

# Design Teórico de Transportadores de Elétrons para aplicação em OLEDs

<sup>1</sup>N. M. Rodrigues; E. S. Machado; N. B. da Costa Jr e R. O. Freire

<sup>1</sup>Departamento de química/Universidade Federal de Sergipe, 49100-000, São Cristóvão-SE, Brasil

nailtonrodrigues@ufs.br

(Recebido em 10 de dezembro de 2012; aceito em 25 de março de 2013)

Este trabalho apresenta o projeto de novos materiais baseados na estrutura do  $AlQ_3$ , para serem aplicados como transportadores de elétrons em OLEDs. As modificações no precursor  $AlQ_3$  foram feitas com intuito de obter estruturas que apresentem uma maior energia do LUMO, objetivando facilitar a transferência de elétrons para a camada emissora. Para tanto, foram escolhidos grupos substituintes doadores e aceptores de elétrons para modificar a estrutura do  $AlQ_3$ .

Duas diferentes estruturas cristalográficas do  $AlQ_3$  foram obtidas na literatura. Ambas tiveram suas geometrias otimizadas com os métodos B3LYP/6-31G\*\*, AM1, PM3, PM6 e PM7. Em seguida as estruturas otimizadas foram comparadas com as respectivas estruturas cristalográficas. Os resultados indicaram que os métodos B3LYP/6-31G\*\* e PM7 apresentam exatidão semelhante. Com base nisso, como seria preciso estudar 16 diferentes estruturas modificadas, optamos em escolher o método semiempírico PM7 devido a sua maior eficiência computacional frente ao método B3LYP/6-31G\*\*. Assim, todas as 16 estruturas foram otimizadas com o PM7 e suas energias do LUMO obtidas a partir de um cálculo 1SCF da geometria PM7 utilizando a metodologia B3LYP/6-31G\*\*. Os resultados mostraram que o aumento na energia LUMO foi proporcionado pela adição de grupos doadores de elétrons e que a energia pode ser mais elevada com a adição de doadores mais fortes. Também foi possível constatar a exatidão do método PM7, frente aos seus antecessores.

Palavras-chave: OLED, Transportador de elétrons, Estudo teórico.

## Theoretical Design of Electrons Transporting for Application in OLEDs.

This paper presents the design of new materials to be used like electron transport in OLEDs based on  $AlQ_3$  structure. The modifications in the precursor structure were done aim to increase the LUMO energy. From this idea electron donors and acceptor groups were chosen to modify the structure of the  $AlQ_3$  precursor molecule. Two different crystallographic structures of  $AlQ_3$  were obtained from literature. Both structures had their optimized geometry with the B3LYP/6-31G\*\*, AM1, PM3, PM6 and PM7 methods. Then, the optimized structures were compared with the crystallographic data. The results indicated that the B3LYP/6-31G\*\* and PM7 methods have similar accuracy. Based on this, as it would need to study 16 different modified structures, we decided to choose the semiempirical PM7 method due to its greater computational efficiency compared to B3LYP/6-31G\*\* method. Thus, all 16 structures were optimized with the PM7 and their LUMO energies obtained from 1SCF B3LYP/6-31G\*\* calculation of the PM7 optimized geometries. The results showed that the increase in LUMO energy was provided by adding electron-donor groups. Moreover the LUMO energy may be higher with the addition of donor stronger. It was also possible to verify the accuracy of the method PM7, compared to its predecessors.

Keywords: OLED, Transporting Electrons, Theoretical Study.

## 1. INTRODUÇÃO

Em 1987 pesquisadores da empresa KODAK publicaram pela primeira vez os resultados obtidos na construção de um OLED (*Organic Light-Emitting Diode*) de dupla camada<sup>1</sup> que operava a baixa tensão. Este fato viabilizou a aplicação deste dispositivo eletroluminescente e sem dúvida contribuiu para um aumento considerável no número de trabalhos presentes na literatura que abordavam OLEDs<sup>2</sup>. Tais trabalhos possibilitaram um maior entendimento do funcionamento<sup>3</sup>, da construção<sup>4</sup> e da aplicação destes dispositivos uma vez que melhorias na intensidade e qualidade de emissão foram alcançadas<sup>5</sup>.

A construção de equipamentos como televisores, celulares, ou painéis eletroluminescentes que utilizam essa tecnologia já é uma realidade, trazendo consigo os displays do futuro. Isto porque além de possibilitar uma melhoria considerável na imagem quando comparada com os dispositivos já existentes, os OLEDs também permitem a confecção de dispositivos flexíveis. Este fato aumenta consideravelmente a gama de aplicações destes dispositivos uma vez que torna possível a produção de *Displays* constituídos de filmes finos.

A melhoria da imagem frente aos dispositivos atuais pode ser explicada pelo fato de que nos OLEDs cada pixel que constitui o *Display* emite luz própria, resultando em cores mais vivas e proporcionando também um preto mais profundo, que é gerado quando o pixel não emite luz. Já nos dispositivos atuais como, por exemplo, os LCDs a emissão funciona através de luz de fundo e o *display* opera por meio do bloqueio de cores, o que resulta em cores opacas e preto meio esbranquiçado.

Os OLEDs são basicamente constituídos por sobreposição de camadas. Geralmente esses dispositivos são formados por cinco camadas com propriedades diferentes que são depositadas sobre um substrato (ver figura 1). A primeira delas é a camada injetora de buracos, outra transportadora de buracos, em seguida vem à camada emissora, depois a transportadora de elétrons e por fim a camada injetora de elétrons<sup>6</sup>. A camada injetora de buracos (ânodo) é geralmente depositada em vidro ou PET. Um exemplo deste tipo de camada é o ITO (óxido de índio geralmente dopado com estanho) que possui algumas características como alta função de trabalho e baixa absorbância no visível o que o torna ideal para dispositivos de emissão superior. A camada injetora de elétrons (cátodo) geralmente é constituída por um metal (Mg, Al, Ca, ou Ba) ou uma liga metálica com baixa função trabalho e alta refletividade.

A camada injetora de elétrons que possui uma baixa função de trabalho injeta menos elétrons no dispositivo que a parcela de buracos dispostos pela camada injetora de buracos. Deste modo, dispositivos desta natureza apresentam mais buracos do que elétrons causando um desbalanceamento das cargas e resultando em efeitos indesejáveis ao dispositivo. Em dispositivos constituídos por moléculas pequenas, o aumento da condutividade pode ser alcançado adicionando uma camada transportadora de buracos (CTB) e outra transportadora de elétrons (CTE). A CTB limita a injeção de buracos enquanto a CTE proporciona uma melhor injeção de elétrons, isso faz com que haja um melhoramento no balanceamento de cargas injetadas e também reduz a tensão necessária para a mesma.

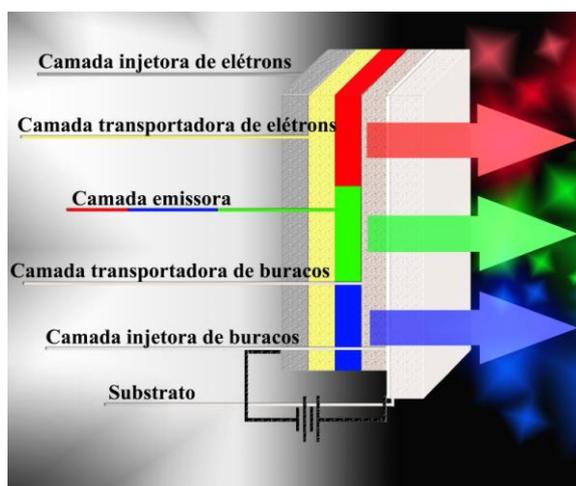


Figura 1: Esquema representativo da composição de um dispositivo de OLED.

Como pode ser observado na figura 1, a camada emissora fica localizada entre a CTB e a CTE. Zona onde os portadores de cargas negativa e positiva se recombinam formando um éxciton, que pode decair com emissão radiativa ou não radiativa. A energia do LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) da CTE é uma importante propriedade para o bom rendimento do dispositivo, uma vez que a CTE é responsável por transferir um elétron para o orbital LUMO do emissor utilizado. Uma maior ou menor injeção de elétrons depende da diferença entre os valores da função trabalho do orbital LUMO da CTE e da função trabalho do injetor utilizado.

Na sequência a CTE transfere o elétron para o orbital LUMO da camada emissora, em paralelo a CTB injeta um buraco no orbital HOMO (*highest occupied molecular orbital*) da camada emissora, onde o éxciton formado poderá ainda migrar para uma molécula vizinha<sup>7</sup>.

Existe uma grande gama de materiais que podem ser utilizados como CTE, o principal deles é o AlQ<sub>3</sub>(tris-(8-hidroxi-quinolato)alumínio), que consiste em um átomo de alumínio central coordenado a três ligantes quinolato o qual possibilita a existência de isômeros geométricos pertencentes aos grupos espaciais P-1 e P21/n. Este material tem sido amplamente usado na construção de dispositivos eletroluminescente como transportador de elétrons, emissor<sup>8</sup> ou exercendo as duas funções. Quando utilizado como emissor apresenta máxima emissão no comprimento de onda de 526nm<sup>9</sup>.

O AlQ<sub>3</sub> já foi foco de inúmeros estudos, dos quais se incluem também trabalhos contendo *design* teórico. Esses relatos utilizam a inclusão de diferentes ligantes a estrutura do AlQ<sub>3</sub>, tendo como foco a avaliação da variação de propriedades como *gap* de energia (propriedade óptica), potencial eletrostático e potenciais de transferência de carga, por meio de cálculos DFT utilizando uma grande gama de funcionais, entre eles o B3LYP/6-31G\*<sup>10-12</sup>.

Formas de obter materiais que possam cada vez mais maximizar a eficiência dos dispositivos eletroluminescentes tem sido tema de pesquisas no âmbito do desenvolvimento e aplicação desta tecnologia, mais especificamente o entendimento a nível molecular do processo de funcionamento destes dispositivos.

Neste contexto, os métodos computacionais podem ser ferramentas interessantes para a melhor compreensão destes processos luminescentes, facilitando a análise a nível molecular o que pode contribuir significativamente para o aprimoramento de tais materiais.

Assim, no presente trabalho avaliaremos a eficiência de diferentes metodologias quânticas no *design* de novas estruturas baseadas no precursor AlQ<sub>3</sub> que apresentem o estado LUMO com energia apropriada para otimização do processo de transporte de elétrons para a camada emissora o que deverá contribuir para uma melhoria na eficiência dos dispositivos.

## 2. PROCEDIMENTO DOS CÁLCULOS

Inicialmente através de uma busca detalhada na literatura e no banco de dados de estruturas cristalográficas *Cambridge Structural Database – CSD*<sup>13,14</sup> obtivemos as estruturas dos quatro isômeros do AlQ<sub>3</sub>. Como pode ser observado na figura 2, dentre esses isômeros duas estruturas são espacialmente bem diferenciadas (figura 2A e 2B) e as outras duas são imagens especulares das duas primeiras (figura 2C e figura 2D).

Desta forma, os isômeros A e B foram utilizados como precursores para o presente estudo. Substituições de grupos doadores e aceptores de elétrons foram realizadas nos precursores nas posições P1, P2 e P3 (ver figura 2) objetivando projetar novas estruturas. Foram utilizados os seguintes substituintes: N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (forte doador) e Cl (fraco aceptor) para a posição P1, o NO<sub>2</sub> (forte aceptor) e o CH<sub>3</sub> (fraco doador) na posição P2 e na posição P3 o COOH (forte aceptor) e o H já existente na estrutura. (ver tabela 1).

Tabela 1: Planejamento das novas estruturas.

| Estrutura | Posição dos substituintes        |                 |      |
|-----------|----------------------------------|-----------------|------|
|           | P1                               | P2              | P3   |
| 1         | Cl                               | NO <sub>2</sub> | COOH |
| 2         | Cl                               | NO <sub>2</sub> | H    |
| 3         | Cl                               | CH <sub>3</sub> | COOH |
| 4         | Cl                               | CH <sub>3</sub> | H    |
| 5         | N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | NO <sub>2</sub> | COOH |
| 6         | N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | NO <sub>2</sub> | H    |
| 7         | N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | CH <sub>3</sub> | COOH |
| 8         | N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | CH <sub>3</sub> | H    |

Cálculos DFT do tipo B3LYP/6-31G\*\*, e semiempíricos como os métodos AM1<sup>15</sup>, PM3<sup>16</sup>, PM6<sup>17</sup> e o recente PM7<sup>18</sup> foram realizados para os isômeros A e B (fig. 2A e 2B). Os cálculos DFT foram realizados no programa *Gaussian 03W*<sup>19</sup> e os cálculos semiempíricos foram realizados com o programa *MOPAC2012*<sup>20</sup>. As palavras chave utilizadas para os cálculos semiempíricos foram: PRECISE; XYZ; GNORM = 0,01. As estruturas otimizadas com cada um dos métodos foram comparadas com as respectivas estruturas cristalográficas visando avaliar qual método apresentava maior exatidão.

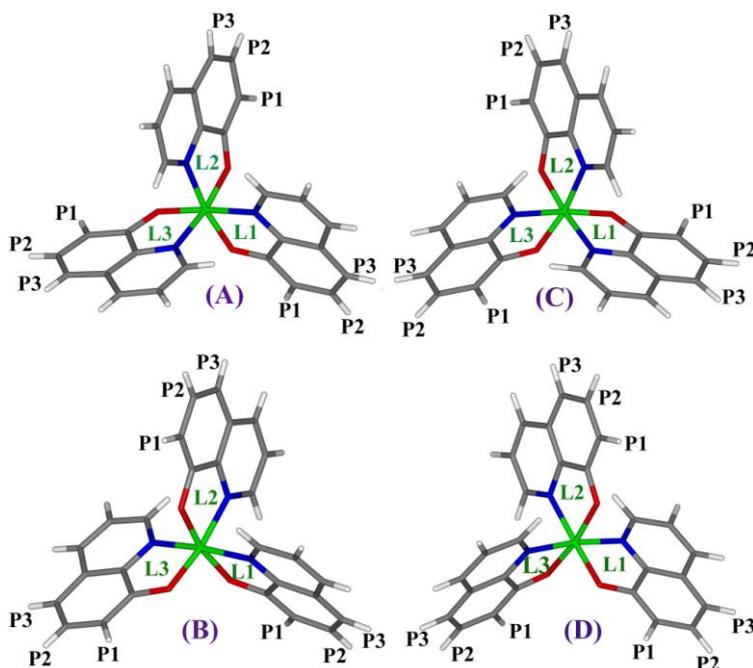


Figura 2: Estrutura, distinção dos ligantes e identificação da posição sugerida para os grupos substituintes, para os isômeros C3 (A e C) e C1 (C e D).

Os resultados mostraram que as estruturas otimizadas com a metodologia B3LYP/6-31G\*\* e com o modelo semiempírico PM7 apresentam erros muito baixos quando comparados com as respectivas estruturas cristalográficas e, portanto, para os sistemas estudados, ambas as metodologias apresentaram exatidão similar. Como na segunda etapa deste trabalho 16 novas estruturas foram calculadas (8 geradas a partir do isômero A e 8 a partir do isômero B) escolhemos utilizar o método PM7 devido a sua eficiência computacional quando comparado com a metodologia B3LYP/6-31G\*\* para a otimização completa da geometria das 16 novas estruturas. As palavras chave utilizadas nestes cálculos foram às mesmas da etapa anterior. A partir das geometrias otimizadas com o método PM7, realizamos o cálculo da energia do orbital LUMO para cada uma delas utilizando o funcional híbrido B3LYP.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os isômeros do AlQ<sub>3</sub> apresentados nas figuras 2A (isômero A) e 2C (isômero C) apresentam o grupo espacial P-1. O isômero A apresentou os seguintes parâmetros de célula: a = 6,18Å, b = 13,27 Å, c = 14,43,  $\alpha = 66,1^\circ$ ,  $\beta = 88,6^\circ$ ,  $\gamma = 84,0^\circ$ <sup>21</sup>, e o isômero C: a = 13,24, b = 14,42, c = 6,18,  $\alpha = 88,55^\circ$ ,  $\beta = 95,93^\circ$ ,  $\gamma = 113,94^\circ$ <sup>22</sup>.

Os isômeros apresentados nas figuras 2B (isômero B) e 2D (isômero D) apresentam grupo espacial P21/n. O isômero B apresentou os seguintes parâmetros de célula: a = 10,74, b = 13,76, c = 16,85,  $\alpha = 90,0^\circ$ ,  $\beta = 97,6^\circ$ ,  $\gamma = 90,0^\circ$ <sup>23</sup>, e o isômero D: a = 10,78, b = 13,21, c = 16,79,  $\alpha = 90,0^\circ$ ,  $\beta = 97,8^\circ$ ,  $\gamma = 90,0^\circ$ <sup>24</sup>.

A estrutura do isômero A otimizada com as metodologias B3LYP/6-31G\*\*, AM1, PM3, PM6 e PM7 foi comparadas com a estrutura cristalográfica obtida no CSD<sup>13,14</sup>. Na tabela 2,

podemos observar a comparação das distâncias e ângulos envolvendo o íon metálico ( $\text{Al}^{3+}$ ), bem como o erro percentual médio (EPM) obtido para cada metodologia calculado a partir da equação (1).

$$EPM = \frac{\sum_{j=1}^N \frac{|R_j^{EXP} - R_j^{CAL}|}{R_j^{EXP}}}{N} \times 100 \quad (1)$$

onde  $j$  é o número da medida,  $R$  o valor medido e  $N$  é a quantidade de medida que no nosso caso tanto para a distância quanto para o ângulo foram seis medidas.

Observando os resultados para distâncias contidos na tabela 2, nota-se que o método AM1 foi o que apresentou o maior erro enquanto que o método PM6 apresentou o menor. Contudo vale salientar que os erros obtidos com os métodos PM6, B3LYP/6-31G\*\* e PM7 podem ser considerados de mesma magnitude uma vez que a maior diferença observada entre os EPMs obtidos com essas três metodologias foi de aproximadamente 1,5%.

A análise dos EPMs obtidos para os ângulos mostra que dentre os métodos semiempíricos o PM7 apresentou melhor resultado e que o erro obtido com este modelo foi apenas 1% maior que o erro obtido com a metodologia DFT.

Tabela 2: Geometria do isômero A do  $\text{AlQ}_3$ : dados experimentais frente aos calculados.

| Distâncias (Å)     | Metodologias utilizadas   |                   |               |              |              |              |
|--------------------|---------------------------|-------------------|---------------|--------------|--------------|--------------|
|                    | Experimental <sup>a</sup> | B3LYP/<br>6-31G** | AM1           | PM3          | PM6          | PM7          |
| Al-N1              | 2,068                     | 2,136             | 2,426         | 2,390        | 2,038        | 2,074        |
| Al-N2              | 2,041                     | 2,134             | 2,427         | 2,389        | 2,039        | 2,074        |
| Al-N3              | 2,060                     | 2,133             | 2,427         | 2,390        | 2,039        | 2,074        |
| Al-O1              | 1,859                     | 1,852             | 1,763         | 1,787        | 1,906        | 1,962        |
| Al-O2              | 1,827                     | 1,852             | 1,763         | 1,787        | 1,906        | 1,963        |
| Al-O3              | 1,846                     | 1,850             | 1,763         | 1,788        | 1,906        | 1,963        |
| <b>EPM</b>         | -                         | <b>2,23%</b>      | <b>11,20%</b> | <b>9,64%</b> | <b>2,11%</b> | <b>3,65%</b> |
| <b>Ângulos (°)</b> |                           |                   |               |              |              |              |
| O3-Al-N1           | 169,14                    | 170,80            | 158,84        | 162,86       | 178,43       | 176,61       |
| O1-Al-O2           | 95,75                     | 97,62             | 106,54        | 103,98       | 94,32        | 96,73        |
| N3-Al-N2           | 89,21                     | 88,98             | 78,44         | 80,76        | 92,14        | 92,37        |
| O1-Al-N1           | 83,79                     | 81,85             | 82,75         | 84,98        | 86,78        | 84,60        |
| O2-Al-N2           | 83,14                     | 81,85             | 82,74         | 85,00        | 86,78        | 84,59        |
| O3-Al-N3           | 82,68                     | 81,98             | 82,74         | 84,96        | 86,74        | 84,57        |
| <b>EPM</b>         | -                         | <b>1,32%</b>      | <b>5,20%</b>  | <b>4,70%</b> | <b>3,85%</b> | <b>2,33%</b> |

Objetivando avaliar mais precisamente a capacidade de predição das metodologias B3LYP/6-31G\*\* e PM7 realizamos a sobreposição estrutural das geometrias obtidas com cada uma dessas metodologias com a estrutura cristalográfica e calculamos o RMSD (*Root-mean-square deviation*). Observando as sobreposições apresentadas na figura 3 fica claro que quando consideramos toda a estrutura e não apenas as ligações e ângulos que envolvem o íon metálico ( $\text{Al}^{3+}$ ) as duas metodologias apresentam RMSDs de mesma magnitude.

Contudo é importante destacar que o cálculo B3LYP/6-31G\*\* realizado para o isômero A foi 600 vezes mais lento que o cálculo PM7. Assim, como no presente trabalho realizaremos o *design* de 16 novas estruturas e para tanto se faz necessário à otimização completa da geometria destas novas estruturas optamos em utilizar o método PM7 neste estudo.

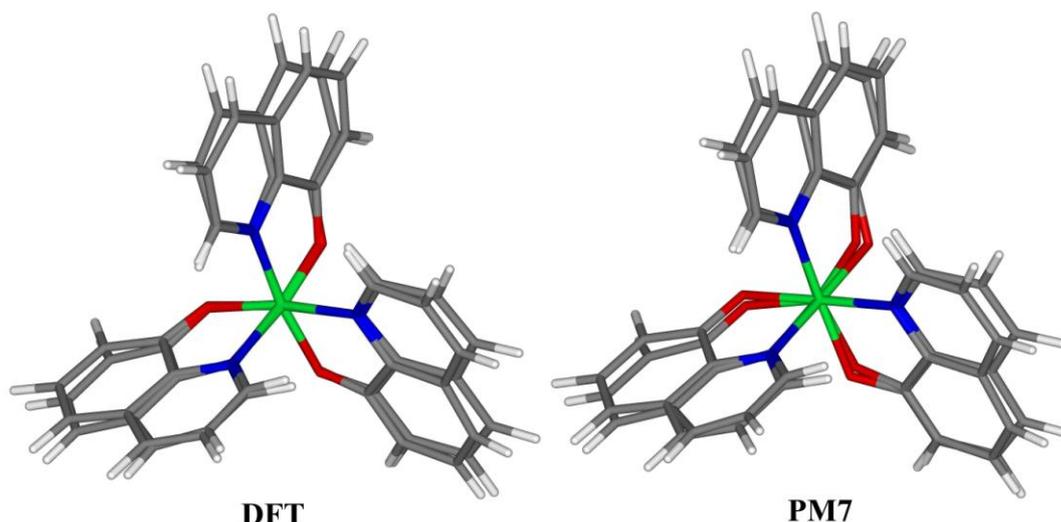


Figura 3: Sobreposição das geometrias otimizadas com as metodologias B3LYP/6-31G\*\* e PM7 com a estrutura cristalográfica do isômero A obtida no CSD<sup>13,14</sup>.

A partir das geometrias otimizadas dos 16 novos complexos projetados foi realizado o cálculo da energia do LUMO. Os resultados obtidos podem ser observados na tabela 3. A tabela também amostra o esquema de substituição em termos de grupos doadores (em vermelho) e aceptores (em azul) de elétrons.

Tabela 3: Energia LUMO das estruturas geradas a partir do isômero do AlQ<sub>3</sub>.

| Estrutura | Características dos Substituintes |                 |      | Energia (eV)            |                         |
|-----------|-----------------------------------|-----------------|------|-------------------------|-------------------------|
|           | P1                                | P2              | P3   | Precursor:<br>Isômero A | Precursor:<br>Isômero B |
| 1         | Cl                                | NO <sub>2</sub> | COOH | -3,24                   | -3,25                   |
| 2         | Cl                                | NO <sub>2</sub> | H    | -2,80                   | -2,98                   |
| 3         | Cl                                | CH <sub>3</sub> | COOH | -2,39                   | -2,58                   |
| 4         | Cl                                | CH <sub>3</sub> | H    | -1,88                   | -1,97                   |
| 5         | N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>  | NO <sub>2</sub> | COOH | -2,80                   | -2,95                   |
| 6         | N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>  | NO <sub>2</sub> | H    | -2,53                   | -2,61                   |
| 7         | N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>  | CH <sub>3</sub> | COOH | -2,15                   | -2,28                   |
| 8         | N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>  | CH <sub>3</sub> | H    | <b>-1,60</b>            | <b>-1,67</b>            |

Analisando a tabela 3 é possível notar que à medida que os grupos aceptores de elétrons (em azul) são substituídos por grupos doadores de elétrons (em vermelho) notamos um aumento da energia do LUMO tanto para os novos complexos projetados a partir do isômero A quanto para os complexos projetados a partir do isômero B. Nota-se em negrito os maiores valores obtidos para as estruturas 8, as quais possuem os grupos doadores: N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; CH<sub>3</sub> e H ocupando as posições P1, P2 e P3 respectivamente.

Analisando todos os complexos projetados temos a seguinte ordem decrescente de energia do LUMO:

$$\text{Isômero A: } 8 > 4 > 7 > \mathbf{3} > \mathbf{6} > 5 > 2 > 1$$

$$\text{Isômero B: } 8 > 4 > 7 > \mathbf{3} > \mathbf{6} > 5 > 2 > 1$$

Desta forma fica ainda mais evidente a correlação do aumento da energia do LUMO com a substituição de grupos doadores de elétrons. Comparando os dados obtidos para os dois isômeros nota-se apenas uma pequena inversão na posição das estruturas 3 e 6, contudo pode-se observar que a energia do LUMO calculada para essas duas estruturas em ambos os isômeros são praticamente iguais.

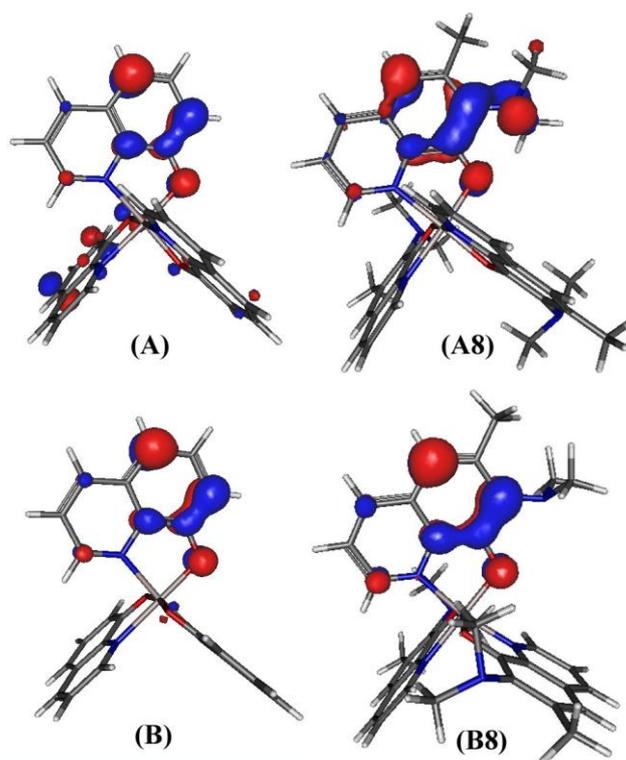


Figura 4: distribuição da nuvem eletrônica do orbital LUMO para as estruturas derivadas do  $AlQ_3$  A e B com substituintes  $N(CH_3)$ ,  $CH_3$  e H (estruturas do grupo 8), obtida com o método PM7<sup>25</sup>.

Conforme figura 4, observa-se com relação a distribuição do orbital LUMO, que as estruturas derivadas do  $AlQ_3$  (A8 e B8) possuem orbitais com maior volume espacial que é favorecida pelo *overlap* com os orbitais mais volumosos dos grupos doadores adicionado. Sua maior contribuição como nas estruturas A e B estão próximas ao átomo de oxigênio e do grupo  $N(CH_3)$  que é o único forte doador utilizado.

Para uma melhor análise da influência dos grupos substituintes nos dois isômeros precursores, apresentamos na figura 5 a interpretação geométrica dos resultados mostrados na tabela 3. Deste modo é possível analisar mais claramente a influência de cada grupo substituinte em cada uma das posições bem como dos efeitos de interação que podem ocorrer devido a substituições em posições diferentes.

Analisando as substituições na posição P1 podemos notar que quando o Cl (fraco aceptor) é substituído pelo  $N(CH_3)_2$  (forte doador) nota-se um aumento médio de 0,31 eV. Analisando a figura 5 é possível perceber que quando o grupo  $NO_2$  ocupa a posição P2 e o grupo COOH ocupa a posição P3 a substituição do átomo de Cl pelo grupo  $N(CH_3)_2$  na posição P1 ocasiona um aumento considerável no valor da energia do LUMO. Analisando a substituição P2 observamos algo semelhante quando o grupo  $N(CH_3)_2$  ocupa a posição P1 e o grupo COOH ocupa a posição P3. Contudo, neste caso, a substituição do grupo  $NO_2$  pelo grupo  $CH_3$  em P2 mostra um aumento de magnitude inferior, aumentando a energia do LUMO em apenas 0,65 eV, enquanto que o aumento médio para os outros três casos é de 0,90 eV.

A análise da substituição do grupo COOH pelo átomo de H na posição P3 também mostra que a energia do LUMO sofre um aumento menor quando o grupo  $N(CH_3)_2$  ocupa a posição P1 e o grupo  $NO_2$  ocupa a posição P2.

Portanto notamos claramente um efeito de interação envolvendo as substituições em todas as posições (P1, P2 e P3). Analisando mais detalhadamente a figura 5 notamos o aumento na energia do LUMO quando o átomo de cloro (fraco aceptor) é substituído pelo grupo  $N(CH_3)_2$  na posição P1. Percebemos também um aumento mais pronunciado quando a substituição em P2 acontece com o hidrogênio ocupando a posição P3, e que há um aumento mais pronunciado da energia do LUMO quando a substituição na posição P3 ocorre com o grupo  $CH_3$  (doador de elétron) ocupando a posição P2.

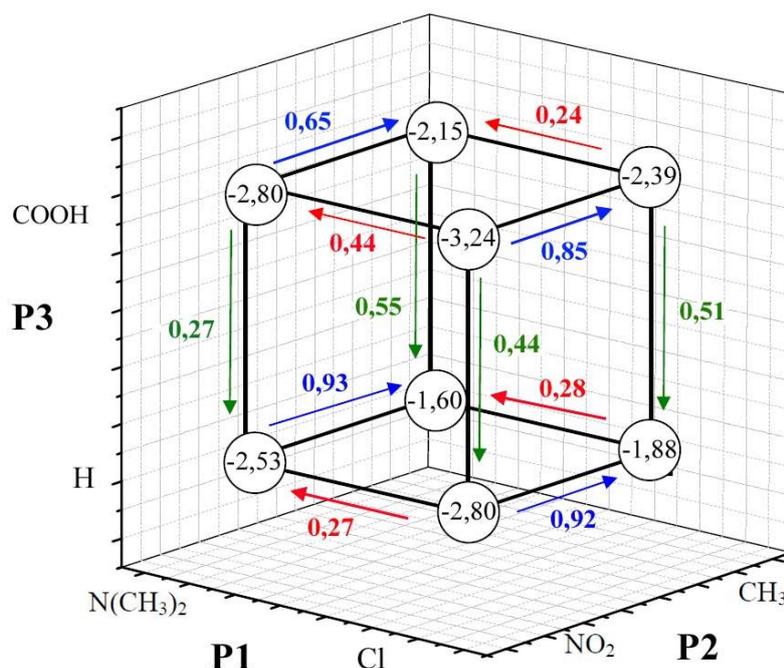


Figura 5: Interpretação geométrica da influencia dos substituintes nas posições P1, P2 e P3 nos valores de energia LUMO com o método PM7 (valores de energia em eV).

É possível notar também que o maior aumento na energia do LUMO é causado pela substituição do grupo  $\text{NO}_2$  (forte acceptor de elétrons) pelo grupo  $\text{CH}_3$  (fraco doador de elétrons) na posição P2. Todas essas observações convergem para a conclusão de que a presença de grupos doadores de elétrons nas posições P1, P2 e P3 promove o aumento que desejamos na energia do orbital LUMO.

#### 4. CONCLUSÃO

Conclui-se que dentre os métodos semiempíricos utilizados, o recente PM7 se mostrou mais exato na descrição da geometria do estado fundamental do complexo  $\text{AlQ}_3$ , inclusive apresentando resultados semelhantes aos obtidos com a metodologia B3LYP/6-31G\*\* e sendo 600 vezes mais eficiente do ponto de vista de tempo computacional.

Foi possível concluir através dos cálculos realizados que a inserção de grupos doadores de elétrons nas posições P1, P2 e P3 favoreceu o aumento da energia do LUMO fazendo com que a estrutura 8 fosse a mais indicada para ser utilizada no lugar do  $\text{AlQ}_3$  como camada transportadora de elétrons em dispositivos eletroluminescentes.

Embora a estrutura 8 tenha apresentado bons resultados, ela foi projetada utilizando grupos com diferentes capacidades de doar elétrons. Baseados em nossos resultados podemos sugerir que um melhor complexo para atuar como transportador de elétrons pode ser projetado se grupos fortemente doadores de elétrons fossem inseridos em todas as três posições.

#### 5. AGRADECIMENTOS

A CAPES, CNPQ pelo financiamento e ao Prof. Ricardo Longo da UFPE, por disponibilizar o uso do programa *Gaussian 03W*.

1. L. S. Hung.; C. H. Chen., *Materials Science and Engineering R*. 39 (2002) 143.
2. H. Yersin.; A. F. Rausch.; R. Czerwiec.; Thomas Hofbeck.; T. Fischer., *Coordination Chemistry Reviews*. 255 (2011) 2652.
3. J. C. G. Bünzli.; S. Comby.; A. S. Chauvin.; C. D. B. Vandevyver., *Journal of Rare Earths*. 25 (2007) 257.
4. R. Xing.; Y. Xuan.; Z. Wang.; D. Ma.; Y. Han., *Current Applied Physics*. 9 (2009) 760.
5. K. S. Kim.; Y. M. Jeon.; J. W. Kim.; C. W. Lee.; M. S. Gong., *Organic Electronics*. 9 (2008) 797.
6. Junji Kido.; Hiromichi Hayase.; Kenichi Hongawa.; Katsutoshi Nagai., *Appl.Phys. Lett.* 55 (1994) 2124.
7. H. P. M. de Oliveira; R. F. Cossiello.; D. Z. Atvars., *Química Nova*. 29 (2006) 277.
8. W. R. Brito.; G. Araújo.; W. G. Quirino.; C. Legnani.; Y. Angulo.; M. Cremona.; M. L. M. Rocco., *J. Braz. Chem. Soc.* 21 (2010) 2367.
9. S. Dong.; W. Wang.; S. Yin.; C. Li.; J. Lu., *Synthetic Metals*. 159 (2009) 385.
10. A. Irfran.; R. Cui.; J. Zhang., *Journal of Molecular Structure*. 956 (2010) 61.
11. A. Irfran.; J. Zhang., *Theor Chem Acc.* 124 (2009) 339.
12. A. Irfran; R. Cui.; J. Zhang.; M. Nadeem., *Aust. J. Chem.* 63 (2010) 1283.
13. F. H. Allen., *Acta Crystallogr B*. 58 (2002) 380.
14. Bruno, I. J.; Cole, J.C.; Edgington, P.R.; Kessler, M.; Macrae, C.F.; McCabe, P.; Pearson, J.; Taylor, R., *Acta Crystallogr B*. 58 (2002) 389.
15. M. J. S. Dewar.; Zoebish, E.G.; Healy, E.F.; e Stewart, J.J.P., *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3902.
16. J. J. P. Stewart., *J. Comp. Chem.* 10 (1989) 209.
17. J. J. P. Stewart., *J. Mol. Model.* 13 (2007) 1173.
18. J. J. P. Stewart., *J. Mol. Model.* 2012, to be published
19. Gaussian 03, Revision A.1, M. J. Frisch.; G. W. Trucks.; H. B. Schlegel.; G. E. Scuseria.; M. A. Robb.; J. R. Cheeseman.; J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven.; K. N. Kudin.; J. C. Burant.; J. M. Millam.; S. S. Iyengar.; J. Tomasi.; V. Barone.; B. Mennucci, M. Cossi.; G. Scalmani.; N. Rega.; G. A. Petersson.; H. Nakatsuji.; M. Hada.; M. Ehara.; K. Toyota.; R. Fukuda.; J. Hasegawa.; M. Ishida.; T. Nakajima.; Y. Honda.; O. Kitao.; H. Nakai.; M. Klene.; X. Li.; J. E. Knox.; H. P. Hratchian.; J. B. Cross.; C. Adamo.; J. Jaramillo.; R. Gomperts.; R. E. Stratmann.; O. Yazyev.; A. J. Austin.; R. Cammi.; C. Pomelli.; J. W. Ochterski.; P. Y. Ayala.; K. Morokuma.; G. A. Voth.; P. Salvador.; J. J. Dannenberg.; V. G. Zakrzewski.; S. Dapprich.; A. D. Daniels.; M. C. Strain.; O. Farkas.; D. K. Malick.; A. D. Rabuck.; K. Raghavachari.; J. B. Foresman.; J. V. Ortiz.; Q. Cui.; A. G. Baboul.; S. Clifford.; J. Cioslowski.; B. B. Stefanov.; G. Liu.; A. Liashenko.; P. Piskorz.; I. Komaromi.; R. L. Martin.; D. J. Fox.; T. Keith.; M. A. Al-Laham.; C. Y. Peng.; A. Nanayakkara.; M. Challacombe.; P. M. W. Gill.; B. Johnson.; W. Chen.; M. W. Wong.; C. Gonzalez.; and J. A. Pople., Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
20. J. J. P. Stewart. MOPAC2012., *Stewart Computational Chemistry*, Colorado Springs, USA, 2012
21. M. Rajeswaran.; T. N. Blanton.; K. P. Klubek., *Z.Kristallogr.-New Cryst.Struct.*, 218 (2003) 439
22. M. Colle.; R. E. Dinnebier.; W. Brutting., *Chem. Commun.* (2002) 2908.
23. T.-S. Kim.; D.-H. Kim.; H.-J. Im.; K. Shimada.; R. Kawajiri.; T. Okubo.; H. Murata.; T. Mitani., *Sci.Technol.Adv.Mater.* 5 (2004) 331.
24. H. Schmidbauer.; J. Lettenbauer.; D. L. Wilkinson.; G. Muller.; O. Kumberger., *Z .Naturforsch. B: Chem. Sci.* 46 (1991) 901.
25. A. B, Allouche., *Journal of Computational Chemistry*. 32 (2011) 174.