, S.-W.; WONG, K.-T. Versatile exciplex-forming co-host for improving efficiency and lifetime of fluorescent and phosphorescent organic light-emitting diodes. *ACS applied materials & interfaces*, v. 10, n. 28, p. 24090–24098, 2018.
- [119] SARMA, M.; WONG, K.-T. Exciplex: An intermolecular charge-transfer approach for TADF. *ACS applied materials & interfaces*, v. 10, n. 23, p. 19279–19304, 2018.
- [120] YERSIN, H. *Highly efficient oleds: Materials based on thermally activated delayed fluorescence*. John Wiley & Sons, 2018.
- [121] TAO, Y.; YUAN, K.; CHEN, T.; XU, P.; LI, H.; CHEN, R.; ZHENG, C.; ZHANG, L.; HUANG, W. Thermally activated delayed fluorescence materials towards the breakthrough of organoelectronics. *Advanced materials*, v. 26, n. 47, p. 7931–7958, 2014.
- [122] LIU, Y.; LI, C.; REN, Z.; YAN, S.; BRYCE, M. R. All-organic thermally activated delayed fluorescence materials for organic light-emitting diodes. *Nature Reviews Materials*, v. 3, p. 18020, 2018.
- [123] WANG, S.; CHENG, Z.; SONG, X.; YAN, X.; YE, K.; LIU, Y.; YANG, G.; WANG, Y. Highly efficient long-wavelength thermally activated delayed fluorescence OLEDs based on dicyanopyrazino phenanthrene derivatives. *ACS applied materials & interfaces*, v. 9, n. 11, p. 9892–9901, 2017.
- [124] ZHANG, Q.; LI, J.; SHIZU, K.; HUANG, S.; HIRATA, S.; MIYAZAKI, H.; ADACHI, C. Design of efficient thermally activated delayed fluorescence materials for pure blue organic light emitting diodes. *Journal of the American Chemical Society*, Washington, v. 134, n. 36, p. 14706–14709, 2012.
- [125] UOYAMA, H.; GOUSHI, K.; SHIZU, K.; NOMURA, H.; ADACHI, C. Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence. *Nature*, London, v. 492, n. 7428, p. 234, 2012.
- [126] MARTIN, R. L. Natural transition orbitals. *The Journal of chemical physics*, v. 118, n. 11, p. 4775–4777, 2003.

- [127] LI, G.; KIM, C.; ZHOU, Z.; SHINAR, J.; OKUMOTO, K.; SHIROTA, Y. Combinatorial study of exciplex formation at the interface between two wide band gap organic semiconductors. *Applied physics letters*, v. 88, n. 25, p. 253505, 2006.
- [128] KIM, B. S.; LEE, J. Y. Engineering of mixed host for high external quantum efficiency above 25% in green thermally activated delayed fluorescence device. *Advanced Functional Materials*, v. 24, n. 25, p. 3970–3977, 2014.
- [129] CHERPAK, V.; STAKHIRA, P.; MINAEV, B.; BARYSHNIKOV, G.; STROMYLO, E.; HELZHYNSKYI, I.; CHAPRAN, M.; VOLYNIUK, D.; HOTRA, Z.; DABULIENE, A. et al. Mixing of phosphorescent and exciplex emission in efficient organic electroluminescent devices. *ACS applied materials & interfaces*, v. 7, n. 2, p. 1219–1225, 2015.
- [130] DOS SANTOS, P. L.; DIAS, F. B.; MONKMAN, A. P. Investigation of the mechanisms giving rise to TADF in exciplex states. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 120, n. 32, p. 18259–18267, 2016.
- [131] VOLZ, D.; WALLECH, M.; FLÉCHON, C.; DANZ, M.; VERMA, A.; NAVARRO, J.; ZINK, D.; BRÄSE, S.; BAUMANN, T. From iridium and platinum to copper and carbon: new avenues for more sustainability in organic light-emitting diodes. *Green Chemistry*, v. 17, n. 4, p. 1988–2011, 2015.
- [132] SHAFIKOV, M. Z.; SULEYMANOVA, A. F.; CZERWIENIEC, R.; YERSIN, H. Thermally activated delayed fluorescence from Ag(I) complexes: A route to 100% quantum yield at unprecedentedly short decay time. *Inorganic chemistry*, v. 56, n. 21, p. 13274–13285, 2017.
- [133] LEITL, M. J.; KRYLOVA, V. A.; DJUROVICH, P. I.; THOMPSON, M. E.; YERSIN, H. Phosphorescence versus thermally activated delayed fluorescence. controlling singlet–triplet splitting in brightly emitting and sublimable Cu(I) compounds. *Journal of the American Chemical Society*, Washington, v. 136, n. 45, p. 16032–16038, 2014.
- [134] KIDO, J.; SHIONOYA, H.; NAGAI, K. Single-layer white light-emitting organic electroluminescent devices based on dye-dispersed poly (n-vinylcarbazole). *Applied Physics Letters*, Woodbury, v. 67, n. 16, p. 2281–2283, 1995.

- [135] SEGURA, J. The chemistry of electroluminescent organic materials. *Acta polymerica*, v. 49, n. 7, p. 319–344, 1998.
- [136] SPREITZER, H.; BECKER, H.; BREUNING, E.; FALCOU, A.; TREACHER, K.; BUSING, A.; PARHAM, A.; STOSSEL, P.; HEUN, S.; STEIGER, J. Light emitting polymer materials for full-color displays. In: . c2003. p. 16–25.
- [137] DEATON, J. C.; SWITALSKI, S. C.; KONDAKOV, D. Y.; YOUNG, R. H.; PAWLIK, T. D.; GIESEN, D. J.; HARKINS, S. B.; MILLER, A. J.; MICKENBERG, S. F.; PETERS, J. C. E-type delayed fluorescence of a phosphine-supported $\text{Cu}_2(\mu\text{-NAr}_2)_2$ diamond core: harvesting singlet and triplet excitons in OLEDs. *Journal of the American Chemical Society*, Washington, v. 132, n. 27, p. 9499–9508, 2010.
- [138] NAKAMURA, S. Background story of the invention of efficient inorganic blue-light-emitting diodes (nobel lecture). *Angewandte Chemie International Edition*, v. 54, n. 27, p. 7770–7788, 2015.
- [139] WESELA-BAUMAN, G.; PARSONS, S.; SERWATOWSKI, J.; WOŹNIAK, K. Effect of high pressure on the crystal structure and charge transport properties of the (2-fluoro-3-pyridyl)(4-iodophenyl) boronic 8-oxyquinolate complex. *CrystEngComm*, v. 16, n. 47, p. 10780–10790, 2014.
- [140] PETROVA, O. B.; AVETISOV, R. I.; KHOMYAKOV, A. V.; SAIFUTYAROV, R. R.; AKKUZINA, A. A.; MOZHEVITINA, E. N.; ZHUKOV, A. V.; AVETISSOV, I. C. Prospective electroluminescent hybrid materials. *European Journal of Inorganic Chemistry*, v. 2015, n. 7, p. 1269–1274, 2015.
- [141] CÖLLE, M.; GMEINER, J.; MILIUS, W.; HILLEBRECHT, H.; BRÜTTING, W. Preparation and characterization of blue-luminescent tris (8-hydroxyquinoline)-aluminum (alq3). *Advanced Functional Materials*, v. 13, n. 2, p. 108–112, 2003.
- [142] GAO, H.; ZHANG, H.; ZHANG, H.; GEN, Y.; SU, Z.-M. Theoretical study of isomerism/phase dependent charge transport properties in tris (8-hydroxyquinolato) aluminum (III). *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 115, n. 33, p. 9259–9264, 2011.

- [143] PAINULY, D.; MOGHA, N. K.; MASRAM, D. T.; SINGHAL, R.; GEDAM, R.; NAGPURE, I. Phase stability and transformation of the α to ϵ -phase of alq_3 phosphor after thermal treatment and their photo-physical properties. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 121, p. 396–408, 2018.
- [144] HERNÁNDEZ, I.; GILLIN, W. P. Influence of high hydrostatic pressure on alq_3 , gaq_3 , and inq_3 ($q=$ 8-hydroxyquinoline). *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 113, n. 43, p. 14079–14086, 2009.
- [145] COSTA, J. C.; LIMA, C. F.; SANTOS, L. M. Electron transport materials for organic light-emitting diodes: understanding the crystal and molecular stability of the tris (8-hydroxyquinolines) of al, ga, and in. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 118, n. 38, p. 21762–21769, 2014.
- [146] BI, H.; ZHANG, H.; ZHANG, Y.; GAO, H.; SU, Z.; WANG, Y. Fac- Alq_3 and Mer- Alq_3 Nano/Microcrystals with Different Emission and Charge-Transporting Properties. *Advanced Materials*, v. 22, n. 14, p. 1631–1634, 2010.
- [147] BRAUN, M.; GMEINER, J.; TZOLOV, M.; COELLE, M.; MEYER, F.; MILIUS, W.; HILLEBRECHT, H.; WENDLAND, O.; VON SCHÜTZ, J.; BRÜTTING, W. A new crystalline phase of the electroluminescent material tris (8-hydroxyquinoline) aluminum exhibiting blueshifted fluorescence. *The Journal of Chemical Physics*, v. 114, n. 21, p. 9625–9632, 2001.
- [148] MARCUS, R. A.; SUTIN, N. Electron transfers in chemistry and biology. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Reviews on Bioenergetics*, v. 811, n. 3, p. 265–322, 1985.
- [149] BRÜTTING, W.; BERLEB, S.; MÜCKL, A. G. Device physics of organic light-emitting diodes based on molecular materials. *Organic electronics*, v. 2, n. 1, p. 1–36, 2001.
- [150] WANG, L.; JIANG, X.; ZHANG, Z.; XU, S. Organic thin film electroluminescent devices using gaq_3 as emitting layers. *Displays*, v. 21, n. 2-3, p. 47–49, 2000.
- [151] MUHAMMAD, F. F.; YAHYA, M. Y.; SULAIMAN, K. Improving the performance of solution-processed organic solar cells by incorporating small molecule acceptors

- into a ternary bulk heterojunction based on dh6t: Mq3: Pcbm (m= ga, al). *Materials Chemistry and Physics*, v. 188, p. 86–94, 2017.
- [152] XU, B.; CHEN, L.; LIU, X.; ZHOU, H.; XU, H.; FANG, X.; WANG, Y. Mixed ligands 8-hydroxyquinoline aluminum complex with high electron mobility for organic light-emitting diodes. *Applied Physics Letters*, Woodbury, v. 92, n. 10, p. 85, 2008.
- [153] PETROVA, P. K.; TOMOVA, R. L.; STOYCHEVA-TOPALOVA, R. T.; KALOYANOVA, S. S.; DELIGEORGIEV, T. G. Mixed-ligand al complex—a new approach for more high efficient oleds. *Journal of luminescence*, v. 132, n. 2, p. 495–501, 2012.
- [154] FELINTO BRITO, H.; MANOEL LOUREIRO MALTA, O.; CLAUDIA FRANÇA CUNHA FELINTO, M.; EPAMINONDAS DE SOUSA TEOTONIO, E. Luminescence phenomena involving metal enolates. *PATAI'S Chemistry of Functional Groups*, 2009.
- [155] KILGORE, L.; FORD, J.; WOLFE, W. Insecticidal properties of 1,3-indandiones. *Industrial & Engineering Chemistry*, v. 34, n. 4, p. 494–497, 1942.
- [156] KEL'IN, A. V. Recent advances in the synthesis of 1, 3-diketones. *Current Organic Chemistry*, v. 7, n. 16, p. 1691–1711, 2003.
- [157] MALINA, I.; KAMPARS, V.; TUROVSKA, B.; BELYAKOV, S. Novel green-yellow-orange-red light emitting donor- π -acceptor type dyes based on 1,3-indandione and dimedone moieties. *Dyes and Pigments*, v. 139, p. 820–830, 2017.
- [158] Novel electroluminescent devices containing Eu^{3+} -(2-acyl-1, 3-indandionate) complexes with TPPO ligand, author=Teotonio, EES and Brito, HF and Cremona, M and Quirino, WG and Legnani, C and Felinto, MCFC, journal=Optical Materials, volume=32, number=2, pages=345–349, year=2009, publisher=Elsevier.
- [159] LI, J.; LI, H.; YAN, P.; CHEN, P.; HOU, G.; LI, G. Synthesis, crystal structure, and luminescent properties of 2-(2,2,2-Trifluoroethyl)-1-indone lanthanide complexes. *Inorganic Chemistry*, v. 51, n. 9, p. 5050–5057, 2012.
- [160] GONZÁLEZ, M. L.; SÁNCHEZ-VERGARA, M.; ÁLVAREZ-BADA, J.; CHÁVEZ-URIBE, M. I.; TOSCANO, R. A.; ÁLVAREZ-TOLEDANO, C. Synthesis and optical

- properties of iron (III) complexes of 2-benzylidene-1-indanone derivative thin films. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 2, n. 28, p. 5607–5614, 2014.
- [161] HOHENBERG, P.; KOHN, W. Density Functional Theory (DFT). *Phys. Rev*, v. 136, p. B864, 1964.
- [162] KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, New York, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965.
- [163] KOHN, W.; BECKE, A. D.; PARR, R. G. Density functional theory of electronic structure. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 100, n. 31, p. 12974–12980, 1996.
- [164] KOCH, W.; HOLTHAUSEN, M. C. *A chemist's guide to density functional theory*. John Wiley & Sons, 2001.
- [165] COHEN, A. J.; MORI-SÁNCHEZ, P.; YANG, W. Challenges for density functional theory. *Chemical Reviews*, v. 112, n. 1, p. 289–320, 2011.
- [166] LEVY, M. Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v -representability problem. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 76, n. 12, p. 6062–6065, 1979.
- [167] LEVY, M.; PERDEW, J. P. The constrained search formulation of density functional theory. p. 11–30, 1985.
- [168] BECKE, A. D. Perspective: Fifty years of density-functional theory in chemical physics. *The Journal of Chemical Physics*, v. 140, n. 18, p. 18A301, 2014.
- [169] MORGON, N. H.; COUTINHO, K. R. *Métodos de química teórica e modelagem molecular*. 2007.
- [170] PERDEW, J. P. Climbing the ladder of density functional approximations. *MRS Bulletin*, v. 38, n. 9, p. 743–750, 2013.
- [171] MARDIROSSIAN, N.; HEAD-GORDON, M. Thirty years of density functional theory in computational chemistry: an overview and extensive assessment of 200 density functionals. *Molecular Physics*, v. 115, n. 19, p. 2315–2372, 2017.

- [172] BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*, Woodbury, v. 38, n. 6, p. 3098, 1988.
- [173] PERDEW, J. P.; CHEVARY, J. A.; VOSKO, S. H.; JACKSON, K. A.; PEDERSON, M. R.; SINGH, D. J.; FIOUHAIS, C. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical Review B*, v. 46, n. 11, p. 6671, 1992.
- [174] PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 77, n. 18, p. 3865, 1996.
- [175] ZHANG, Y.; YANG, W. Comment on “generalized gradient approximation made simple”. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 80, n. 4, p. 890, 1998.
- [176] HAMMER, B.; HANSEN, L. B.; NØRSKOV, J. K. Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised perdue-burke-ernzerhof functionals. *Physical Review B*, v. 59, n. 11, p. 7413, 1999.
- [177] PERDEW, J. P.; RUZSINSZKY, A.; CSONKA, G. I.; VYDROV, O. A.; SCUSERIA, G. E.; CONSTANTIN, L. A.; ZHOU, X.; BURKE, K. Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces. *Physical Review letters*, v. 100, n. 13, p. 136406, 2008.
- [178] PERDEW, J. P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Physical Review B*, v. 33, n. 12, p. 8822, 1986.
- [179] LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, v. 37, n. 2, p. 785, 1988.
- [180] HANDY, N. C.; COHEN, A. J. Left-right correlation energy. *Molecular Physics*, v. 99, n. 5, p. 403–412, 2001.
- [181] ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G. Construction of a generalized gradient approximation by restoring the density-gradient expansion and enforcing a tight lieb–oxford bound. *The Journal of Chemical Physics*, v. 128, n. 18, p. 184109, 2008.

- [182] BURKE, K. Perspective on density functional theory. *The Journal of Chemical Physics*, v. 136, n. 15, p. 150901, 2012.
- [183] ULLRICH, C. A. *Time-dependent density-functional theory: concepts and applications*. OUP Oxford, 2011.
- [184] KURTH, S.; PERDEW, J. P.; BLAHA, P. Molecular and solid-state tests of density functional approximations: Lsd, ggas, and meta-ggas. *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 75, n. 4-5, p. 889–909, 1999.
- [185] TAO, J.; PERDEW, J. P.; STAROVEROV, V. N.; SCUSERIA, G. E. Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 91, n. 14, p. 146401, 2003.
- [186] PERDEW, J. P.; RUZSINSZKY, A.; CSONKA, G. I.; CONSTANTIN, L. A.; SUN, J. Workhorse semilocal density functional for condensed matter physics and quantum chemistry. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 103, n. 2, p. 026403, 2009.
- [187] ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. *Theoretical Chemistry Accounts*, v. 120, n. 1-3, p. 215–241, 2008.
- [188] PEVERATI, R.; TRUHLAR, D. G. M11-l: A local density functional that provides improved accuracy for electronic structure calculations in chemistry and physics. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 3, n. 1, p. 117–124, 2011.
- [189] ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G. Applications and validations of the minnesota density functionals. *Chemical Physics Letters*, Amsterdam, v. 502, n. 1-3, p. 1–13, 2011.
- [190] KÜMMEL, S.; KRONIK, L. Orbital-dependent density functionals: Theory and applications. *Reviews of Modern Physics*, Woodbury, v. 80, n. 1, p. 3, 2008.
- [191] TSUNEDA, T.; HIRAO, K. Self-interaction corrections in density functional theory. *The Journal of Chemical Physics*, v. 140, n. 18, p. 18A513, 2014.

- [192] BECKE, A. D. A new mixing of hartree–fock and local density–functional theories. *The Journal of Chemical Physics*, v. 98, n. 2, p. 1372–1377, 1993.
- [193] PERDEW, J. P.; SCHMIDT, K. Jacob’s ladder of density functional approximations for the exchange–correlation energy. In: . c2001. v. 577. p. 1–20.
- [194] GOERIGK, L.; GRIMME, S. Double-hybrid density functionals. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, v. 4, n. 6, p. 576–600, 2014.
- [195] STEPHENS, P. J.; DEVLIN, F.; CHABALOWSKI, C.; FRISCH, M. J. Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 98, n. 45, p. 11623–11627, 1994.
- [196] ADAMO, C.; BARONE, V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The pbe0 model. *The Journal of Chemical Physics*, v. 110, n. 13, p. 6158–6170, 1999.
- [197] HAMPRECHT, F. A.; COHEN, A. J.; TOZER, D. J.; HANDY, N. C. Development and assessment of new exchange–correlation functionals. *The Journal of chemical physics*, v. 109, n. 15, p. 6264–6271, 1998.
- [198] PEVERATI, R.; TRUHLAR, D. G. Quest for a universal density functional: the accuracy of density functionals across a broad spectrum of databases in chemistry and physics. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, v. 372, n. 2011, p. 20120476, 2014.
- [199] BOESE, A. D.; MARTIN, J. M. Development of density functionals for thermochemical kinetics. *The Journal of Chemical Physics*, v. 121, n. 8, p. 3405–3416, 2004.
- [200] PEVERATI, R.; TRUHLAR, D. G. Improving the accuracy of hybrid meta-gga density functionals by range separation. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 2, n. 21, p. 2810–2817, 2011.
- [201] YANAI, T.; TEW, D. P.; HANDY, N. C. A new hybrid exchange–correlation functional using the coulomb–attenuating method (CAM-B3LYP). *Chemical Physics Letters*, Amsterdam, v. 393, n. 1-3, p. 51–57, 2004.

- [202] MARDIROSSIAN, N.; HEAD-GORDON, M. ω B97X-V: A 10-parameter, range-separated hybrid, generalized gradient approximation density functional with non-local correlation, designed by a survival-of-the-fittest strategy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 16, n. 21, p. 9904–9924, 2014.
- [203] MARDIROSSIAN, N.; HEAD-GORDON, M. ω B97M-V: A combinatorially optimized, range-separated hybrid, meta-gga density functional with VV10 nonlocal correlation. *The Journal of Chemical Physics*, v. 144, n. 21, p. 214110, 2016.
- [204] JENSEN, F. Atomic orbital basis sets. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, v. 3, n. 3, p. 273–295, 2013.
- [205] JENSEN, F. *Introduction to computational chemistry*. John wiley & sons, 2017.
- [206] TIRADO-RIVES, J.; JORGENSEN, W. L. Performance of B3LYP density functional methods for a large set of organic molecules. *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 4, n. 2, p. 297–306, 2008.
- [207] TAI, C.-K.; CHOU, Y.-M.; WANG, B.-C. Investigation of photophysical properties of mer-tris (8-hydroxyquinolinato) aluminum (III) and its derivatives: DFT and TD-DFT calculations. *Journal of Luminescence*, v. 131, n. 2, p. 169–176, 2011.
- [208] WEIGEND, F.; AHLRICHS, R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 7, n. 18, p. 3297–3305, 2005.
- [209] NETO, A. C.; MUNIZ, E. P.; CENTODUCATTE, R.; JORGE, F. E. Gaussian basis sets for correlated wave functions. hydrogen, helium, first-and second-row atoms. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, v. 718, n. 1-3, p. 219–224, 2005.
- [210] MACHADO, S.; CAMILETTI, G.; NETO, A. C.; JORGE, F.; JORGE, R. S. Gaussian basis set of triple zeta valence quality for the atoms from K to Kr: Application in DFT and CCSD (T) calculations of molecular properties. *Molecular Physics*, v. 107, n. 16, p. 1713–1727, 2009.
- [211] DE OLIVEIRA, P.; BARROS, C.; JORGE, F.; NETO, A. C.; CAMPOS, M. Augmented gaussian basis set of double zeta valence quality for the atoms Rb and

- Y–Xe: application in DFT calculations of molecular electric properties. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, v. 948, n. 1-3, p. 43–46, 2010.
- [212] DUNNING JR, T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. i. the atoms boron through neon and hydrogen. *The Journal of chemical physics*, v. 90, n. 2, p. 1007–1023, 1989.
- [213] DUNNING JR, T. H.; PETERSON, K. A.; WILSON, A. K. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. x. the atoms aluminum through argon revisited. *The Journal of Chemical Physics*, v. 114, n. 21, p. 9244–9253, 2001.
- [214] ZHONG, S.; BARNES, E. C.; PETERSSON, G. A. Uniformly convergent n-tuple- ζ augmented polarized (n zap) basis sets for complete basis set extrapolations. i. self-consistent field energies. *The Journal of chemical physics*, v. 129, n. 18, p. 184116, 2008.
- [215] RUNGE, E.; GROSS, E. K. Density-functional theory for time-dependent systems. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 52, n. 12, p. 997, 1984.
- [216] MARQUES, M. A.; GROSS, E. K. Time-dependent density functional theory. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, v. 55, p. 427–455, 2004.
- [217] BURKE, K.; WERSCHNIK, J.; GROSS, E. Time-dependent density functional theory: Past, present, and future. *The Journal of Chemical Physics*, v. 123, n. 6, p. 062206, 2005.
- [218] CASIDA, M. E. Time-dependent density functional response theory for molecules. In: *Recent Advances In Density Functional Methods: (Part I)*. World Scientific, 1995. p. 155–192.
- [219] ADAMO, C.; JACQUEMIN, D. The calculations of excited-state properties with time-dependent density functional theory. *Chemical Society Reviews*, v. 42, n. 3, p. 845–856, 2013.
- [220] YA-RUI, S.; HUI-LING, W.; YA-TING, S.; YU-FANG, L. Theoretical study of pyrene derivatives as high performance organic semiconductor materials. *Synthetic Metals*, v. 223, p. 218–225, 2017.

- [221] LATOUCHE, C.; SKOUTERIS, D.; PALAZZETTI, F.; BARONE, V. Td-dft benchmark on inorganic pt (ii) and ir (iii) complexes. *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 11, n. 7, p. 3281–3289, 2015.
- [222] KIM, D.; COROPCEANU, V.; BRÉDAS, J.-L. Design of efficient ambipolar host materials for organic blue electrophosphorescence: theoretical characterization of hosts based on carbazole derivatives. *Journal of the American Chemical Society*, Washington, v. 133, n. 44, p. 17895–17900, 2011.
- [223] DEWAR, M. J.; ZOEBISCH, E. G.; HEALY, E. F.; STEWART, J. J. Development and use of quantum mechanical molecular models. 76. am1: a new general purpose quantum mechanical molecular model. *Journal of the American Chemical Society*, Washington, v. 107, n. 13, p. 3902–3909, 1985.
- [224] ROCHA, G. B.; FREIRE, R. O.; SIMAS, A. M.; STEWART, J. J. Rm1: A reparameterization of am1 for h, c, n, o, p, s, f, cl, br, and i. *Journal of Computational Chemistry*, v. 27, n. 10, p. 1101–1111, 2006.
- [225] STEWART, J. Mopac 16. *Stewart Computational Chemistry: Colorado Springs, CO, USA*, 2016.
- [226] ANDRIENKO, G. A. Chemcraft. graphical software for visualization of quantum chemistry computations, 2010.
- [227] AHMEDOVA, A.; PAVLOVIĆ, G.; ZHIRYAKOVA, D.; ŠIŠAK, D.; STOYANOV, N.; SPRINGBORG, M.; MITEWA, M. Experimental and theoretical study on the structure and optical properties of 2-acyl-1, 3-indandiones—conformational effects. *Journal of Molecular Structure*, v. 981, n. 1-3, p. 10–20, 2010.
- [228] DUAN, Y.-N.; CUI, L.-Q.; ZUO, L.-H.; ZHANG, C. Recyclable hypervalent-iodine-mediated dehydrogenative α , β' -bifunctionalization of β' -keto esters under metal-free conditions. *Chemistry—A European Journal*, v. 21, n. 37, p. 13052–13057, 2015.
- [229] TAMAO, K.; UCHIDA, M.; IZUMIZAWA, T.; FURUKAWA, K.; YAMAGUCHI, S. Silole derivatives as efficient electron transporting materials. *Journal of the American Chemical Society*, Washington, v. 118, n. 47, p. 11974–11975, 1996.

- [230] SWORAKOWSKI, J. How accurate are energies of homo and lumo levels in small-molecule organic semiconductors determined from cyclic voltammetry or optical spectroscopy? *Synthetic Metals*, v. 235, p. 125–130, 2018.
- [231] DUVENHAGE, M.-M.; NTWAEABORWA, M.; VISSER, H. G.; SWARTS, P. J.; SWARTS, J. C.; SWART, H. C. Determination of the optical band gap of alq3 and its derivatives for the use in two-layer OLEDs. *Optical Materials*, v. 42, p. 193–198, 2015.
- [232] DJUROVICH, P. I.; MAYO, E. I.; FORREST, S. R.; THOMPSON, M. E. Measurement of the lowest unoccupied molecular orbital energies of molecular organic semiconductors. *Organic Electronics*, v. 10, n. 3, p. 515–520, 2009.
- [233] BREDAS, J.; SILBEY, R.; BOUDREAUX, D.; CHANCE, R. Chain-length dependence of electronic and electrochemical properties of conjugated systems: polyacetylene, polyphenylene, polythiophene, and polypyrrole. *Journal of the American Chemical Society*, Washington, v. 105, n. 22, p. 6555–6559, 1983.
- [234] FREITAS, A. R.; SILVA, M.; RAMOS, M. L.; JUSTINO, L. L.; FONSECA, S. M.; BARSAN, M. M.; BRETT, C. M.; SILVA, M. R.; BURROWS, H. D. Synthesis, structure, and spectral and electrochemical properties of chromium (III) tris-(8-hydroxyquinolate). *Dalton Transactions*, v. 44, n. 25, p. 11491–11503, 2015.
- [235] YANG, C.-J.; JENEKHE, S. A. Conjugated aromatic polyimines. 2. Synthesis, structure, and properties of new aromatic polyazomethines. *Macromolecules*, Washington, v. 28, n. 4, p. 1180–1196, 1995.
- [236] AHMED, Z.; ADERNE, R. E.; KAI, J.; CHAVARRIA, H. I.; CREMONA, M. Ytterbium β -diketonate complexes for near infra-red organic light-emitting devices. *Thin Solid Films*, Amsterdam, v. 620, p. 34–42, 2016.
- [237] ANTHOPOULOS, T. D.; MARKHAM, J. P.; NAMDAS, E. B.; SAMUEL, I. D.; LO, S.-C.; BURN, P. L. Highly efficient single-layer dendrimer light-emitting diodes with balanced charge transport. *Applied Physics Letters*, Woodbury, v. 82, n. 26, p. 4824–4826, 2003.

- [238] LEE, W.; KWON, T.-H.; KWON, J.; KIM, J.-Y.; LEE, C.; HONG, J.-I. Effect of main ligands on organic photovoltaic performance of Ir (III) complexes. *New Journal of Chemistry*, v. 35, n. 11, p. 2557–2563, 2011.
- [239] SANTA-CRUZ, P.; TELES, F. Spectra lux software v. 2.0. *Ponto Quântico Nano-dispositivos/RENAMI*, 2003.
- [240] QURESHI, M.; MANOHARAN, S. S.; SINGH, S. P.; MAHAPATRA, Y. N. Electroluminescent properties of dimeric bis (2-(2'-hydroxyl phenyl) benzthiazolate) Zn(II) complex. *Solid state communications*, v. 133, n. 5, p. 305–309, 2005.
- [241] HALLS, M. D.; SCHLEGEL, H. B. Molecular orbital study of the first excited state of the OLED material tris (8-hydroxyquinoline) aluminum (III). *Chemistry of materials*, v. 13, n. 8, p. 2632–2640, 2001.
- [242] CHENG, Y.; SILBEY, R.; DA SILVA FILHO, D. A.; CALBERT, J. P.; CORNIL, J.; BRÉDAS, J.-L. Three-dimensional band structure and bandlike mobility in oligoacene single crystals: A theoretical investigation. *The Journal of chemical physics*, v. 118, n. 8, p. 3764–3774, 2003.
- [243] BRÉDAS, J.-L.; CALBERT, J. P.; DA SILVA FILHO, D.; CORNIL, J. Organic semiconductors: A theoretical characterization of the basic parameters governing charge transport. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 99, n. 9, p. 5804–5809, 2002.
- [244] NELSEN, S. F.; TRIEBER, D. A.; ISMAGILOV, R. F.; TEKI, Y. Solvent effects on charge transfer bands of nitrogen-centered intervalence compounds. *Journal of the American Chemical Society*, Washington, v. 123, n. 24, p. 5684–5694, 2001.
- [245] FANG, X.-H.; HAO, Y.-Y.; HAN, P.-D.; XU, B.-S. Theoretical study on charge transport properties of a dinuclear aluminum 8-hydroxyquinoline complex. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, v. 896, n. 1-3, p. 44–48, 2009.
- [246] BRINKMANN, M.; GADRET, G.; MUCCINI, M.; TALIANI, C.; MASCIOCCHI, N.; SIRONI, A. Correlation between molecular packing and optical properties in different crystalline polymorphs and amorphous thin films of mer-tris (8-hydroxyquinoline)

- aluminum (iii). *Journal of the American Chemical Society*, Washington, v. 122, n. 21, p. 5147–5157, 2000.
- [247] LIN, B. C.; CHENG, C. P.; YOU, Z.-Q.; HSU, C.-P. Charge transport properties of tris (8-hydroxyquinolinato) aluminum (III): Why it is an electron transporter. *Journal of the American Chemical Society*, Washington, v. 127, n. 1, p. 66–67, 2005.
- [248] IRFAN, A.; CUI, R.; ZHANG, J. Fluorinated derivatives of mer-Alq₃: energy decomposition analysis, optical properties, and charge transfer study. *Theoretical Chemistry Accounts*, v. 122, n. 5-6, p. 275–281, 2009.
- [249] OBERHOFER, H.; REUTER, K.; BLUMBERGER, J. Charge transport in molecular materials: An assessment of computational methods. *Chemical Reviews*, v. 117, n. 15, p. 10319–10357, 2017.
- [250] GAO, H.; ZHANG, H.; MO, R.; SUN, S.; SU, Z.-M.; WANG, Y. Photophysical and charge-transport properties of hole-blocking material-TAZ: A theoretical study. *Synthetic Metals*, v. 159, n. 17-18, p. 1767–1771, 2009.

APÊNDICE A

Apêndice

A.1 Dados Experimentais

A.1.1 FTIR dos complexos de $\text{Ga}(\text{acind})_3$ e $\text{Ga}(\text{ind})_3$

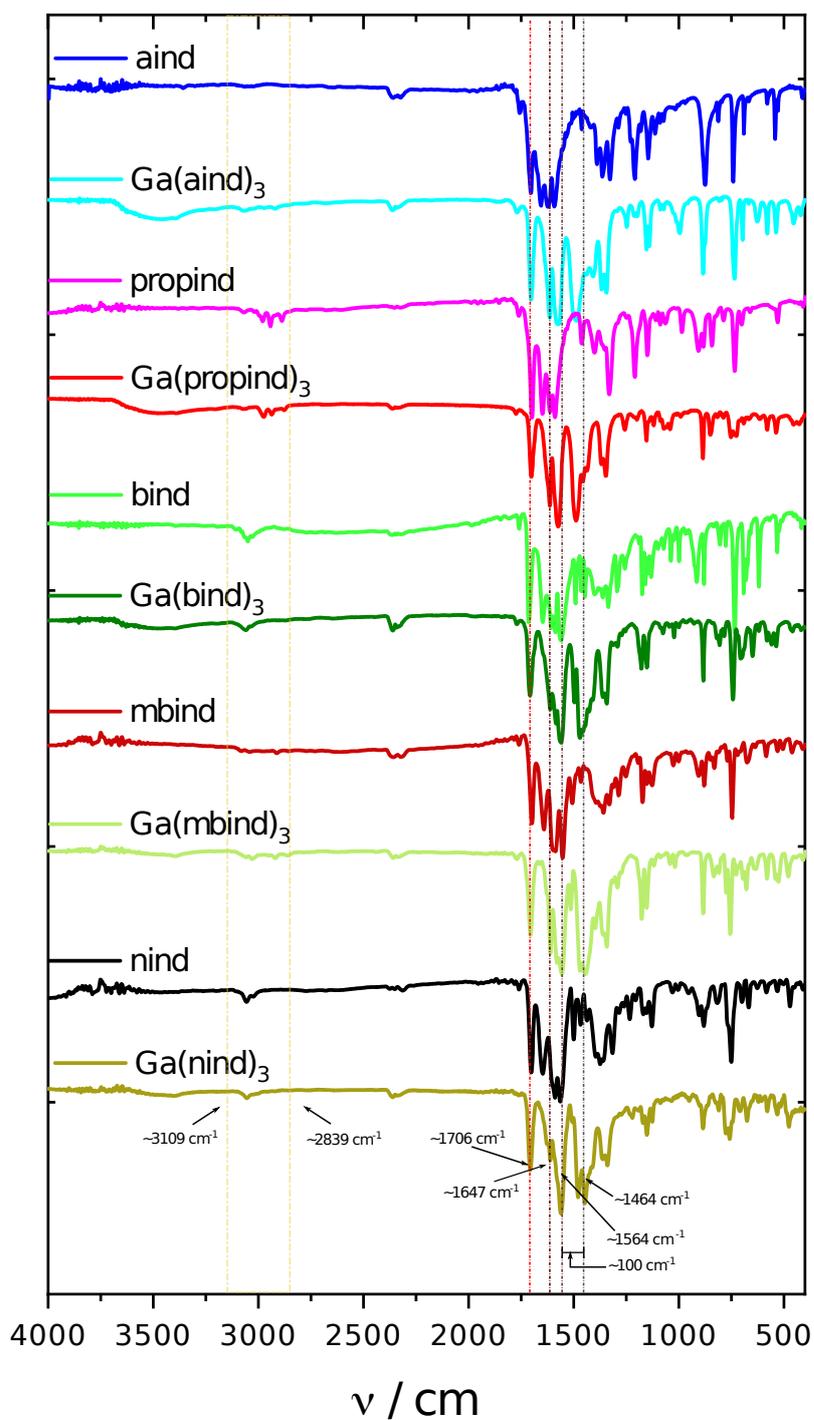


FIGURA A.1: Espectro FTIR dos ligantes 2-acil-1,3-indandionas (aind, propind, bind, mbind e nind) e dos complexos $\text{Ga}(\text{acind})_3\text{H}_2\text{O}$, registrados em pastilha de KBr.

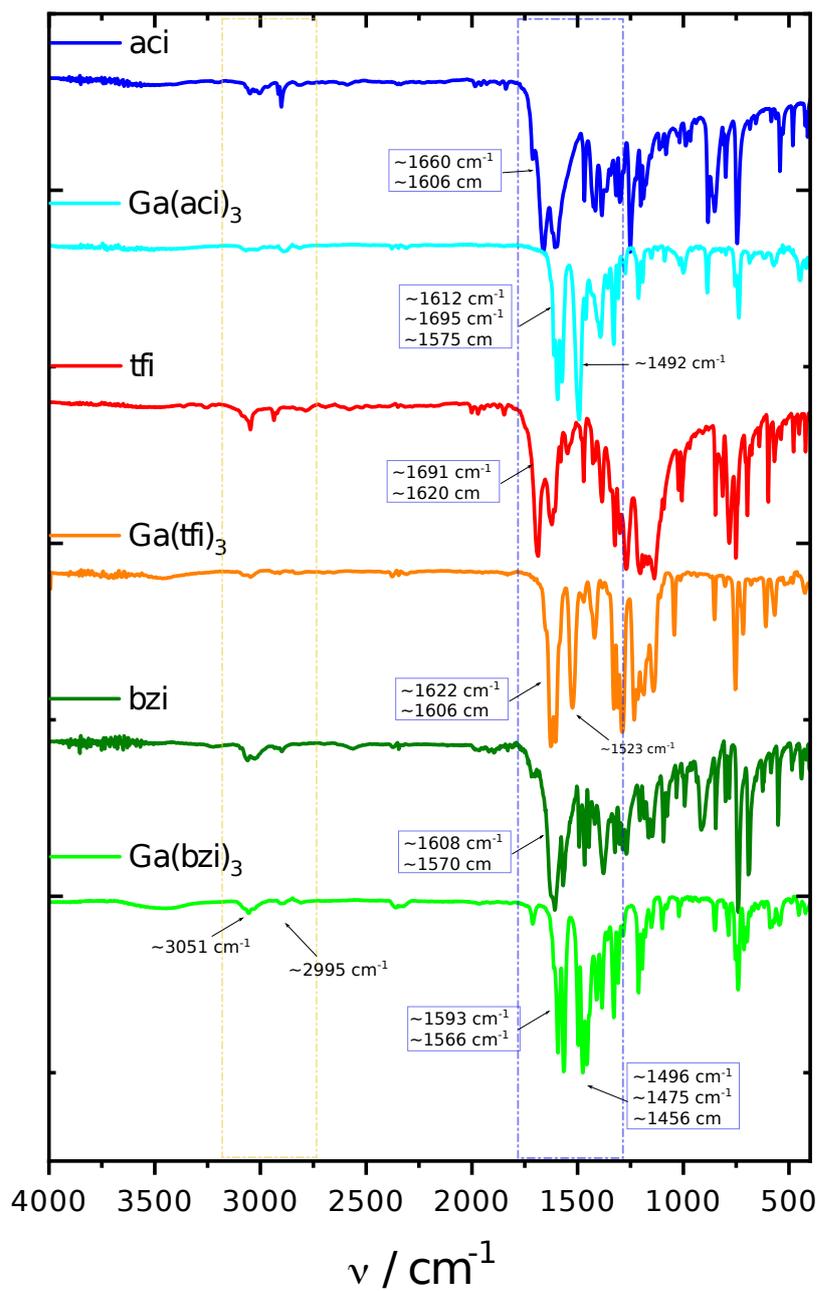


FIGURA A.2: Espectro FTIR dos ligantes 2-acil-1-indanonas (aci, tfi, e bzi) e dos complexos Ga(tf)₃ registrados em pastilha de KBr.

A.1.2 RMN de ^{13}C dos ligantes

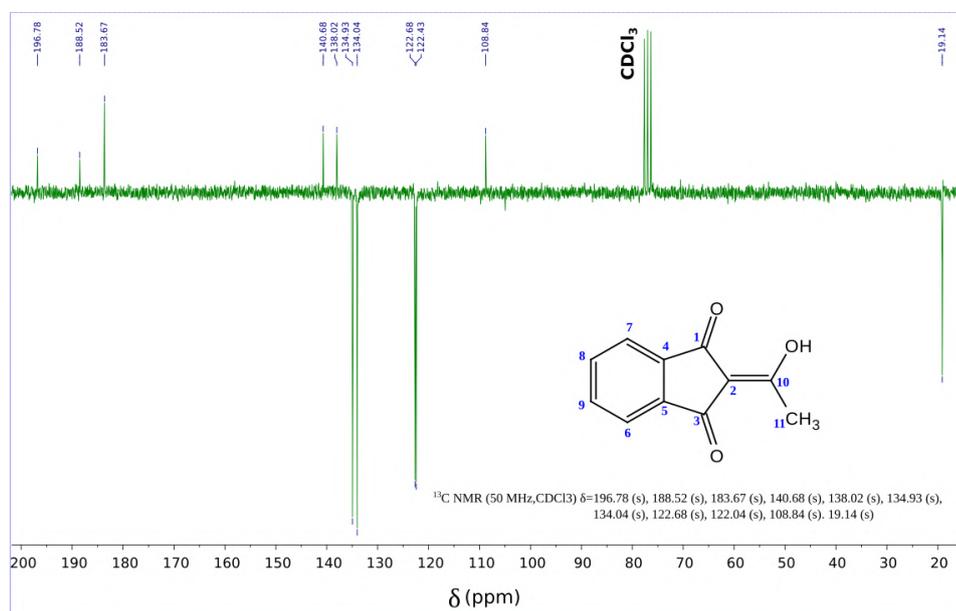


FIGURA A.3: Espectro de RMN ^{13}C (50 MHz) em CDCl_3 do ligante aind.

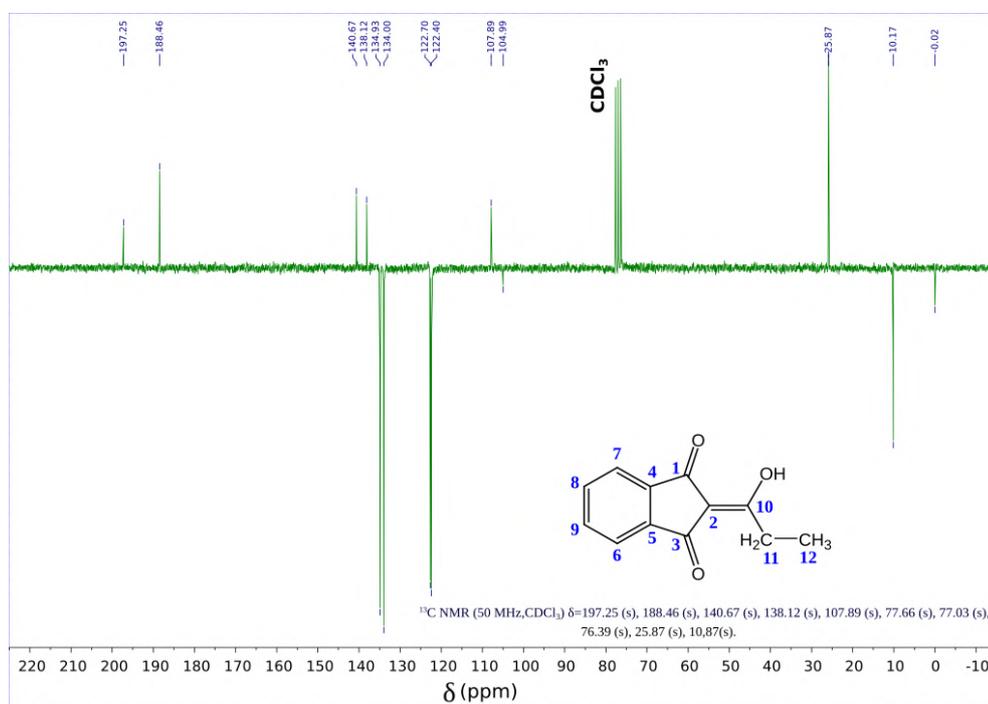


FIGURA A.4: Espectro de RMN ^{13}C (50 MHz) em CDCl_3 do ligante propind.

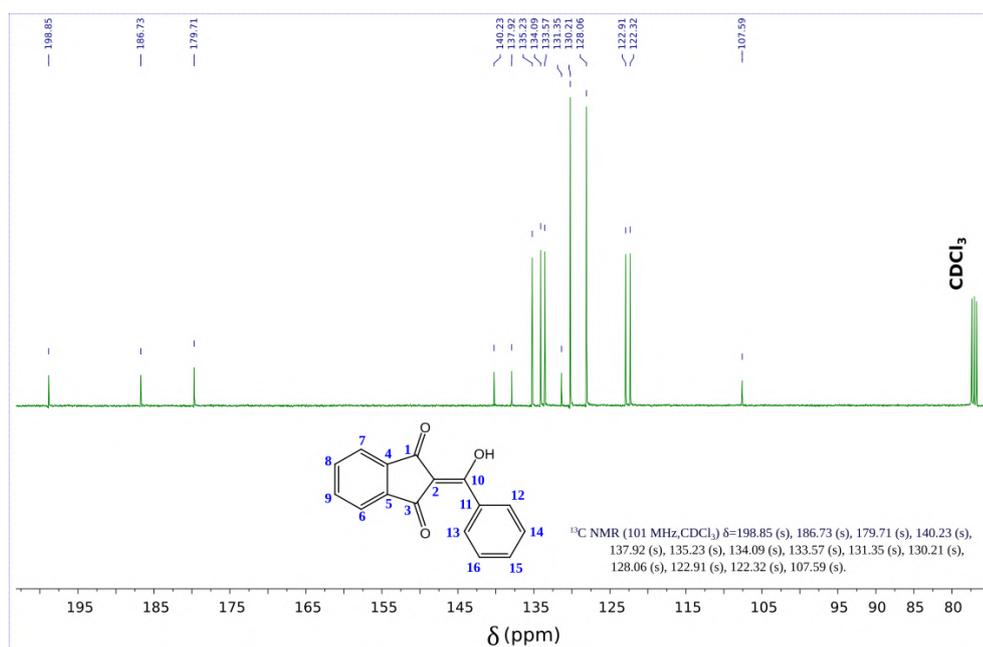


FIGURA A.5: Espectro de RMN ¹³C (101 MHz) em CDCl₃ do ligante bind.

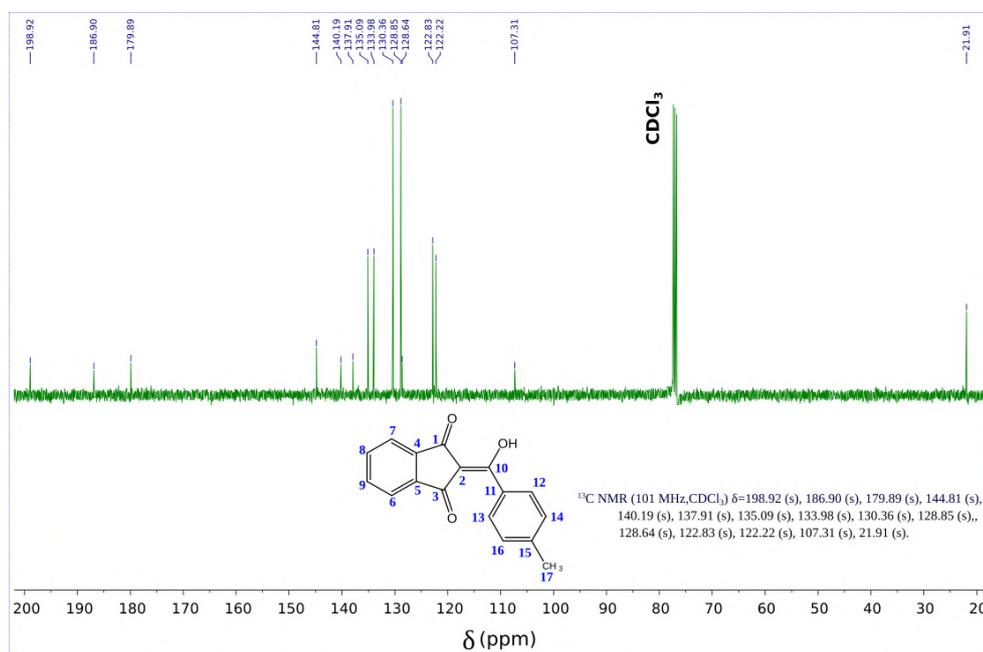


FIGURA A.6: Espectro de RMN ¹³C (101 MHz) em CDCl₃ do ligante mbind.

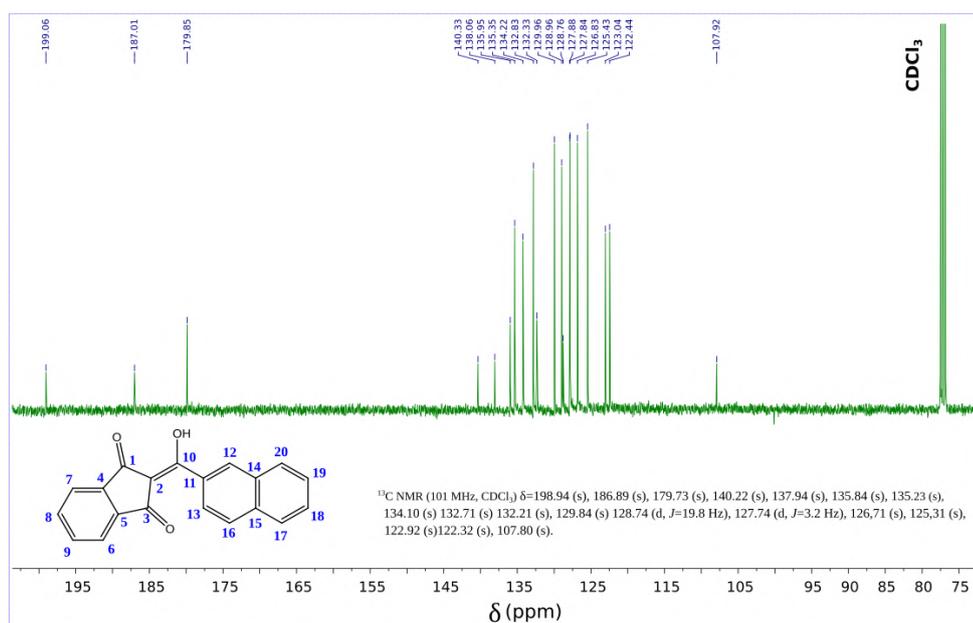


FIGURA A.7: Espectro de RMN ¹³C (101 MHz) em CDCl₃ do ligante nind.

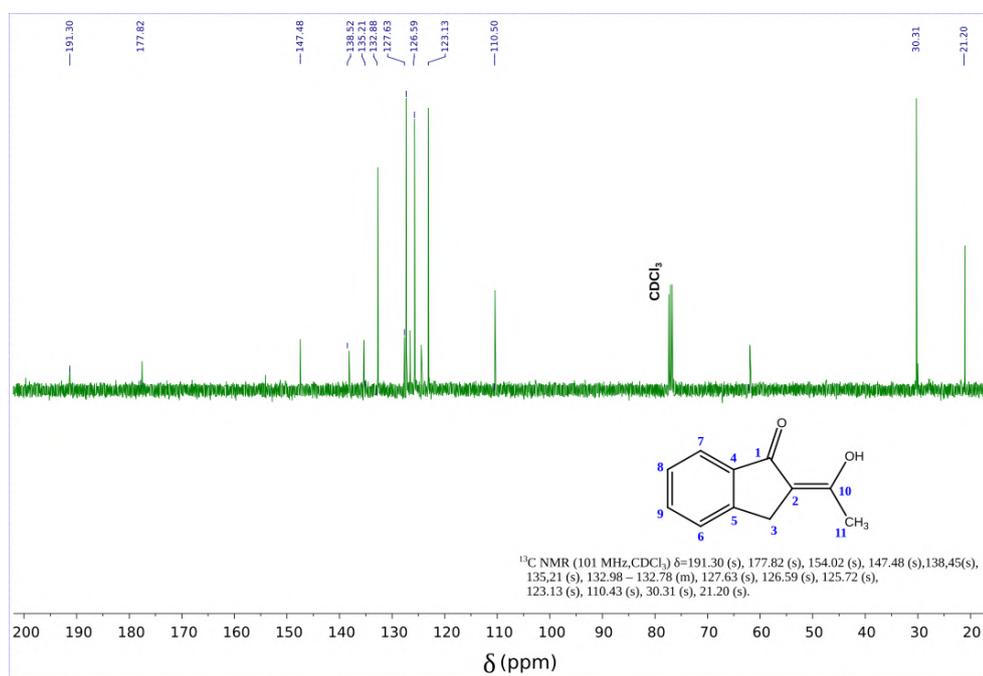


FIGURA A.8: Espectro de RMN ¹³C (101 MHz) em CDCl₃ do ligante aci.

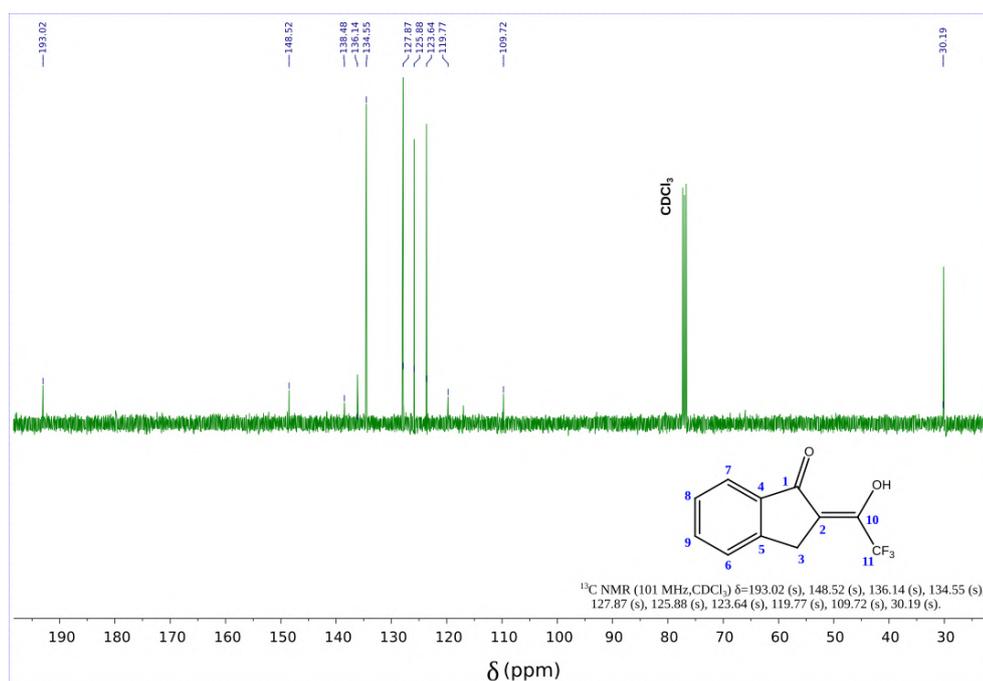


FIGURA A.9: Espectro de RMN ^{13}C (101 MHz) em CDCl_3 do ligante tfi.

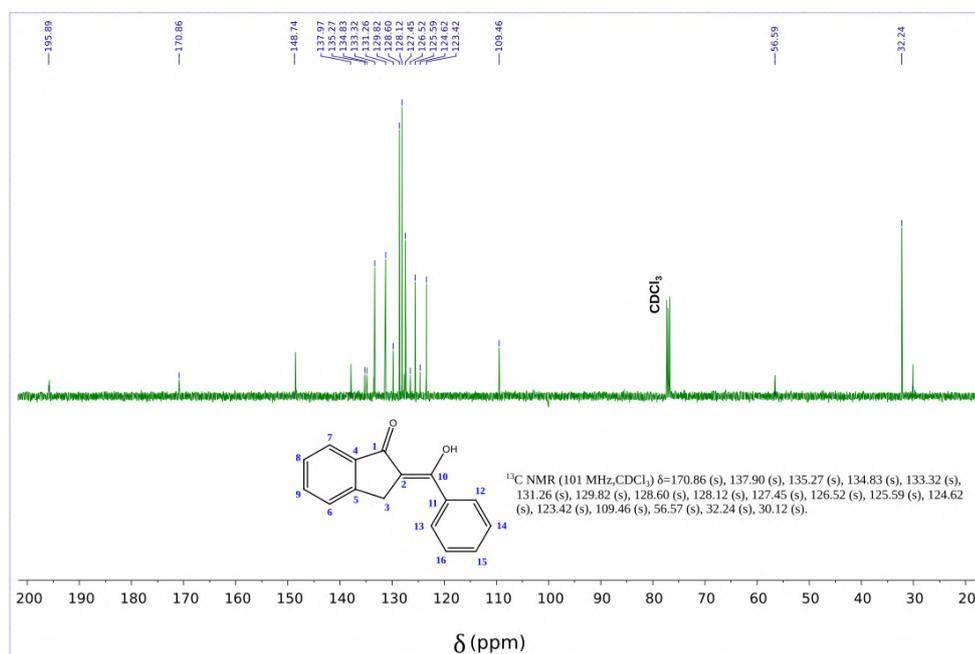


FIGURA A.10: Espectro de RMN ^{13}C (101 MHz) em CDCl_3 do ligante bzi.

A.1.3 RMN de ^1H e ^{13}C dos complexos $\text{M}(\text{acind})_3$

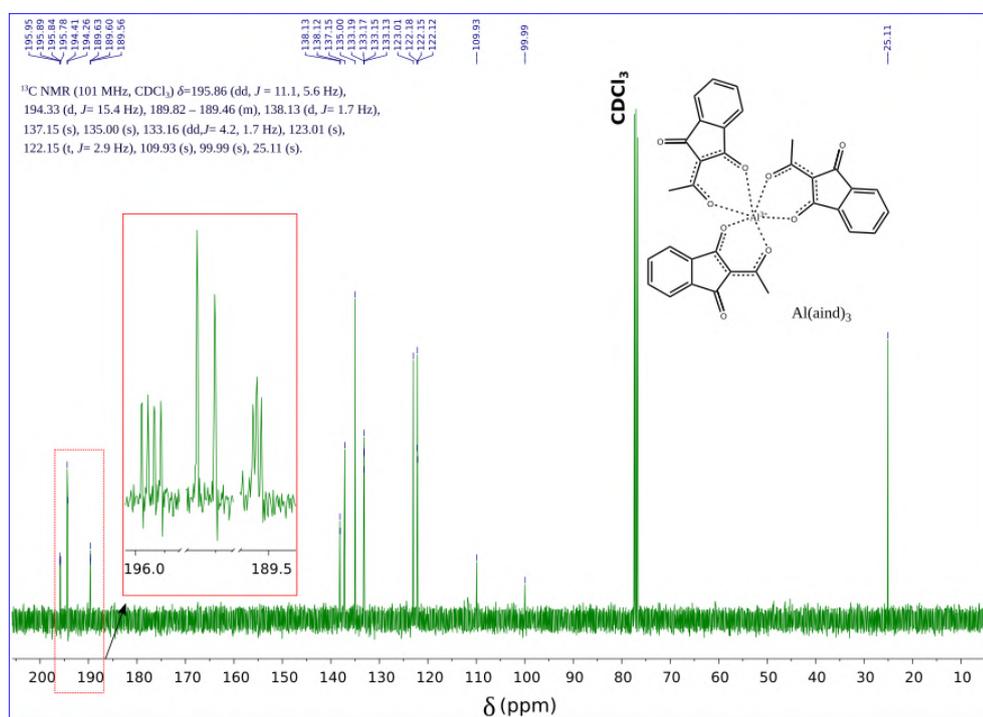


FIGURA A.11: Espectro de RMN ^{13}C (101 MHz) em CDCl_3 do complexo $\text{Al}(\text{aind})_3$.

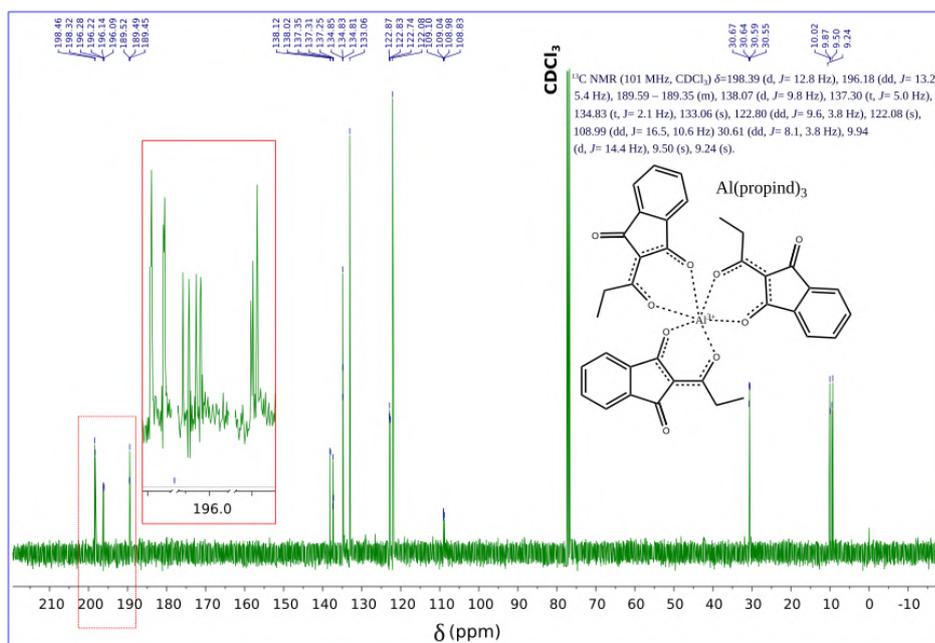


FIGURA A.12: Espectro de RMN ^{13}C (101 MHz) em CDCl_3 do complexo $\text{Al}(\text{propind})_3$.

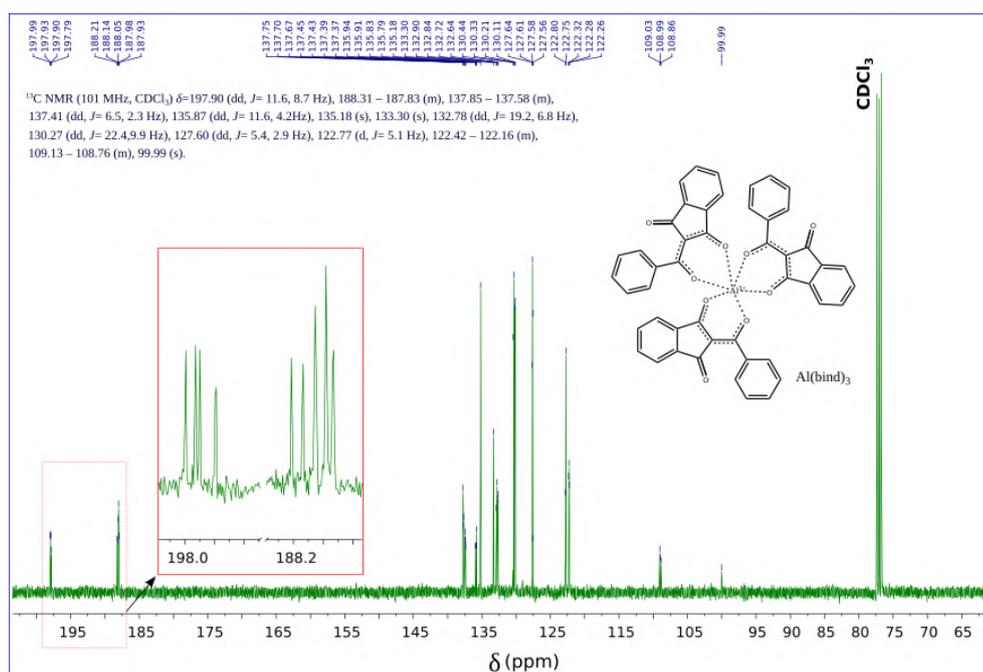


FIGURA A.13: Espectro de RMN ^{13}C (101 MHz) em CDCl_3 do complexo $\text{Al}(\text{bind})_3$.

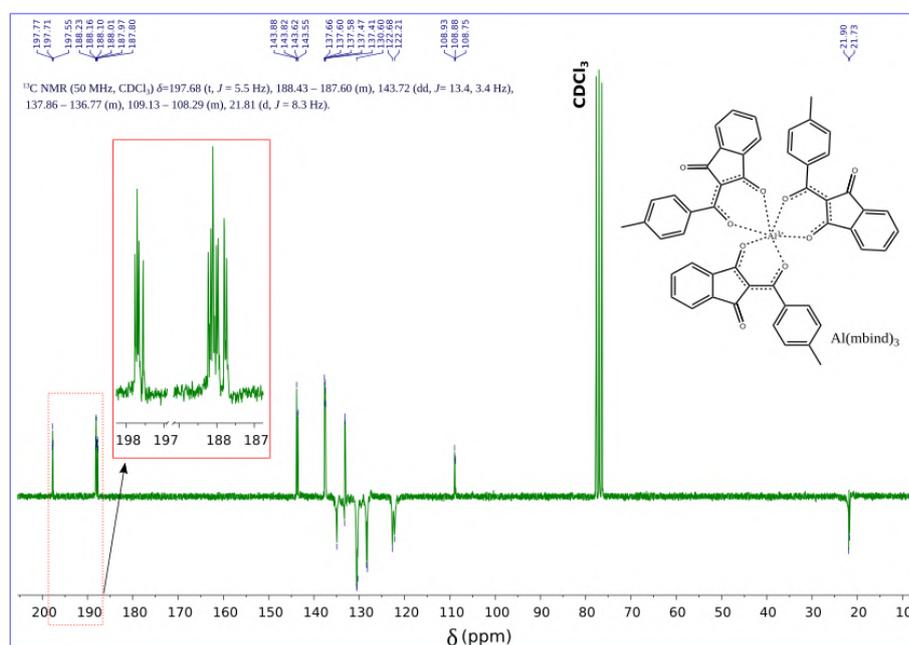


FIGURA A.14: Espectro de RMN ^{13}C (50 MHz) em CDCl_3 do complexo $\text{Al}(\text{mbind})_3$.

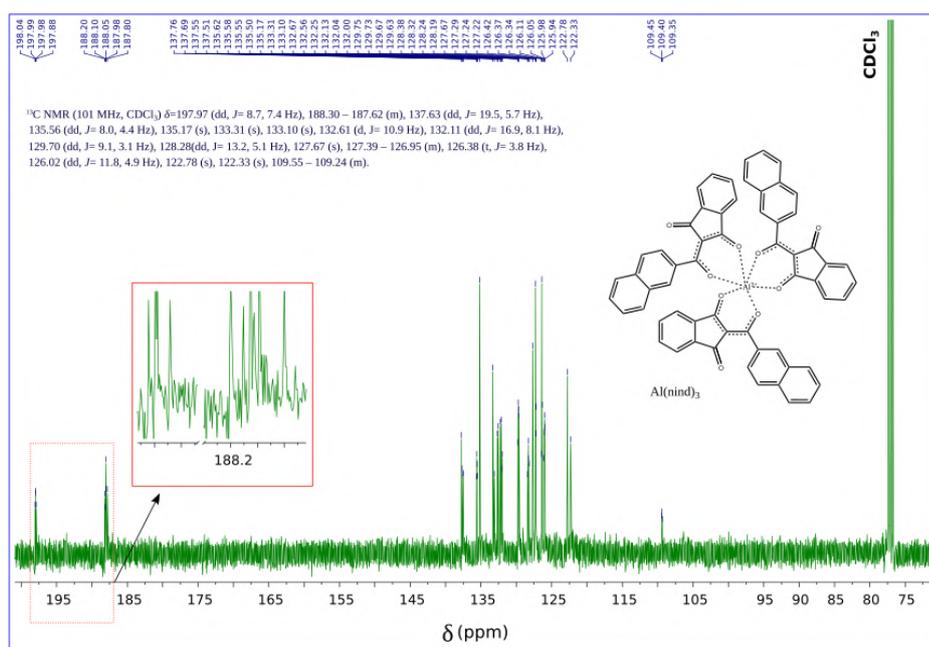


FIGURA A.15: Espectro de RMN ^{13}C (101 MHz) em CDCl_3 do complexo $\text{Al}(\text{nind})_3$.

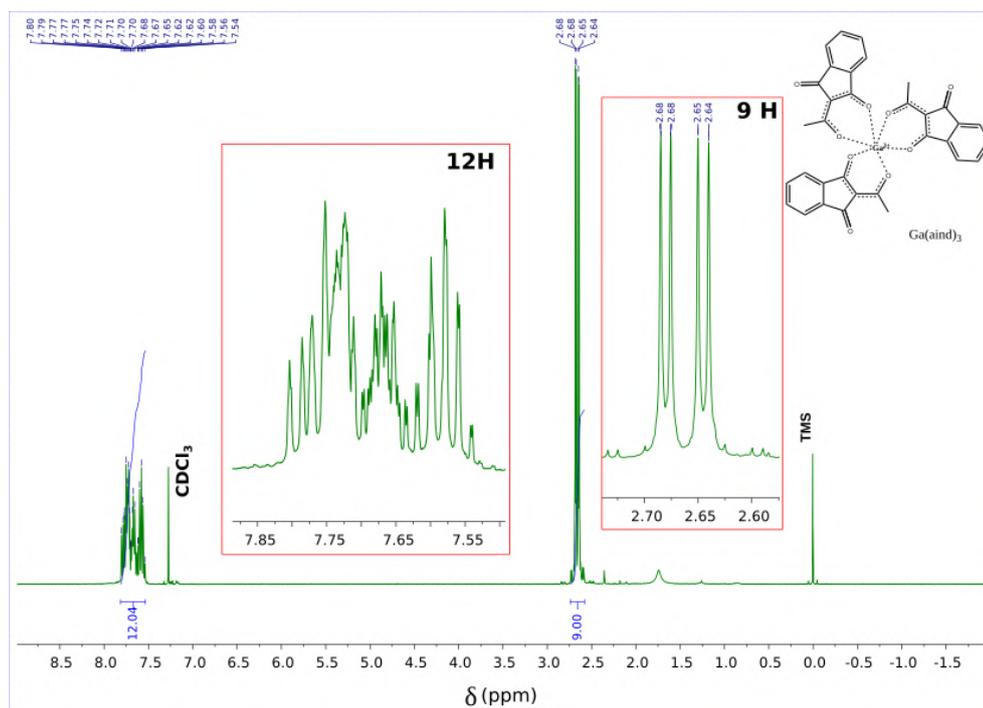


FIGURA A.16: Espectro de RMN ^1H (400 MHz) em CDCl_3 do complexo $\text{Ga}(\text{aind})_3$.

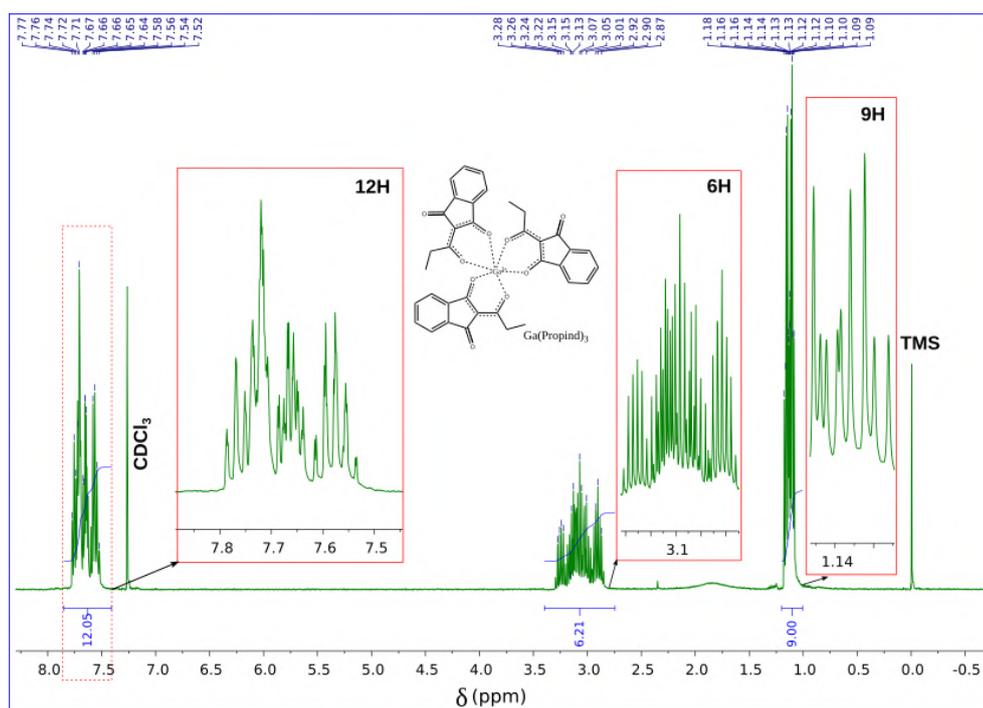


FIGURA A.17: Espectro de RMN ^1H (400 MHz) em CDCl_3 do complexo $\text{Ga}(\text{propind})_3$.

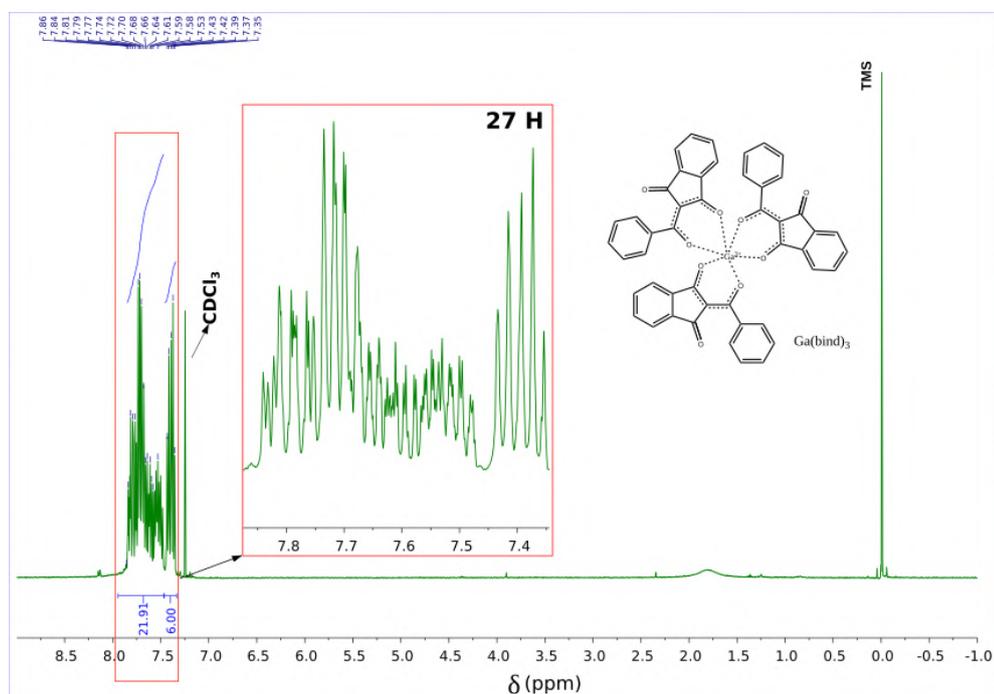


FIGURA A.18: Espectro de RMN ^1H (400 MHz) em CDCl_3 do complexo $\text{Ga}(\text{bind})_3$.

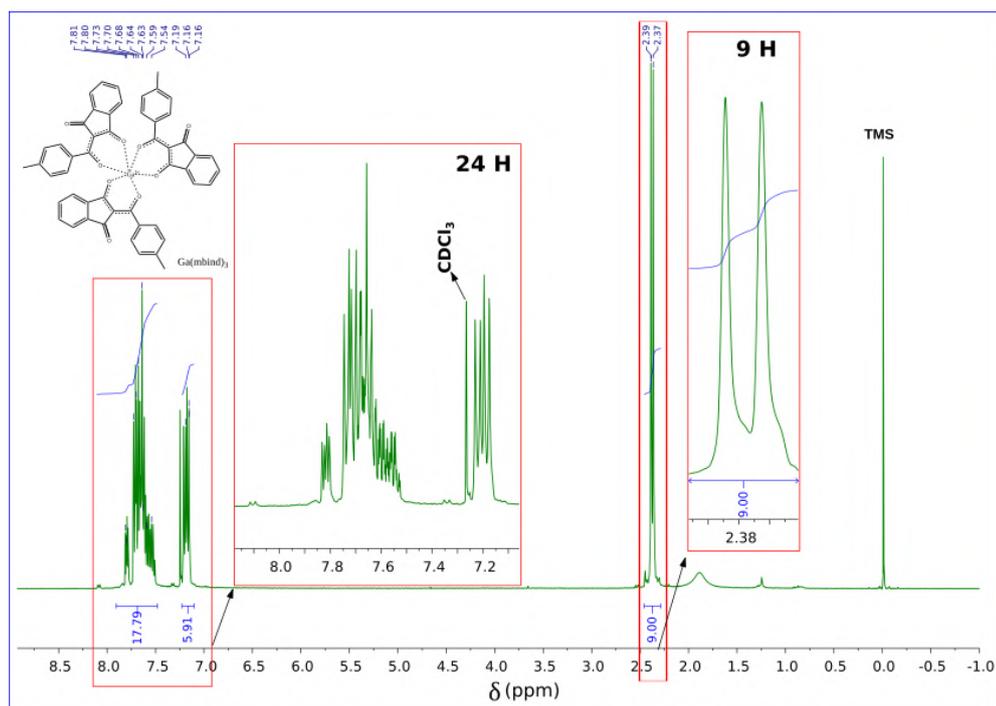


FIGURA A.19: Espectro de RMN ^1H (400 MHz) em CDCl_3 do complexo $\text{Ga}(\text{mbind})_3$.

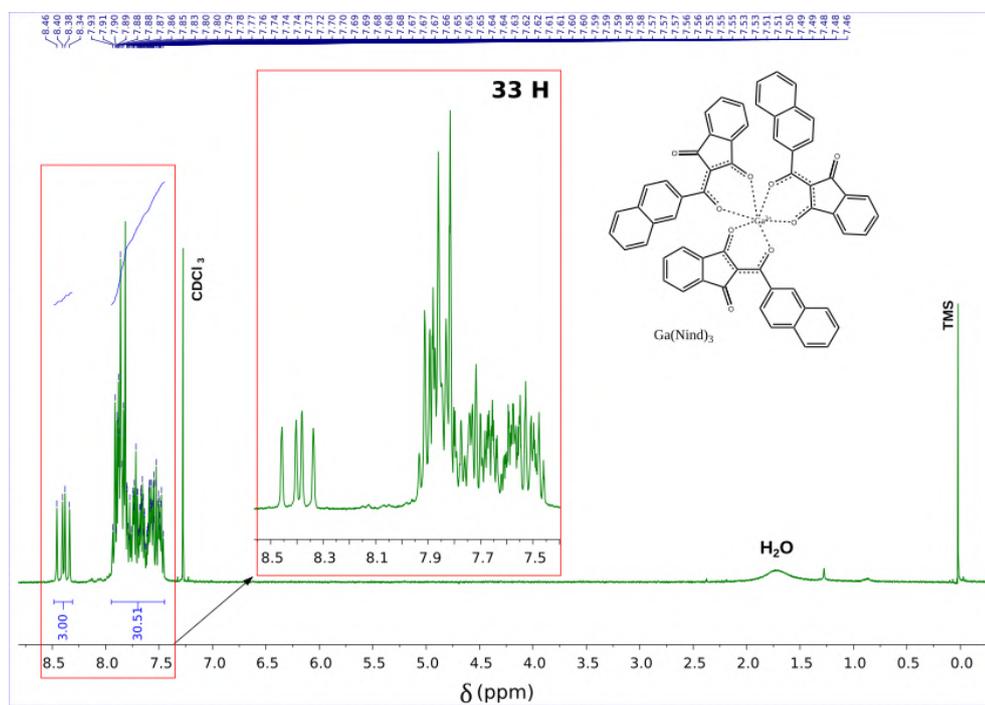


FIGURA A.20: Espectro de RMN ^1H (400 MHz) em CDCl_3 do complexo $\text{Ga}(\text{nind})_3$.

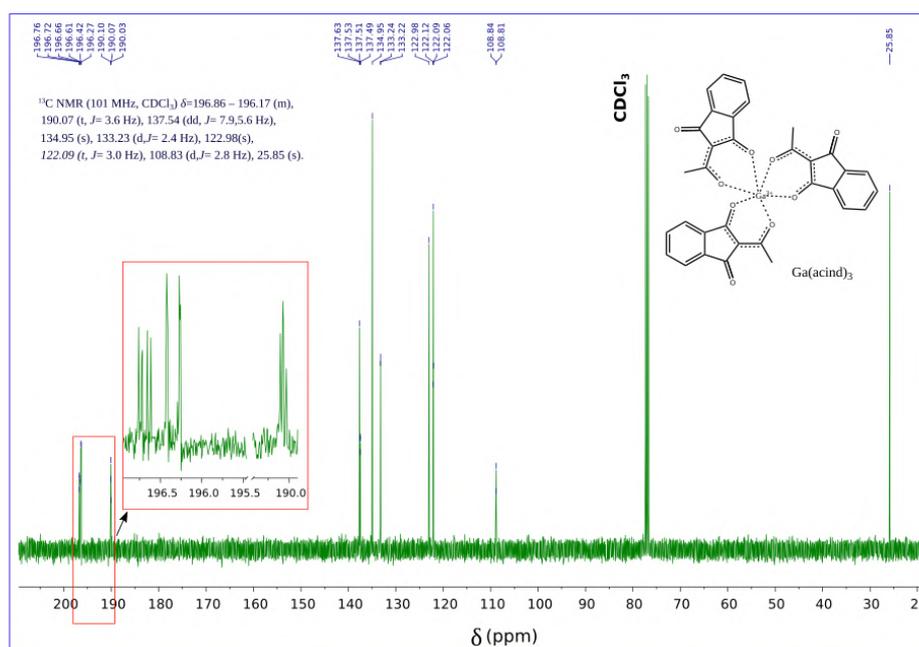


FIGURA A.21: Espectro de RMN ^{13}C (101 MHz) em CDCl_3 do complexo $\text{Ga}(\text{acind})_3$.

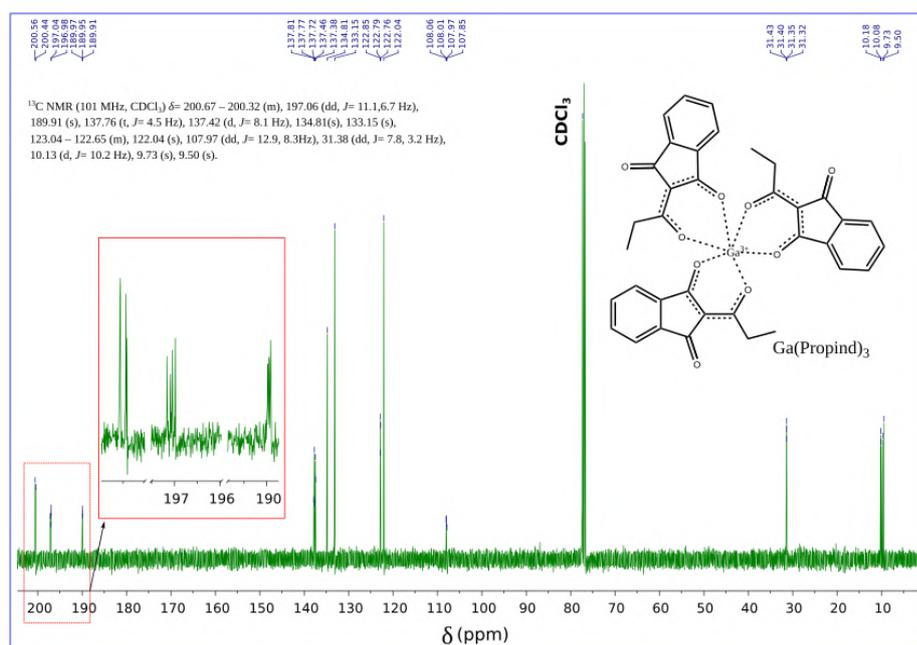


FIGURA A.22: Espectro de RMN ^{13}C (101 MHz) em CDCl_3 do complexo $\text{Ga}(\text{propind})_3$.

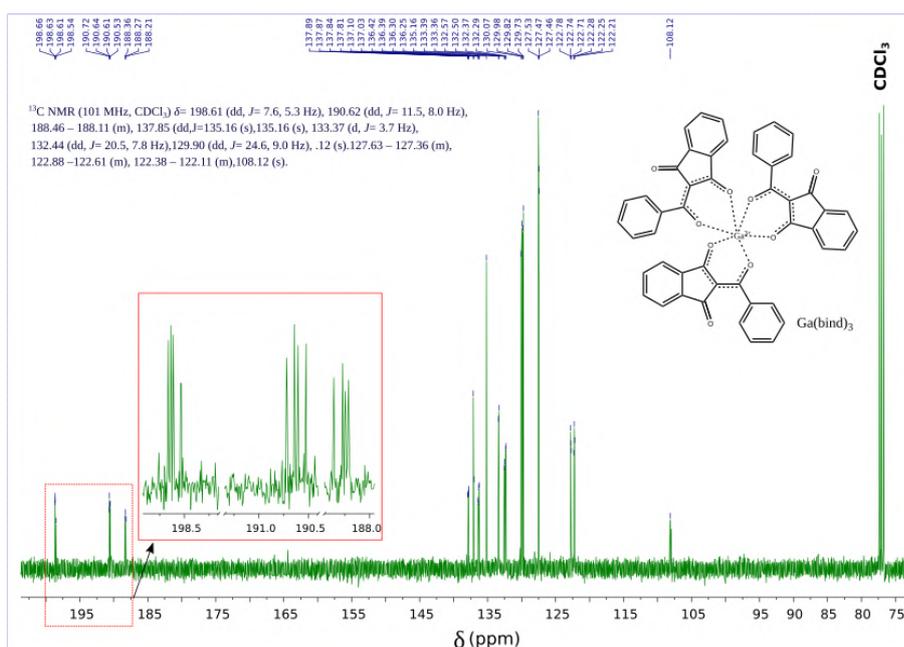


FIGURA A.23: Espectro de RMN ^{13}C (101 MHz) em CDCl_3 do complexo $\text{Ga}(\text{bind})_3$.

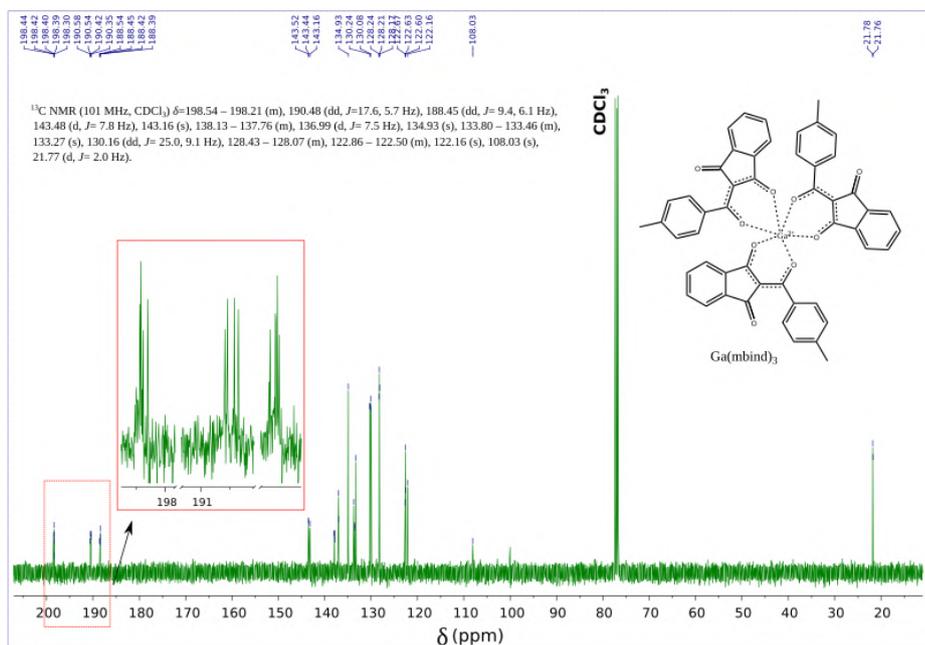


FIGURA A.24: Espectro de RMN ^{13}C (101 MHz) em CDCl_3 do complexo $\text{Ga}(\text{mbind})_3$.

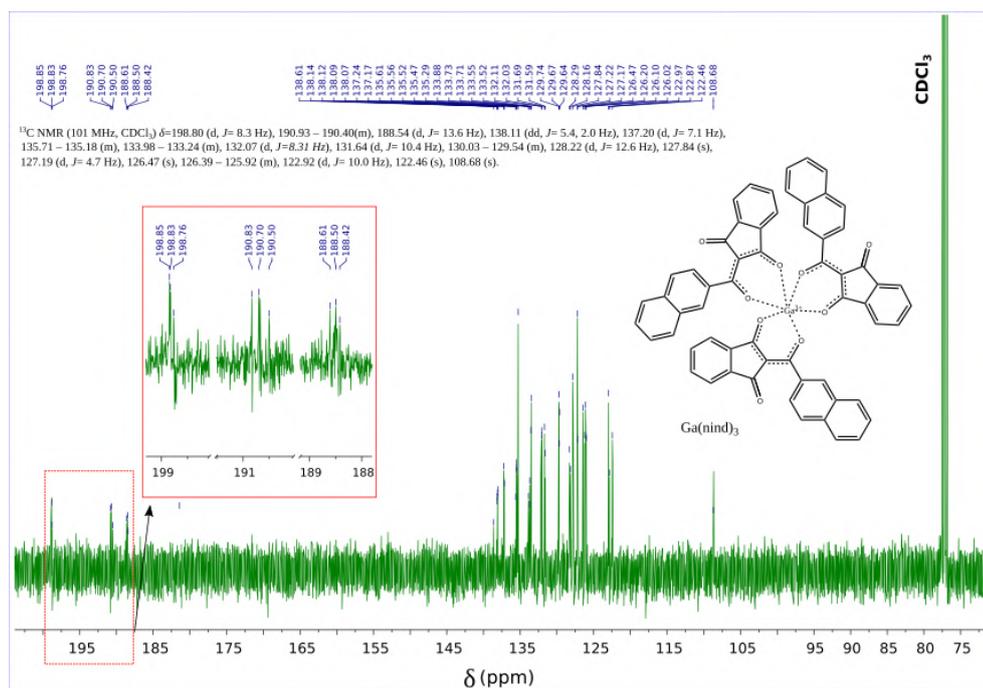


FIGURA A.25: Espectro de RMN ^{13}C (101 MHz) em CDCl_3 do complexo $\text{Ga}(\text{nind})_3$.

A.1.4 RMN de ^{13}C do complexo $\text{Al}(\text{aci})_3$

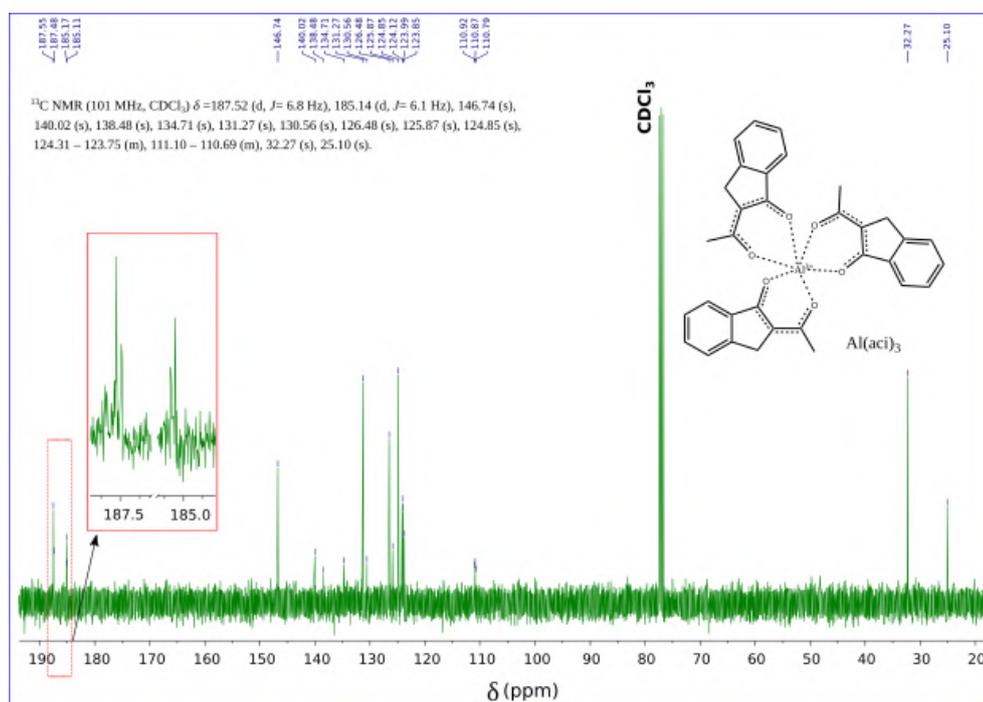


FIGURA A.26: Espectro de RMN ^{13}C (101 MHz) em CDCl_3 do complexo $\text{Al}(\text{aci})_3$.

A.1.5 Análise Térmica dos complexos

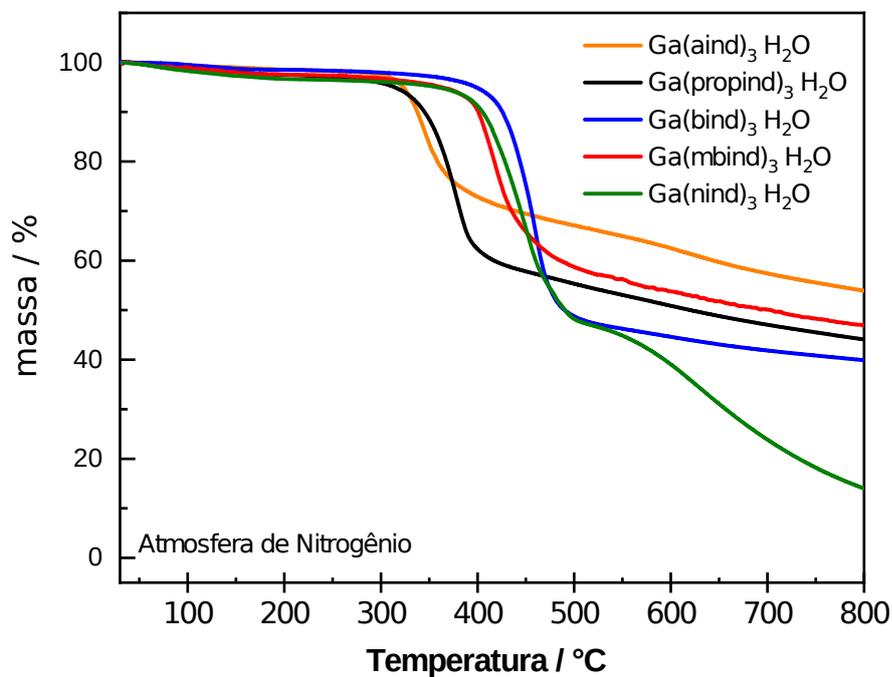


FIGURA A.27: Curvas termogravimétricas dos complexos $\text{Ga}(\text{acind})_3$ registradas no intervalo de 30-800 °C, sob atmosfera de N_2 ($50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$)

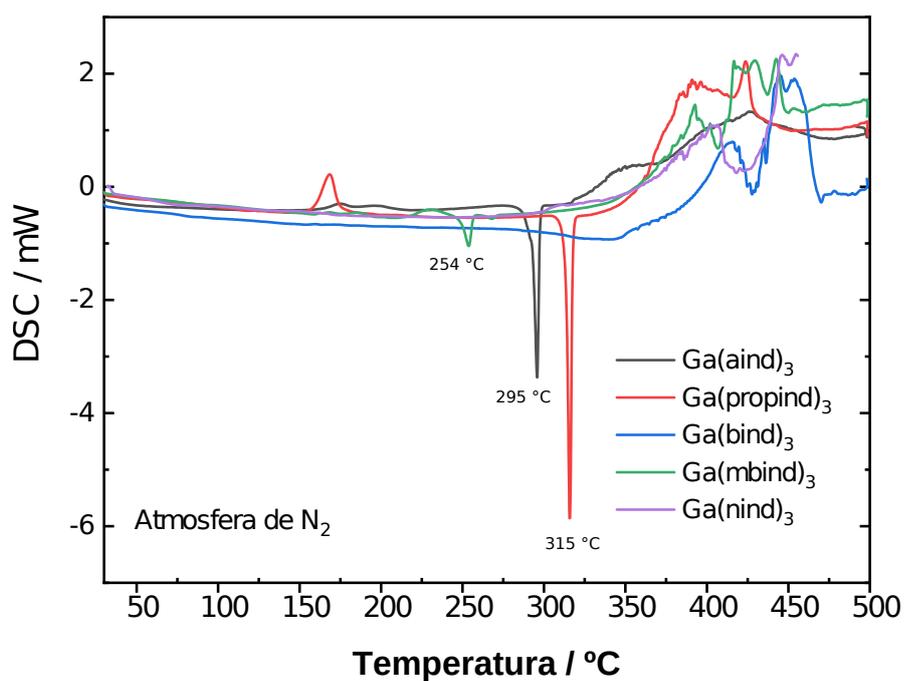


FIGURA A.28: Análises de DSC dos complexos $\text{Ga}(\text{acind})_3$ registradas no intervalo de 30-500 °C, sob atmosfera de N_2 ($50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$)

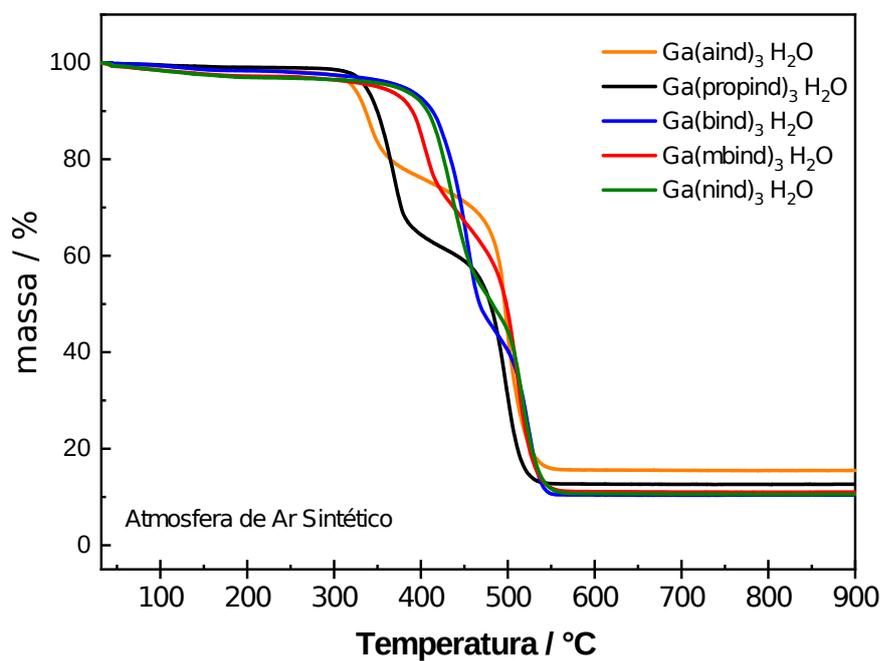


FIGURA A.29: Curvas termogravimétricas dos complexos Ga(acind)₃ registradas no intervalo de 30-800 °C, sob atmosfera de Ar sintético (100 mL·min⁻¹)

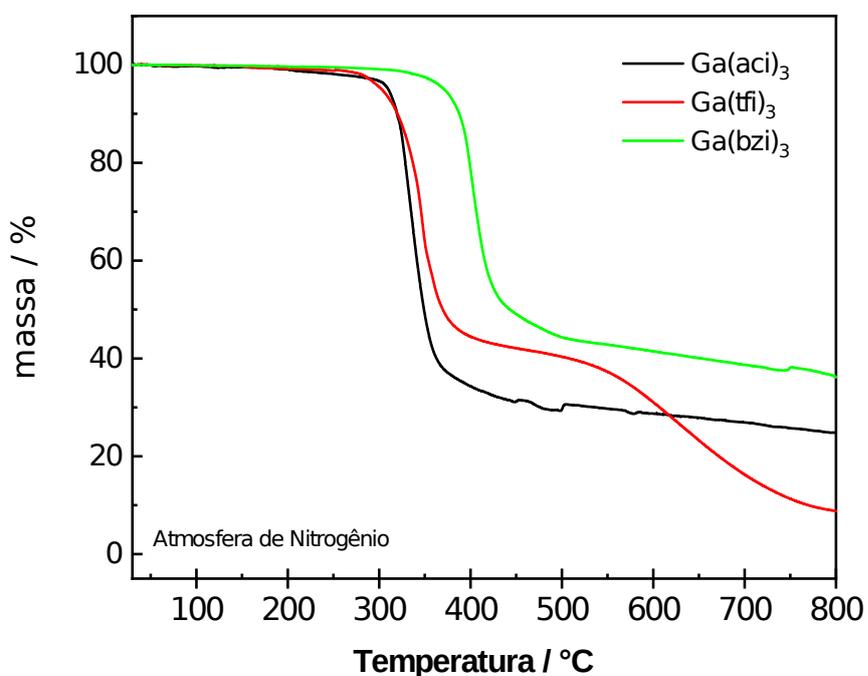


FIGURA A.30: Curvas termogravimétricas dos complexos Ga(ind)₃ registradas no intervalo de 30-800 °C, sob atmosfera de N₂ (50 mL·min⁻¹)

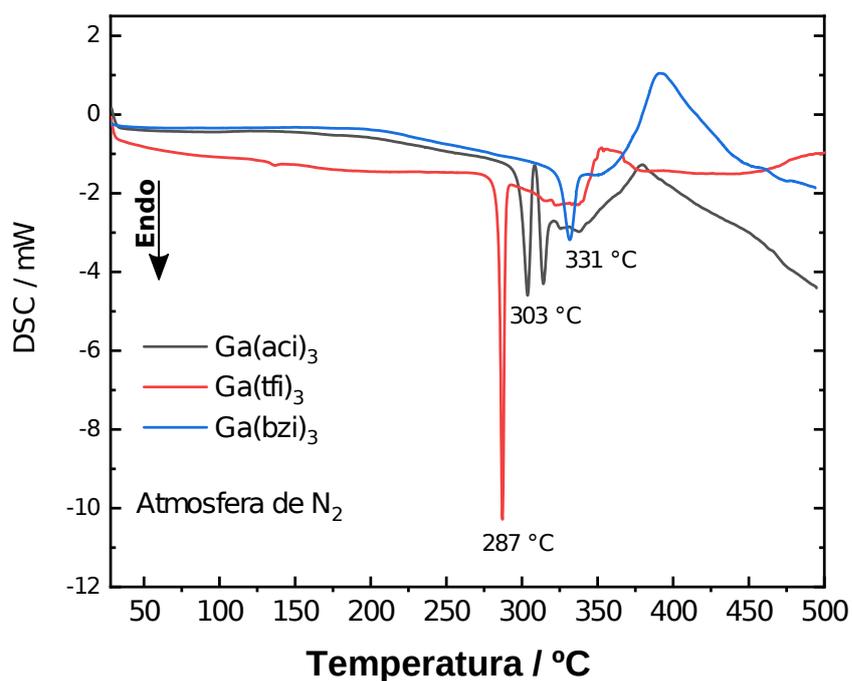


FIGURA A.31: Análises de DSC dos complexos Ga(ind)₃ registradas no intervalo de 30-500 °C, sob atmosfera de N₂ (50 mL·min⁻¹)

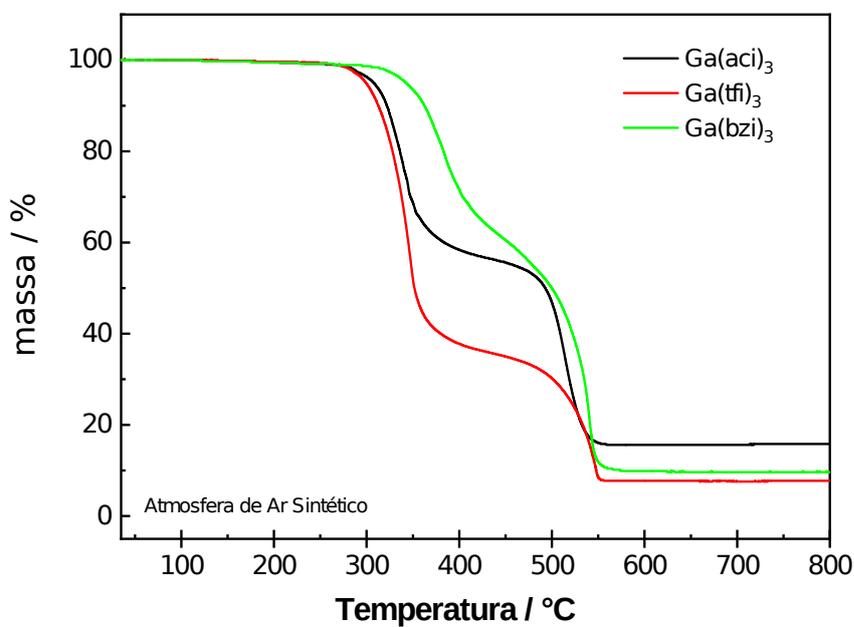


FIGURA A.32: Curvas termogravimétricas dos complexos Ga(ind)₃ registradas no intervalo de 30-800 °C, sob atmosfera de Ar sintético (100 mL·min⁻¹)

A.1.6 Absorção UV-Vis dos Complexos de Ga(III)

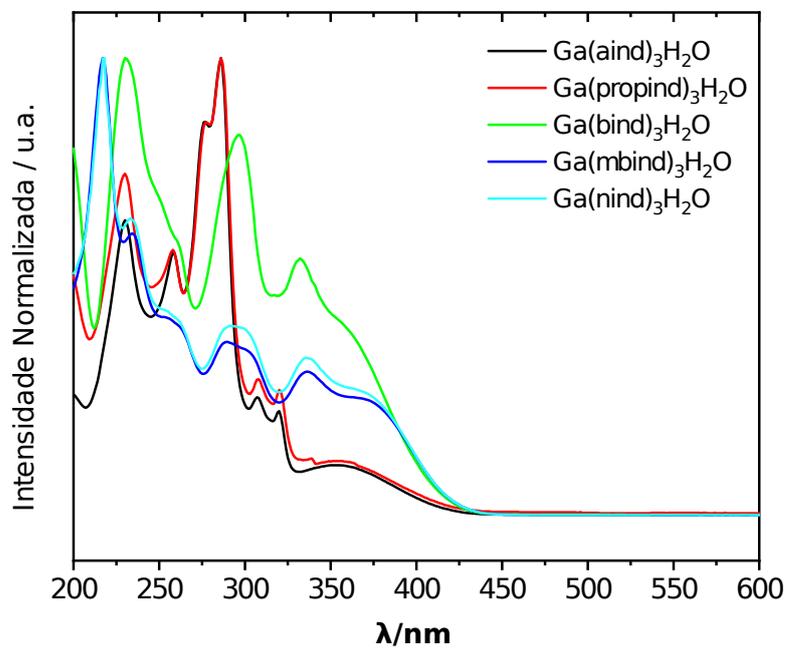


FIGURA A.33: Espectros de absorção UV-Vis dos complexos Ga(acind)₃, em que acind = aind, propind, bind, mbind e nind, registrados em solução de acetonitrila (10^{-5} mol·L⁻¹).

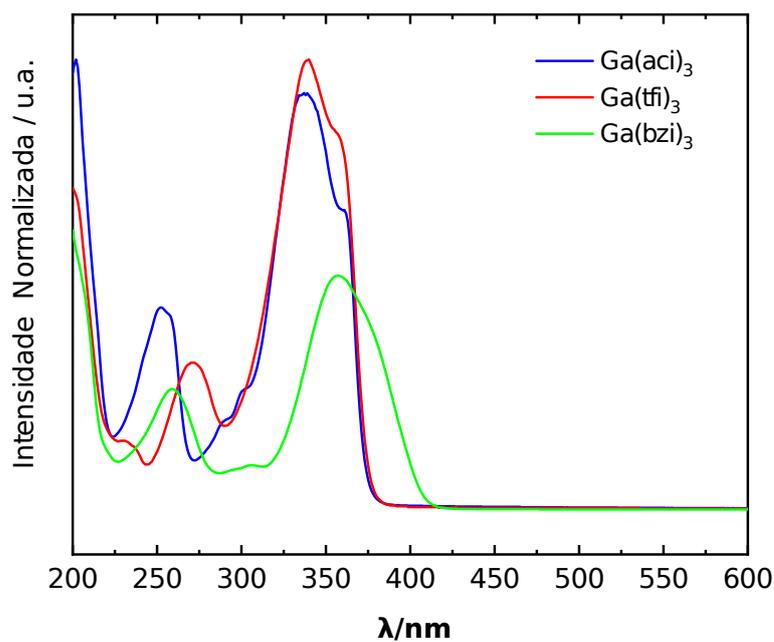


FIGURA A.34: Espectros de absorção UV-Vis dos complexos Ga(ind)₃, em que ind = aci, tfi e bzi, registrados em solução de acetonitrila (10^{-5} mol·L⁻¹).

A.1.7 Fotoluminescência dos Complexos de Ga(III) com ligantes 2-acil-1,3-indandionato e 2-acil-1-indanonato

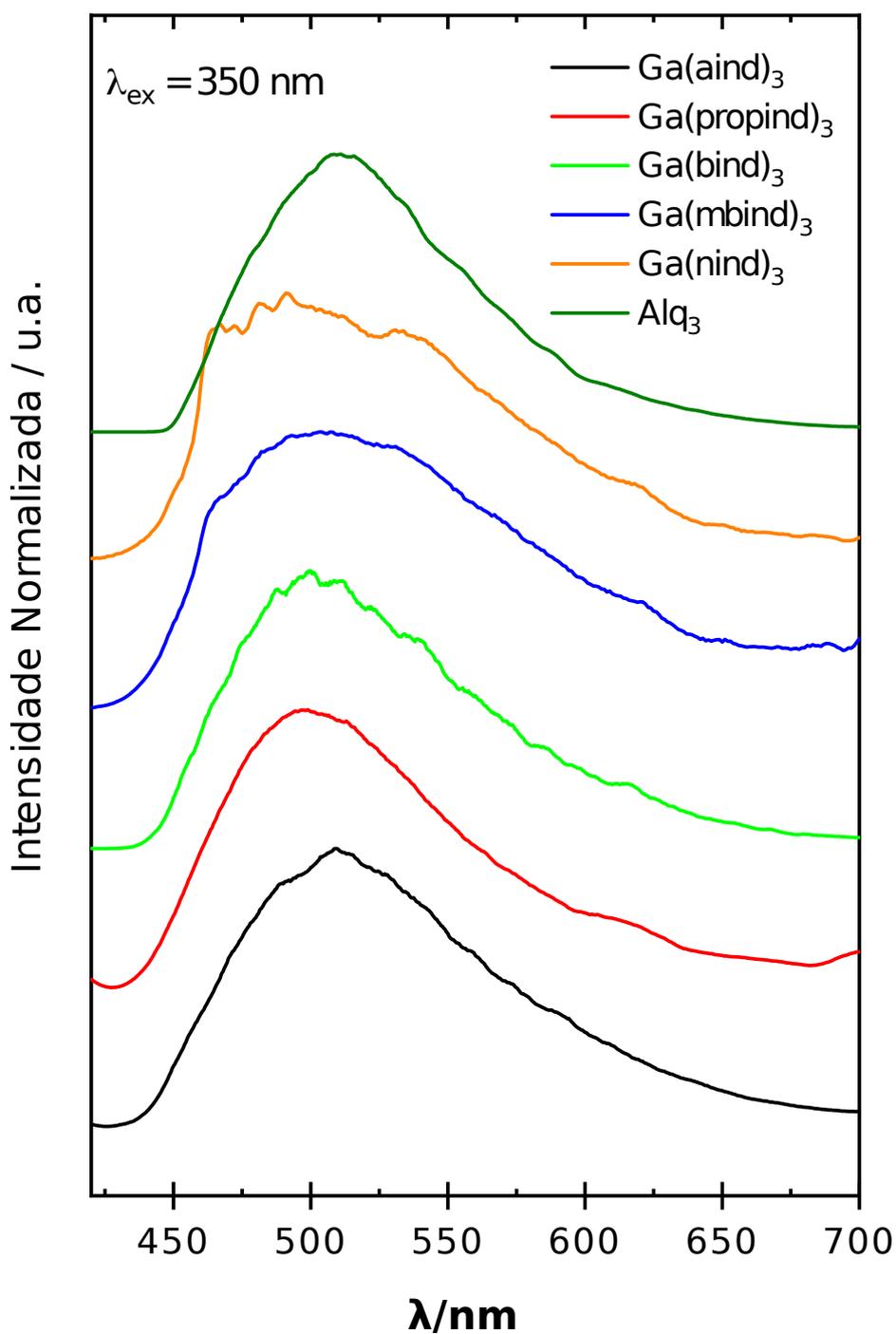


FIGURA A.35: Espectros de fotoluminescência dos complexos de Ga³⁺-indandionato no estado sólido, com excitação monitorada em 350 nm, registrados em temperatura de 77 K. Os espectros são comparados com aquele do complexo de Alq₃.

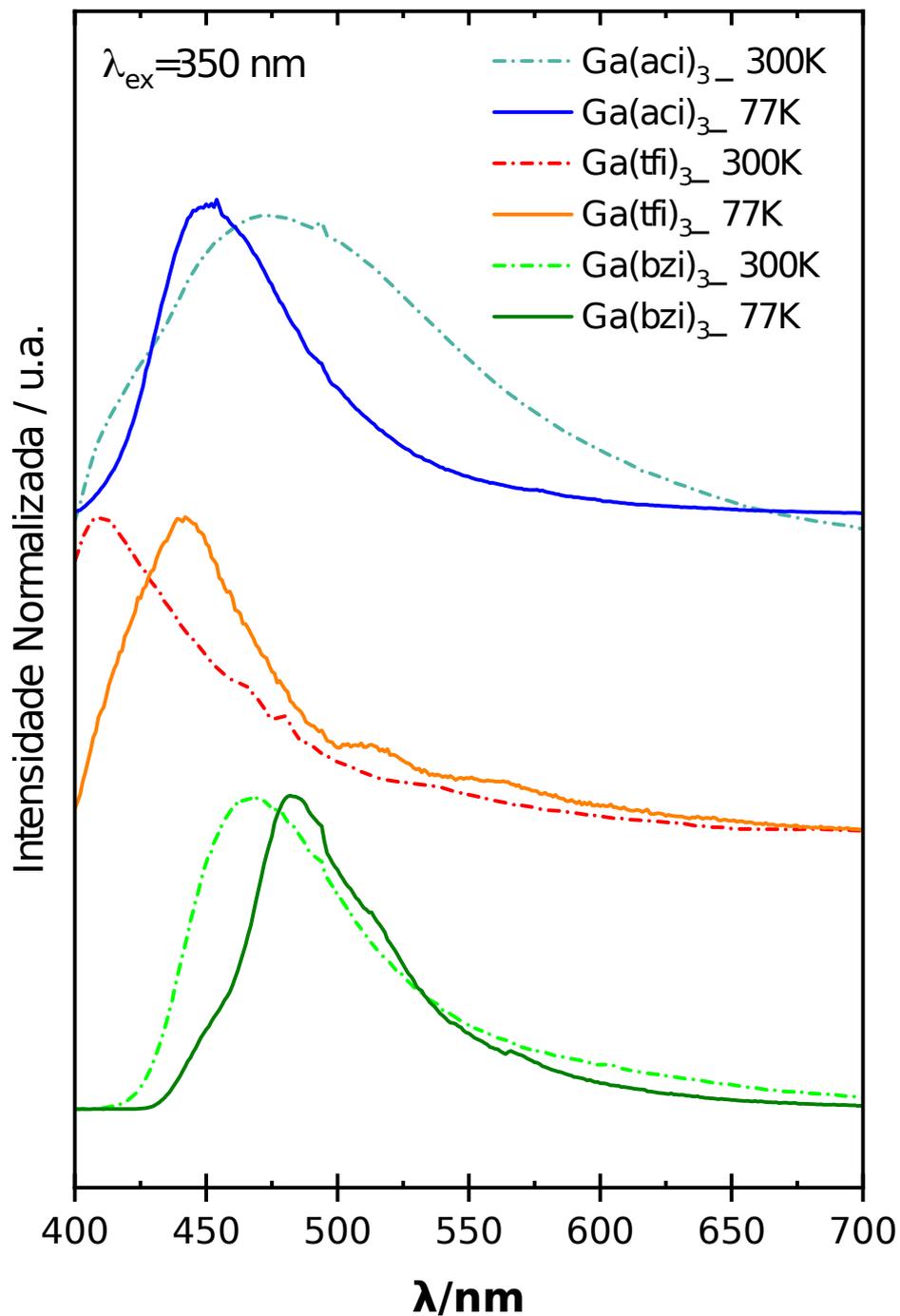


FIGURA A.36: Espectros de fotoluminescência dos complexos $\text{Ga}(\text{ind})_3$ na forma de pó a temperatura ambiente 300 K e temperatura de nitrogênio líquido 77 K, medidos no estado estacionário, com excitação monitorada em 350 nm.

A.2 Publicações durante o doutorado

1. COSTA, I. F.; MOURA, J. L. ; ADERNE, R. E.; ÁVILA, H. C.; CREMONA, M.; BRITO, H. F.; FELINTO, M. C. F. C. ; FAUSTINO, W. M.; TEOTONIO, E. E.S. Tuning Emitting Color of Electroluminescent Devices Containing Tris(2-acyl-1,3-indandionate)aluminum(III) Complexes as Emitting Layers., JOURNAL OF THE BRAZILIAN CHEMICAL SOCIETY. v. 30., p. 1647-1656, 2019.

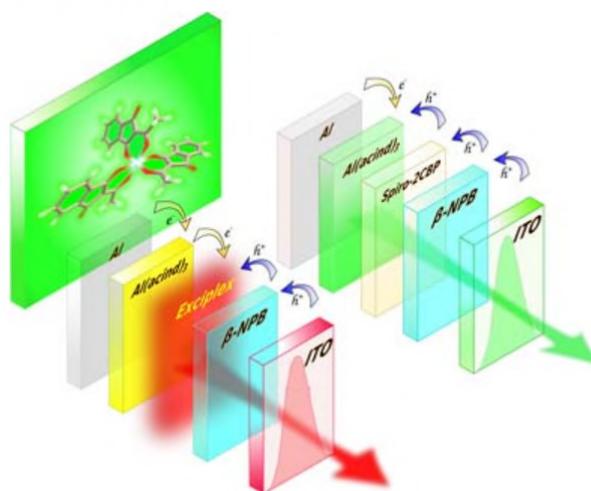
<http://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20190064>

Articles

J. Braz. Chem. Soc. **2019**, *8*, 1647

Tuning Emitting Color of Electroluminescent Devices Containing Tris(2-acyl-1,3-indandionate)aluminum(III) Complexes as Emitting Layers

Israel F. Costa; Jandelson L. Moura; Rian E. Aderne; Harold C. Avila; Marco Cremona; Hermi F. Brito; Maria Cláudia F. C. Felinto; Wagner M. Faustino; Ercules E. S. Teotonio



The photo- and electroluminescence properties of novel 2-acyl-1,3-indandionate complexes were investigated. The electroluminescent devices with configurations glass/ITO/ β -NPB/[Al(acind)₃]/LiF/Al and glass/ITO/ β -NPB/spiro-2CBP/[Al(acind)₃]/Al exhibited red and green emission colors, respectively, under applied voltage.

Participações em congressos e eventos durante doutorado

1. COSTA, I.F.; Martins, T.M.A. ; MOURA, J.L. ; ADERNE, R.E. ; AVILA, H.J.C. ; FAUSTINO, W.M. ; BRITO, H.F. ; CREMONA, M. ; TEOTONIO, E.E.S. Tris(2-benzoyl-1-indanonate)aluminum(III) Complexes as Green Emitting Layer in OLEDs,. In: XVII Brazilian MRS Meeting, 2018, Natal-RN. XVII Brazilian MRS Meeting, 2018.

2. TEOTONIO, E.E.S. ; COSTA, I.F. ; ROCHA, G.B. ; FAUSTINO, W.M. ; CREMONA, M. ; SANTANA, S.R. ; BRITO, H.F. Theoretical studies of tris(2-acyl-1,3-indandionate)aluminum(III) compound. In: XIX Brazilian Meeting on Inorganic Che-

mistry | VI Latin American Meeting on Biological Inorganic Chemistry | VII Brazilian Meeting on Rare Earths, 2018, Fortaleza-CE. XIX Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry | VI Latin American Meeting on Biological Inorganic Chemistry | VII Brazilian Meeting on Rare Earths, 2018.

3. SANTANA, S.R. ; CAMPOS, E.F. ; SANTOS Jr, C.V. ; MARINHO, F.B.C. ; PEREIRA, D.K.S. ; COSTA, I. F. ; TEOTONIO, E. E. S. Theoretical study on charge transport and spectroscopic properties: A DFT Benchmark of OLEDs vs LCD's molecules. In: 18th International Conference on Luminescence, 2017, João Pessoa-PB. 18th International Conference on Luminescence Program Book, 2017.

4. COSTA, I. F.; MOURA, J. L. ; ADERNE, R. E. ; BRITO, H. F. ; FELINTO, M. C. F. C. ; FAUSTINO, W. M. ; CREMONA, M. ; TEOTONIO, E. E. S. Tuning colors in novel electroluminescent devices based on Al-indandionate complexes. In: 18th International Conference on Luminescence, 2017, João Pessoa-PB. 18th International Conference on Luminescence Program Book, 2017.

5. MOURA, J. L. ; SANTOS, P. R. S ; SILVA, H. E. O. ; COSTA, I. F. ; PIRES, G. P. ; BRITO, H. F. ; FAUSTINO, W. M. ; TEOTONIO, E. E. S. Luminescent magnetic hybrid materials based on europium and terbium complexes. In: 18th International Conference on Luminescence, 2017, João Pessoa-PB. 18th International Conference on Luminescence Program Book.

6. SANTOS, P. R. S ; COSTA, I. F. ; MOURA, J. L. ; TEOTONIO, E. E. S. ; FAUSTINO, W. M. ; BRITO, H. F. Europium complexes containing aliphatic and indandionate diketonate ligands: synthesis, characterization and luminescence. In: 18th International Conference on Luminescence, 2017, João Pessoa-PB. 18th International Conference on Luminescence Program Book, 2017.

7. MOURA, J. L. ; COSTA, I. F. ; SANTOS, P. R. S ; TEOTONIO, E. E. S. ; FAUSTINO, W. M. ; BRITO, H. F. ; FELINTO, M. C. F. C. ; BURROW, R. A. Near infrared spectroscopic properties of new β -diketonates lanthanide complexes with different

phosphine oxide ligands. In: 18th International Conference on Luminescence, 2017, João Pessoa-PB. 18th International Conference on Luminescence Program Book, 2017.

8. TEOTONIO, E. E. S. ; COSTA, I. F. ; MOURA, J. L. ; FAUSTINO, W. M. ; ADERNE, R. E. ; AVILA, H. J. C. ; CREMONA, M. Tris(2-Acyl-1,3-indandionate)aluminum(III) Complexes as Emitting Layer in Electroluminescent Devices. In: VIII BMIC - Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry and 7th Brazilian Meeting on Rare Earths, 2016, 2016, São Pedro - SP. Livro de Resumos, 2016.

9. COSTA, I. F.; RESENDE FILHO, J. B. M. ; FAUSTINO, W. M. ; BRITO, H. F. ; VALE, J. A. ; TEOTONIO, E. E. S. New Al³⁺ and Ga³⁺ compounds with 2-acilindan-1,3-dionates ligands: synthesis and photophysical properties. In: XIV Brazilian MRS Meeting, 2015, Rio de janeiro-RJ. XIV Brazilian MRS Meeting Program book (SBPMat), 2015. p. 1209-1209.

10. MOURA, J. L. ; PIRES, G. P. ; COSTA, I. F. ; FAUSTINO, W. M. ; SILVA, H. R. M. ; BRITO, H. F. ; TEOTONIO, E. E. S. Luminescent magnetic hybrid materials based on samarium and terbium complexes. In: XIV Brazilian MRS Meeting, 2015, Rio de janeiro-RJ. XIV Brazilian MRS Meeting Program book (SBPMat), 2015. p. 1154-1154.

11. COSTA, I. F.; ESPINOLA, J. G. P. ; BRITO, H. F. ; FELINTO, M. C. F. C. ; FAUSTINO, W. M. ; Teotonio, E. E. S. Complexos luminescentes de Eu³⁺ e Tb³⁺ imobilizados na quitosana modificada com o dianidrido de EDTA. In: 37^aReunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2014, Natal-RN. 37^aReunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2014. v. x.

12. MOURA, J. L. ; Teotonio, E. E. S. ; COSTA, I. F. ; AGUIAR, F. P. ; ESPINOLA, J. G. P. ; BRITO, H. F. ; FELINTO, M. C. F. C. Propriedades luminescentes de complexos EDTA-Eu- β -dicetonatos covalentemente ligados à superfície da sílica gel. In: 37^aReunião Anual a Sociedade Brasileira de Química, 2014, Natal-RN. 37^aReunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2014. v. x.

13. COSTA, I. F.; ESPINOLA, J. G. P. ; FAUSTINO, W. M. ; FELINTO, M. C. F. C. ; BRITO, H. F. ; Teotonio, E. E. S. Sensibilização da luminescência de complexos de íons Eu^{3+} e Tb^{3+} com EDTA covalentemente ligado a superfície da quitosana. In: 6^o Encontro Nacional Sobre Terras Raras, 2014, Recife-PE. 6^o Encontro Nacional Sobre Terras Raras, 2014. v. x.

14. COSTA, I. F.; ESPINOLA, J. G. P. ; FELINTO, M. C. F. C. ; BRITO, H. F. ; Teotonio, E. E. S. Novel luminescent hybrid materials based on chitosan containing EDTA- Ln^{3+} and different β -diketonate ligands. In: XIII Encontro da SBPMat, 2014, João Pessoa - PB. XIII Encontro da SBPMat, 2014.

15. AGUIAR, F. P. ; Teotonio, E. E. S. ; ESPINOLA, J. G. P. ; FAUSTINO, W. M. ; COSTA, I. F. ; MOURA, J. L. ; BRITO, H. F. ; PAOLINI, T. B. ; FELINTO, M. C. F. C. Luminescent hybrid materials functionalized with lanthanide ethylenodiaminotetraacetate complexes containing β -diketonate as antenna ligands. In: XIII Encontro da SBPMat, 2014, João Pessoa - PB. XIII Encontro da SBPMat, 2014.

16. PIRES, G. P. ; COSTA, I. F. ; BRITO, H. F. ; SILVA, H. R. M. ; FAUSTINO, W. M. ; Teotonio, E. E. S. Luminescent Magnetic Hybrid Materials Based On Europium Complexes. In: XIII Encontro da SBPMat, 2014, João Pessoa. XIII Encontro da SBPMat, 2014.