

Giliandro Farias

**DESENVOLVIMENTO DE COMPLEXOS LUMINESCENTES
DE Cu(I) COM LIGANTES CONTENDO OS GRUPOS
SELENODIAZOL E TIADIAZOL PARA APLICAÇÃO EM
OLEDs**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Bernardo de Souza

Florianópolis
2018

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Farias, Giliandro
DESENVOLVIMENTO DE COMPLEXOS LUMINESCENTES DE
Cu(I) COM LIGANTES CONTENDO OS GRUPOS SELENODIAZOL
E TIADIAZOL PARA APLICAÇÃO EM OLEDs / Giliandro
Farias ; orientador, Bernardo de Souza, 2018.
112 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e
Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Química,
Florianópolis, 2018.

Inclui referências.

1. Química. 2. complexos de cobre(I),
luminescência, acoplamento spin-órbita, OLEDs. I.
de Souza, Bernardo. II. Universidade Federal de
Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química.
III. Título.

Giliandro Farias

**DESENVOLVIMENTO DE COMPLEXOS LUMINESCENTES
DE Cu(I) COM LIGANTES CONTENDO OS GRUPOS
SELENODIAZOL E TIADIAZOL PARA APLICAÇÃO EM
OLEDS**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre, e aprovada em sua forma final pelo Programa Pós Graduação em Química

Florianópolis, 21 de fevereiro de 2018.

Prof. Vanderlei Gageiro Machado, Dr.
Coordenador do Curso

Banca examinadora:

Prof. Bernardo de Souza, Dr.
Orientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Ademir Neves, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Ivan H. Bechtold, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Fabiano Severo Rodembusch, Dr.
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Dedico este trabalho à minha mãe,
Melânia Schneider,
sem seu amor e dedicação
eu nunca teria chegado aqui!

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço minha mãe Melânia e minha irmã Gislene, por todo o apoio, estímulo, compreensão e amparo despendidos nestes anos de estudo e distância. Meu amor por vocês só cresce.

Ao professor Bernardo de Souza, por quem tive a sorte de ser orientado. Obrigado pela amizade, pelo exemplo e entusiasmo de sua orientação e constante presença durante o desenvolvimento deste trabalho. Muito obrigado, professor.

Aos professores Dr. Adailton J. Bortoluzzi, Dr. Ademir Neves, Dr. Ivan H. Bechtold, Dra. Rosely A. Peralta e Dr. Thiago Cazati pelas colaborações (análises) e discussões pertinentes a este trabalho.

A todos os colegas do LABINC, pelas conversas, brincadeiras e amizade, fazendo do ambiente de trabalho um local agradável e propício a discussões e troca de experiências. Também agradeço ao Cristian por toda a ajuda e trabalho em conjunto, mas principalmente pelo entusiasmo diário e pela amizade.

Quero agradecer a todos os meus amigos da minha cidade natal e aos que fiz nestes anos na UFSC, os quais transformaram estes anos em Florianópolis muito mais agradáveis. Principalmente aos amigos mais queridos que a vida e a química poderia ter me dado: Sabrina, a tia do café e companheira de festinhas; Claudinha, a amiga rica e eu já disse que te odeio hoje paixão? Jess (ou Toigo) a nova IC hahaha; Thamara, a mais fofa; Bruna, a pessoa mais amável que eu conheço; Bruno, o migo estadunidense; Edinho, o cozinheiro e sumido!; Luan, o brinde né?; Marina, a costureira das minhas futuras roupas; Paty, uma das maiores amigas que a química me trouxe; Stella, a rolezeira que mais gosto; e também e não menos importante para a Ana, a Bruna, o Enio, o Matheus, o Tiago, a Kamila e todos que fazem parte da minha vida. A palavra “obrigado” perderia o sentido se eu tivesse que dizê-la todas as vezes necessárias para representar o quanto eu agradeço vocês! Sorrimos juntos, festamos juntos e continuaremos juntos!

Aos professores do curso de química por todos os ensinamentos que recebi nesse período, e também àqueles que de algum modo transmitiram seu conhecimento e me ensinaram grande parte do que sei hoje. Minha admiração e meu muito obrigado a vocês!

Agradeço à UFSC e ao Programa de Pós-Graduação em Química pela oportunidade de formação e por todos os funcionários que contribuem para a existência e a continuidade desta instituição.

Ao Governo Federal, CNPq e demais órgãos de fomento por viabilizarem a execução deste trabalho.

*Se você pode sonhar,
Você pode fazer!
(Walt Disney)*

RESUMO

A química vem contribuindo significativamente para o desenvolvimento de diversos dispositivos eletrônicos baseados em compostos orgânicos e inorgânicos nos últimos anos. Dentre eles, os diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs) se destacam. Estes dispositivos podem ser flexíveis e transparentes, diferentes dos demais dispositivos existentes. Além disso, eles têm alta resistência ao stress mecânico e baixo consumo de energia em relação aos atuais displays e fontes de iluminação disponíveis no mercado. O baixo consumo energético, entre outras coisas, levou muitos grupos de pesquisa a buscar novas aplicações para os mesmos. Os OLEDs baseados em cobre vêm ganhando espaço nas últimas duas décadas. Esse metal possui propriedades interessantes e são abundantes na crosta terrestre em comparação com os metais utilizados atualmente, como irídio e platina, o que reduz os custos de fabricação dos dispositivos. Este trabalho apresenta a síntese e caracterização experimental de quatro novos complexos de cobre(I) com ligantes fosfina e derivados da 1,10-fenantrolina contendo os grupos tiadiazol e selenodiazol. Os compostos foram caracterizados por diversas técnicas instrumentais de espectroscopia de IR, UV-Vis, fotoluminescência, espectrometria de massas, análise elementar de CHN e difratometria de raios-X. Os valores de tempo de vida e rendimento quântico em solução e filme foram obtidos e indicam que a adição dos grupos tiadiazol e selenodiazol alteram significativamente a emissão do complexo. Cálculos de TDDFT e SOC-TDDFT permitiram a atribuição das transições eletrônicas, o cálculo dos elementos de matriz do acoplamento spin-órbita e da diferença de energia entre os estados singlete e tripleto. As análises experimentais e teóricas conduziram a uma proposta de mecanismo de emissão dos complexos. Por último, um dispositivo OLED que ainda em fase de otimização é apresentado e se mostra comparável aos existentes atualmente.

Palavras chave: complexos de cobre(I), luminescência, acoplamento spin-órbita, OLEDs.

ABSTRACT

Chemistry has been contributing to the development of various electronic devices based on organic and inorganic compounds in recent years. Among them, organic light emitting diodes (OLEDs) stand out. These devices can be flexible and transparent, different from the other existing devices. In addition, they have high resistance to mechanical stress and low power consumption compared to the current displays and lighting sources available in the market. The low energy consumption, among other things, led many research groups in search of new applications for them. OLEDs based on copper have been gaining attention over the past two decades. This metal has interesting properties and is abundant in the earth's crust in comparison with the currently used metals, such as iridium and platinum, which reduces the manufacturing costs of the devices. This work presents a synthesis and experimental characterization of four new copper (I) complexes with phosphine ligands and 1,10-phenanthroline derivatives containing the thiadiazole and selenodiazole groups. The compounds were characterized by several instrumental techniques as IR spectroscopy, UV-Vis, photoluminescence, mass spectrometry, elemental analysis of CHN and X-ray diffraction. Life time and quantum yield values in a solution and film are obtained and indicate that the addition of the thiadiazole and selenodiazole groups significantly change the emission of the complex. TDDFT and SOC-TDDFT calculations allowed the assignment of electronic transitions, calculation of spin-orbit coupling matrix elements, and energy difference between singleton and triplet states. The experimental and theoretical analyzes led to a proposal for the mechanism of emission of the complexes. Finally, an OLED device that is still in the stage of optimization is presented and is comparable to those currently available.

Keywords: copper(I) complexes, luminescence, spin-orbit coupling, OLEDs.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Possíveis processos de emissão de uma molécula fotoexcitada.	32
Figura 2 - Diagrama de Perrin-Jablonski demonstrando os possíveis processos de absorção e emissão de uma molécula excitada.	33
Figura 3 - Estrutura de um OLED simples: Ânodo/EL/Cátodo.	37
Figura 4 – Funcionamento de um OLED.	39
Figura 5 - Complexos de cobre(I) com ligantes N-heterocíclicos, fosfinas e haletos descritos na literatura.	40
Figura 6 - Mecanismo para emissão dos complexos de cobre(I).	42
Figura 7 - Fosfinas utilizadas em complexos de Cu(I).	43
Figura 8 - Complexos de cobre(I) com diferentes ligantes N-heterocíclicos e seus respectivos máximos de emissão.	44
Figura 9 – Complexos de cobre(I) e seus respectivos tempo de emissão.	45
Figura 10 - Complexos de cobre(I) já aplicados em OLEDs.	46
Figura 11 - Esquema da síntese dos ligantes TDPZ e PhenSe a partir da 1,10-fenantrolina.	56
Figura 12 - Espectro na região do IR em pastilha de KBr do composto TDZP.	57
Figura 13 - Espectro de ^1H NMR em 200 MHz e CD_3OD do composto TDZP.	57
Figura 14 - Espectro na região do IR em pastilha de KBr do composto PhenSe.	58
Figura 15 - Espectro de ^1H NMR em 200 MHz e DMSO-d_6 do composto PhenSe.	58
Figura 16 - Esquema da síntese dos complexos de cobre(I) com os ligantes fenantrolina e fosfina.	59
Figura 17 - Espectro na região do IR em pastilha de KBr do composto C1.	60
Figura 18 - Espectro na região do IR em pastilha de KBr do composto C2.	61
Figura 19 - Espectro na região do IR em pastilha de KBr do composto C3.	62

Figura 20 - Espectro na região do IR em pastilha de KBr do composto C4	63
Figura 21 - Espectro na região do IR em pastilha de KBr do composto C5	64
Figura 22 - Espectro na região do IR em pastilha de KBr do composto C6	65
Figura 23 - Representação ORTEP da estrutura molecular do cátion complexo [Cu(TDZP)(PPh ₃) ₂] ⁺ , com o esquema de numeração parcial dos átomos. Os elipsoides são mostrados com 40% de probabilidade..	71
Figura 24 - Representação ORTEP da estrutura molecular do cátion complexo [Cu(PhenSe)(PPh ₃) ₂] ⁺ , com o esquema de numeração parcial dos átomos. Os elipsoides são mostrados com 40% de probabilidade..	71
Figura 25 - Representação ORTEP da estrutura molecular do cátion complexo [Cu(TDZP)(POP)] ⁺ , com o esquema de numeração parcial dos átomos. Os elipsoides são mostrados com 40% de probabilidade.	72
Figura 26 - Representação ORTEP da estrutura molecular do cátion complexo [Cu(PhenSe)(POP)] ⁺ , com o esquema de numeração parcial dos átomos. Os elipsoides são mostrados com 40% de probabilidade..	72
Figura 27 - Termogramas para os complexos C1 , C2 , C3 , C4 , C5 e C6	75
Figura 28 - Voltamogramas cíclicos dos complexos C1 , C2 e C3 . Condições: Eletrodo de Trabalho – Ouro; Eletrodo de Referência – Ag/Ag ⁺ ; Eletrodo Auxiliar – Fio de Platina; em CH ₂ Cl ₂ , à 25 ± 1 ° C. O par Fc ⁺ /Fc foi utilizado como padrão interno.....	77
Figura 29 - Voltamogramas cíclicos dos complexos C4 , C5 e C6 . Condições: Eletrodo de Trabalho – Ouro; Eletrodo de Referência – Ag/Ag ⁺ ; Eletrodo Auxiliar – Fio de Platina; em CH ₂ Cl ₂ , à 25 ± 1 ° C. O par Fc ⁺ /Fc foi utilizado como padrão interno.....	77
Figura 30 - Sobreposição dos espectros eletrônicos na região do UV-Vis para os complexos C1 , C2 e C3 (1,0 × 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹) em CH ₂ Cl ₂ , à 25 ± 1 °C.	79
Figura 31 - Sobreposição dos espectros eletrônicos na região do UV-Vis para os complexos C4 , C5 e C6 (1,0 × 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹) em CH ₂ Cl ₂ , à 25 ± 1 °C.	80

Figura 32 - Sobreposição dos espectros de emissão na região do UV/Vis para os complexos ($2,0 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹) em CH ₂ Cl ₂ , à 25 ± 1 °C e perfis de decaimento de fotoluminescência versus tempo após excitação em 401 nm.....	83
Figura 33 - Espectros de emissão na região do UV/Vis para o complexo C4 ($2,0 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹) em CH ₂ Cl ₂ , à 25 ± 1 °C, sob atmosfera de argônio e oxigênio.....	84
Figura 34 - Espectro de absorção UV-Vis e emissão dos complexos em filme com matriz de PMMA à 25 ± 1 °C.	84
Figura 35 - Figura gerada a partir dos dados das estruturas otimizadas dos complexos C1 , C2 , C3 , C4 , C5 e C6	89
Figura 36 - Infravermelho teórico (superior) e experimental (inferior) dos complexos C1 , C2 , C3 , C4 , C5 e C6 , calculado a partir da estrutura otimizada.	90
Figura 37 - Sobreposição da curva de absorção simulada (azul) com o espectro eletrônico obtido experimentalmente (preto) para os complexos. As barras azuis verticais representam as transições eletrônicas descritas na Tabela 14.	93
Figura 38 - Recorte do diagrama de orbitais moleculares para os complexos e representação dos principais orbitais envolvidos no processo de absorção.....	94
Figura 39 – NTOs e porcentagens do átomo de cobre para os complexos.	96
Figura 40 – Proposta para formas de emissão dos complexos C1 , C2 e C3 à temperatura ambiente.	98
Figura 41 - Proposta para formas de emissão dos complexos C4 , C5 e C6 à temperatura ambiente.	98
Figura 42 – Diagrama de energia dos materiais utilizados no dispositivo OLED e espessura das camadas.	99
Figura 43 - a) Densidade de corrente e luminância para potenciais positivos e figura do dispositivo e b) Espectro de eletroluminescência e coordenadas de cor.	100
Figura 44 - Espectro de massa no modo positivo do [Cu(Phen)(PPh ₃) ₂] ⁺ em solução de acetonitrila 500 nmol L ⁻¹	115

Figura 45 - Espectro experimental e simulado para m/z 767,00 (esquerda) e 504,04 (direita) do $[\text{Cu}(\text{Phen})(\text{PPh}_3)_2]^+$	115
Figura 46 - Espectro de massa no modo positivo do $[\text{Cu}(\text{TDZP})(\text{PPh}_3)_2]^+$ em solução de acetonitrila 500 nmol L ⁻¹	116
Figura 47 - Espectro experimental e simulado para m/z 825,00 (esquerda) e 563,04 (direita) do $[\text{Cu}(\text{TDZP})(\text{PPh}_3)_2]^+$	116
Figura 48 - Espectro de massa no modo positivo do $[\text{Cu}(\text{PhenSe})(\text{PPh}_3)_2]^+$ em solução de acetonitrila 500 nmol L ⁻¹	117
Figura 49 - Espectro experimental e simulado para m/z 872,93 (esquerda) e 587,07 (direita) do $[\text{Cu}(\text{PhenSe})(\text{PPh}_3)_2]^+$	117
Figura 50 - Espectro de massa no modo positivo do $[\text{Cu}(\text{Phen})(\text{POP})]^+$ em solução de acetonitrila 500 nmol L ⁻¹	118
Figura 51 - Espectro experimental e simulado para m/z 781,14 (esquerda) e 601,07 (direita) do $[\text{Cu}(\text{Phen})(\text{POP})]^+$	118
Figura 52 - . Espectro de massa no modo positivo do $[\text{Cu}(\text{TDZP})(\text{POP})]^+$ em solução de acetonitrila 500 nmol L ⁻¹	119
Figura 53 - Espectro experimental e simulado para m/z 839,11 (esquerda) e 601,07 (direita) do $[\text{Cu}(\text{TDZP})(\text{POP})]^+$	119
Figura 54 - Espectro de massa no modo positivo do $[\text{Cu}(\text{PhenSe})(\text{POP})]^+$ em solução de acetonitrila 500 nmol L ⁻¹	120
Figura 55 - Espectro experimental e simulado para m/z 887,00 (esquerda) e 601,07 (direita) do $[\text{Cu}(\text{PhenSe})(\text{POP})]^+$	120

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Complexos de cobre(I) aplicados em OLEDs descritos na literatura.	47
Tabela 2 - Principais bandas (cm^{-1}) e atribuições dos espectros na região do infravermelho para os complexos.....	68
Tabela 3 - Porcentagens de C, H e N para os complexos sintetizados via análise elementar (calculada/encontrada).....	69
Tabela 4 - Comprimentos de ligação e ângulos de ligação selecionados para os complexos.	70
Tabela 5 - Espécies referentes ao íon molecular dos complexos e relação m/z calculada e experimental.	73
Tabela 6 – Parâmetros eletroquímicos determinados utilizando voltametria cíclica para os complexos C1 à C6	76
Tabela 7 – Critérios de reversibilidade avaliados para os complexos C2 , C3 , C5 e C6	76
Tabela 8 - Dados dos espectros eletrônicos para os complexos.	79
Tabela 9 - Dados dos espectros de emissão dos complexos na região de menor comprimento de onda em solução.	81
Tabela 10 - Dados dos espectros de emissão dos complexos na região de maior comprimento de onda, tempo de vida e rendimento quântico absoluto.	82
Tabela 11 - Dados dos espectros de emissão dos complexos, tempo de vida e rendimento quântico absoluto para os complexos em filme com matriz de PMMA.....	85
Tabela 12 - Dados de fotoluminescência de complexos de Cu(I) presentes na literatura.....	86
Tabela 13 - Erro percentual entre comprimentos e ângulos de ligação da estrutura de raios-X e calculado para o complexo C4	87
Tabela 14 - Erro percentual médio entre comprimentos e ângulos de ligação da estrutura de raios-X e calculado para os complexos.	88
Tabela 15 - Dados para os espectros de absorção obtido pelo método TD-DFT.	92
Tabela 16 – Elementos de matriz do SOC $\langle S_i H_{SO} T_j \rangle$ (cm^{-1}) e energias entre os estados singlete e tripleto calculadas na geometria do S_0	95

Tabela 17 - Dados cristalográficos e refinamento da estrutura do complexo C2	121
Tabela 18 - Dados cristalográficos e refinamento da estrutura do complexo C3	122
Tabela 19 - Dados cristalográficos e refinamento da estrutura do complexo C5	123
Tabela 20 - Dados cristalográficos e refinamento da estrutura do complexo C6	124

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

δ – deformação angular (IR)

δ – deslocamento químico (NMR)

ΔE_p – diferença de potencial de pico

ε – coeficiente de absorção molar

$\lambda_{\text{máx}}$ – comprimento de onda máximo (nm)

ξ_{SO} – constante de acoplamento spin-órbita

τ – tempo de vida no estado excitado

ν – frequência de estiramento axial

Φ – rendimento quântico

Φ_A – função trabalho do ânodo

Φ_C – função trabalho do cátodo

C1 – Tetrafluorborato de (1,10-fenantrolina)[bis(trifenil-fosfina)] cobre(I)

C2 – Tetrafluorborato de {[1,2,5]tiadiazol[3,4-f]-1,10-fenantrolina} [bis(trifenil-fosfina)] cobre(I)

C3 – Tetrafluorborato de {[1,2,5]selenodiazol[3,4-f]-1,10-fenantrolina} [bis(trifenil-fosfina)] cobre(I)

C4 – Tetrafluorborato de (1,10-fenantrolina){1,1'-[(óxido-2,1-fenileno)]bis[1,1-difenil-fosfina]} cobre(I)

C5 – Tetrafluorborato de {[1,2,5]tiadiazol[3,4-f]-1,10-fenantrolina} {1,1'-[(óxido-2,1-fenileno)]bis[1,1-difenil-fosfina]} cobre(I)

C6 – Tetrafluorborato de {[1,2,5]selenodiazol[3,4-f]-1,10-fenantrolina} {1,1'-[(óxido-2,1-fenileno)]bis[1,1-difenil-fosfina]} cobre(I)

CD_3OD – metanol deuterado

CPCM – modelo de polarização contínua

D3BJ – Método D3 com o uso de função de batimento de Becke e Johnson

def2-TZVP – funções de base gaussianas triplo ζ com polarizações

DFT – Teoria do funcional de densidade

DMSO-d6 – dimetilsulfóxido deuterado

$E_{1/2}$ – potencial de meia onda

EL – camada eletroluminescente

E_{pa} – potencial de pico anódico

E_{pc} – potencial de pico catódico

ESI-MS – espectrometria de massas com ionização por electrospray
Fc/Fc⁺ – par redox ferroceno/ferrocínio
HOMO – orbital ocupado de mais alta energia
IC – conversão interna
IL – transferência de carga intraligante
 i_{pa} – corrente de pico anódica
 i_{pc} – corrente de pico catódica
IR – espectroscopia na região do infravermelho
ISC – cruzamento intersistemas
LLCT – transferência de carga ligante-ligante
LUMO – orbital desocupado de mais baixa energia
 k_{nr} – constante de decaimento não radiativo
 k_r – constante de decaimento radiativo
MLCT – transferência de carga metal-ligante
NHE – eletrodo normal de hidrogênio
NMR – Espectroscopia de ressonância magnética nuclear
NTO – orbitais naturais de transição
OLED – diodo emissor de luz orgânico
OXD-7 – 1,3-bis[2-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol-5-yl]benzene
PBE0 – funcional DFT híbrido de Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) e Hartree-Fock
Phen – 1,10-fenantrolina
PhenSe – [1,2,5]selenodiazol[3,4-f]-1,10-fenantrolina
PMMA – polymethylmethacrylate
PPh₃ – trifenilfosfina
ppm – partes por milhão
POP – 1,1'-[(óxido-2,1-fenileno)]bis[1,1-difenil-fosfina]
RISC – cruzamento intersistema reverso
RMSD – raiz quadrada do desvio médio ao quadrado
SCF – método de campo auto-consistente
SOC – acoplamento spin-órbita
SVP – conjunto de base split-valence com polarizações
T² – momento de dipolo ao quadrado
TADF – fluorescência atrasada termicamente ativada
TcTA – tris(4-carbazoyl-9-ylphenyl)amine

TDDFT – teoria do funcional de densidade dependente do tempo

TDZP – [1,2,5]tiadiazol[3,4-f]-1,10-fenantrolina

TGA – análise termogravimétrica

TMS – tetrametilsilano

UV – ultravioleta

ZORA – aproximação regular de ordem zero

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	29
2 REVISÃO DA LITERATURA	31
2.1 MATERIAIS LUMINESCENTES	31
2.2 DO DESENVOLVIMENTO DA LUMINESCÊNCIA	31
2.2.1 Os processos da fotoluminescência	32
2.2.2 Dos fatores que afetam a luminescência	34
2.2.3 Do processo de luminescência dependente do tempo	36
2.3 OLEDs	36
2.3.1 Fabricação e estrutura	37
2.3.2 Mecanismo de funcionamento	38
2.4 COMPLEXOS LUMINESCENTES APLICADOS A OLEDs ..	39
2.5 COMPLEXOS LUMINESCENTES DE COBRE(I)	40
2.5.1 Mecanismo de emissão dos complexos de Cu(I)	41
2.5.2 Complexos heteroléticos de Cu(I)	42
2.5.3 OLEDs de Cobre(I)	45
3 OBJETIVOS	49
3.1 OBJETIVO GERAL	49
3.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS	49
4 METODOLOGIA	51
4.1. MATERIAIS E REAGENTES	51
4.2 MÉTODOS E INSTRUMENTAÇÃO	51
4.2.1 Espectroscopia na região do Infravermelho (IR)	51
4.2.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (NMR)	51
4.2.3 Análise Elementar de C, H e N	52
4.2.4 Difratomia de raios-X	52

4.2.5	Espectrometria de Massa	52
4.2.6	Análise Termogravimétrica (TGA)	53
4.2.7	Medidas Eletroquímicas	53
4.2.8	Espectroscopia Eletrônica (UV-Vis)	53
4.2.9	Espectroscopia de Fotoluminescência	54
4.2.10	Rendimento quântico	54
4.2.11	Tempo de vida no estado excitado	54
4.2.12	Cálculos	55
4.3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	56
4.3.1	Síntese dos ligantes	56
4.3.1	Síntese dos complexos de Cu(I)	59
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	67
5.1	SÍNTESE DOS COMPLEXOS DE Cu(I)	67
5.2	CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS DE Cu(I)	68
5.2.1	Espectroscopia na região do IR	68
5.2.2	Análise elementar de C, H e N	68
5.2.3	Difratometria de raios-X	69
5.2.4	Espectrometria de massas	73
5.2.5	Análise Termogravimétrica	74
5.2.6	Voltametria cíclica	75
5.2.7	Espectroscopia na região do UV-Vis	78
5.2.8	Espectroscopia de fotoluminescência	81
5.2.9	Cálculos e correlações	86
5.2.9.1	Cálculo das estruturas dos complexos	86
5.2.9.2	Cálculo das propriedades eletrônicas do complexo	90
5.2.11	Performance eletroluminescente	99
6	CONCLUSÕES	101

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	103
8 APÊNDICE.....	115
Apêndice I - Espectros de massas dos complexos C1, C2, C3, C4, C5 e C6.....	115
Apêndice II - Dados cristalográficos e refinamento da estrutura dos complexos	121

1 INTRODUÇÃO

Um dos temas mais discutidos na sociedade atual é a “economia verde”. Neste contexto, as chamadas tecnologias verdes, têm ganhado cada vez mais destaque. Elas visam monitorar e conservar os recursos naturais e o meio ambiente, assim como minimizar os impactos negativos causados pelo ser humano. Nesta classe estão os dispositivos eletrônicos como, por exemplo, as células fotovoltaicas e os dispositivos orgânicos emissores de luz (OLED, do inglês organic light-emitting diodes).

O desenvolvimento dos OLEDs é de fundamental importância, em especial dos emissores de luz branca. Isto se deve à grande demanda por dispositivos mais eficientes do que as lâmpadas incandescentes e fluorescentes utilizadas atualmente. Ainda, além de lâmpadas baseadas em OLEDs possuem potencial de ultrapassar o desempenho das lâmpadas fluorescentes, elas reduzem problemas como, por exemplo, o uso de mercúrio, de manuseio, bem como o consumo de eletricidade e o lixo gerado por esse material.

Dentro deste contexto, OLEDs desenvolvidos a partir de complexos metais da primeira série de transição vêm ganhando espaço, em especial o cobre. Os complexos baseados neste metal possuem alta versatilidade, associada a processos de síntese rápidos com altos rendimentos e baixos custos, quando comparado com os complexos de metais nobres. Uma grande diversidade de estruturas de complexos já foi reportada, mas nenhum estudo com átomos pesados em ligantes diimina foi realizado. Nesta perspectiva, este trabalho propõe este estudo, onde os ligantes isolados contendo os grupos tiadiazol e selenodiazol já apresentam propriedades emissivas dependentes do átomo de S e Se devido ao aumento do acoplamento spin-órbita causado pelo efeito do átomo pesado. Portanto, espera-se que os complexos formados possam vir a apresentar a mesma dependência e contribuir para o entendimento das propriedades emissivas dos complexos de cobre (I), bem como, para o desenvolvimento de OLEDs com alta eficiência.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Para descrever o estudo dos complexos inorgânicos com aplicação em OLEDs se faz necessário um pequeno apanhado de informações, uma vez que desde a síntese dos complexos até a aplicação em OLEDs, o desenvolvimento do projeto abrange várias áreas da química. Uma breve revisão bibliográfica é apresentada na sequência, passando por definições de luminescência, sua relação com OLEDs e complexos de cobre(I) luminescentes aplicados a OLEDs, a fim de elucidar melhor todas as áreas de conhecimento envolvidas no trabalho.

2.1 MATERIAIS LUMINESCENTES

O desenvolvimento do conhecimento científico vem historicamente trazendo importantes contribuições para o avanço tecnológico. A busca por novos sistemas com desempenho e propriedades otimizadas para aplicações inovadoras, e o aperfeiçoamento de materiais já existentes, têm alavancado a evolução técnica e científica atual. Uma classe muito importante são os materiais luminescentes baseados em espécies moleculares tais como os corantes orgânicos, complexos de metais de transição e de lantanídeos, os quais têm despertado crescente interesse para aplicações médicas, biológicas e tecnológicas (FARIA, et al., 2011).

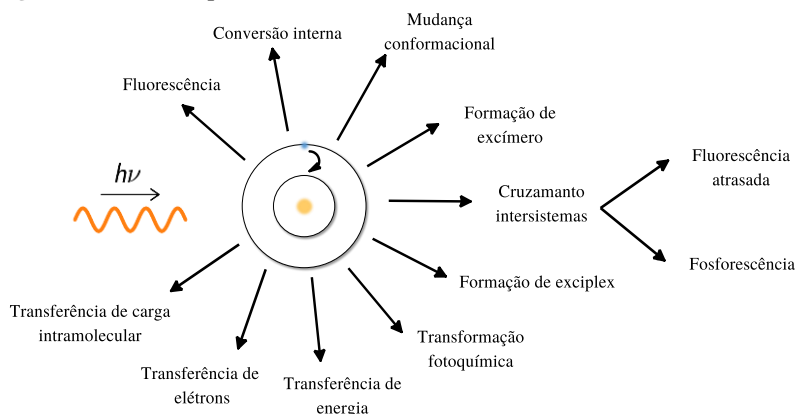
2.2 DO DESENVOLVIMENTO DA LUMINESCÊNCIA

Desde que, em 1888, Eilhardt Wiedemann definiu o conceito de luminescência como “todos os fenômenos luminosos os quais não são apenas condicionados por aumento de temperatura”, muito foi percorrido no campo da luminescência e de suas implicações para a Química (VALEUR, 2012).

Atualmente, a luminescência é definida pela IUPAC como: “A emissão espontânea de radiação de uma espécie eletronicamente ou vibracionalmente excitada sem estar em equilíbrio térmico com o ambiente”. Existem diversas classificações de luminescência as quais são dependentes do tipo de excitação. Assim, para um mesmo material podem ser utilizados mais de uma forma de excitação e um mecanismo de decaimento que gera um espectro de emissão, onde o comprimento de onda de luz emitido é específico do material luminescente (FURRETA, et al., 2004; VALEUR, 2012; GOLD BOOK, 2017).

Dentro das diversas formas de excitação, uma delas possui notável interesse, a fotoluminescência. A interação da matéria com fótons leva a uma probabilidade de transição eletrônica entre dois estados de energia discretos. Essa probabilidade aumenta quando a energia da fonte de luz utilizada se aproxima da diferença de energia entre os dois níveis. Uma vez que a molécula esteja excitada, esta tende a retroceder para o estado de menor energia através da emissão da energia absorvida. Alguns mecanismos de retrocesso ocorrem com a emissão de fótons, contudo, outros percursos são possíveis e alguns estão apresentados na Figura 1 (VALEUR, 2012).

Figura 1 - Possíveis processos de emissão de uma molécula fotoexcitada.

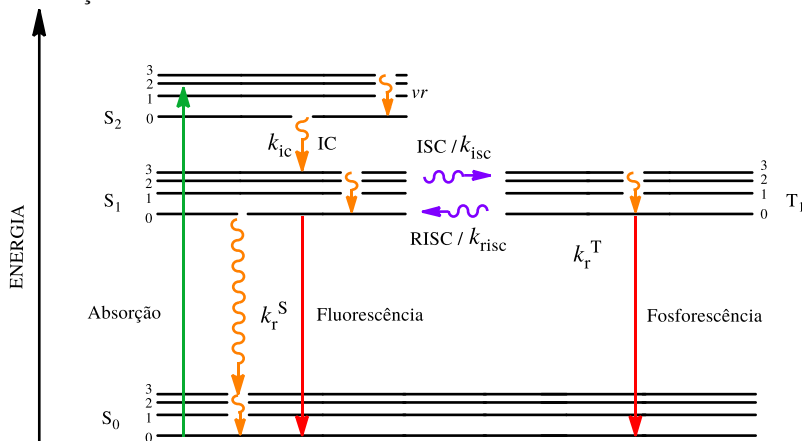


Fonte: Adaptado de VALEUR, 2012.

2.2.1 Os processos da fotoluminescência

Para a melhor compreensão dos estados eletrônicos de uma molécula envolvidos nos processos de absorção/emissão o físico polonês Aleksander Jablonski e o físico francês Francis Perrin desenvolveram um diagrama. Ele representa as curvas de energia potencial do sistema em uma geometria nuclear fixa (de acordo com a aproximação de Born-Oppeneheimer) e busca sumarizar os possíveis processos para uma espécie fotoexcitada. O diagrama de Perrin-Jablonski está apresentado na figura abaixo (Figura 2) (LAKOWICS, 2006; VALEUR, 2012).

Figura 2 - Diagrama de Perrin-Jablonski demonstrando os possíveis processos de absorção e emissão de uma molécula excitada.



Fonte: Adaptado de VALEUR, 2012.

O diagrama pode ser utilizado para descrever os seguintes processos foto-físicos radiativos e não radiativos:

1. O processo permitido por spin de absorção de fótons ($S_n \leftarrow hv + S_0$) caracterizado experimentalmente por um coeficiente de absorção molar ϵ ($S_n \leftarrow S_0$).
2. O processo de relaxamento vibracional (vr), com duração de 10^{-14} a 10^{-11} s, que não envolve a emissão de radiação e a transição entre estados de mesma multiplicidade ($S_n \rightarrow S_1$ e $S_1 \rightarrow S_0$) denominadas de conversão interna (IC).
3. O decaimento radiativo entre estados de mesma multiplicidade do estado fundamental denominado fluorescência (ex. $S_1 \rightarrow S_0$) com pequenos tempos de vida, da ordem de 10^{-9} a 10^{-6} s (ns a μ s).
4. Quando há possibilidade de acoplamento spin-órbita, a transição eletrônica não-radiativa entre estados excitados de diferente multiplicidade (ex. $S_1 \rightarrow T_1$) denominada de cruzamento intersistema (ISC) pode acontecer.
5. Se um estado de distinta multiplicidade de spin em relação ao estado fundamental decair com emissão de fótons (ex. $T_1 \rightarrow S_0$), em um processo de longa duração (10^{-6} a 10^2 s) se tem a fosforescência. A banda de emissão da fosforescência é geralmente deslocada para maiores comprimentos de onda.

(mais baixa energia) relativos à fluorescência pois o estado T_1 é geralmente mais estável do que o S_1 .

6. Ainda um processo termicamente ativado de retrocesso não radiativo de um estado tripleto para um singleto excitado (RISC) pode ocorrer se a diferença de energia entre estes for pequena ($\approx k_B T$), o que pode levar ao fenômeno conhecido como fluorescência atrasada termicamente ativada (TADF).

Dentre todos os processos descritos acima, os não radiativos são os mais comuns em decorrência de transferência de energia para outras moléculas através de colisões, por exemplo, as do solvente (TURRO, 2010). Entretanto, diversas estruturas conhecidas como luminóforos sob condições favoráveis decaem com emissão de fótons e a variação de parâmetros como a estrutura destes, o solvente, a presença de supressores, entre outros, podem ser a chave para regular a emissão de fótons (FIGISAWA, 2008; SANTOS, 2010).

2.2.2 Dos fatores que afetam a luminescência

Entre os fatores passíveis de influenciar no processo de luminescência um dos principais é a temperatura. Na maioria dos casos uma elevação da temperatura aumenta a probabilidade de colisões no estado excitado favorece o processo de conversão interna e, em consequência, diminui a eficácia da emissão (SENESI, 1990). Todavia, a TADF também é um dos processos dependentes da temperatura e neste caso a temperatura pode afetar a razão entre o decaimento fluorescente e o fosforescente.

O mecanismo da TADF consiste em utilizar energia térmica na conversão de estados tripleto em estados singleto excitados. A eficiência deste processo é mediada por dois parâmetros principais, a energia entre os estados, ΔE_{ST} e a eficiência dos caminhos não radiativos. Assim, como ambos parâmetros são reflexos da estrutura da espécie emissora, para estas, muito se pode explorar em termos de estrutura e emissão (DIAS, 2015; BOMBARELLI, et al., 2016).

A interação de espécies químicas com as espécies luminescentes também pode afetar a emissão, de modo a aumentá-la ou reduzi-la. No caso do fenômeno de desativação do estado excitado, este é denominado “quenching”. Neste aspecto, um supressor muito relevante quando estados tripletos estão envolvidos no processo de emissão é o oxigênio molecular. Este em relação ao seu estado fundamental ($^3\Sigma$) possui dois estados excitados singleto conhecidos, oxigênio $^1\Delta$ e oxigênio $^1\Sigma$, cujas energias de excitação são de aproximadamente 96 e 159 kJ mol^{-1} ,

respectivamente. Desta forma, moléculas excitadas que possuam energia maior ou igual a 96 kJ mol^{-1} , podem ter sua luminescência suprimida pela transferência de energia para o oxigênio tripleto (VO-DIHN, 1984; HURTUBISE, 1990; SOTOMAYER, et al., 2008).

Além dos fatores citados, o diagrama de Perrin-Jablonski sugere transições entre estados singleto e tripleto, que de acordo com a regra de seleção de spin são proibidas. Contudo, a transição entre estes estados é plausível, desde que haja um envolvimento de estados singletos e tripletos impuros.

Esta perturbação dos estados tem sua origem em efeitos relativísticos e na interação entre o campo magnético gerado pelo momento angular orbital e o campo magnético intrínseco do elétron, sendo este fenômeno denominado de acoplamento spin-órbita (SOC) (VALEUR, 2012; MIESSLER, 2014). A magnitude do acoplamento entre dois estados é dada pelo elemento de matriz do operador de SOC entre estes e descrito pela Equação 1, onde ξ_{SO} é a chamada constante do acoplamento spin-órbita (TURRO, 2010).

$$E_{SO} = \langle \psi_1 | \hat{H}_{SO} | \psi_2 \rangle = \langle \psi_1 | \xi_{SO} \hat{L} \cdot \hat{S} | \psi_2 \rangle \quad \text{Equação (1)}$$

Desta forma, devido à dependência da ξ_{SO} com a carga nuclear (Z), o SOC na visão relativística, ocorre devido as perturbações decorrentes do campo magnético formado próximo do núcleo. Como a magnitude deste campo é diretamente proporcional à carga nuclear, as perturbações são usualmente chamadas de efeito do átomo pesado, uma vez que em átomos leves o fenômeno é pouco evidenciado. Todavia, para moléculas este é um efeito local e mais efetivo quando a transição ocorrer próxima ao átomo pesado e conservar o momento angular total (TURRO, 2010).

Deste modo, levando em consideração o SOC, uma alteração da taxa fluorescência/fosforescência em função do átomo pesado pode ser induzida pela presença destes em ligantes (efeito interno) ou por sais inorgânicos de átomos pesados incorporados na matriz de uma amostra (efeito externo) (SUTER, et al., 1987).

Todos os fatores citados acima, assim como outros, afetam o processo cinético que rege o decaimento do estado excitado. A magnitude da interação pode ser mensurada por dois parâmetros, o tempo de vida e o rendimento quântico.

2.2.3 Do processo de luminescência dependente do tempo

Para cada uma das formas de decaimento radiativo do estado excitado descritas no diagrama de Perrin-Jablonski está associado um processo cinético. Assim, da dedução da lei de velocidade que descreve o mesmo se obtém o tempo médio em que um luminóforo permanece no estado excitado, dado pela Equação 2 (TURRO, 2010; VALEUR, 2012).

$$\tau = \frac{1}{k_r + k_{nr}} \quad \text{Equação (2)}$$

A importância do tempo de vida para se avaliar um luminóforo está relacionado com as características de cada processo radiativo, onde processos que envolvem multiplicidades diferentes do estado fundamental possuem, em geral, maiores tempos de vida.

Além do tempo de vida, o rendimento quântico também pode ser definido a partir do processo cinético. O mesmo é um reflexo da eficiência de uma forma de decaimento em relação as demais, como mostrado na Equação 3 (TURRO, 2010; VALEUR, 2012).

$$\Phi^f = \frac{k_f}{\sum_i k_i} \quad \text{Equação (3)}$$

A obtenção e avaliação do tempo de vida e do rendimento quântico, permitem a atribuição do tipo de emissão e a quantificação da eficiência da mesma para uma determinada espécie. Assim, além da comparação entre diversos compostos, a projeção para aplicações também pode ser realizada, como é o caso dos dispositivos OLEDs.

2.3 OLEDs

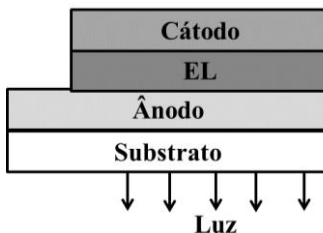
O OLED é um dispositivo emissor de luz que consiste da sobreposição de filmes finos de materiais orgânicos entre dois eletrodos condutores. Atualmente já se conhecem inúmeras estruturas possíveis e diversas técnicas para a deposição das camadas (SALLA, 2015).

2.3.1 Fabricação e estrutura

O processo de fabricação dos OLEDs é intrinsicamente dependente do tipo de material orgânico que se pretende depositar e de suas propriedades. A deposição geralmente é feita via evaporação térmica resistiva ou técnicas de deposição por vias úmidas, como *spin coating* e Langmuir-Blogett (QUIRINO, 2007).

As estruturas de OLED podem variar de acordo com o material empregado, o número de camadas e suas espessuras. Inicialmente, estruturas simples foram exploradas. Entretanto, no intuito de obter dispositivos mais eficientes e com baixas tensões de operação, as estruturas foram se tornando mais complexas com a adição de camadas transportadoras e bloqueadoras de portadores de carga. A Figura 3 ilustra um OLED com estrutura simples, que consiste de um cátodo, uma camada eletroluminescente (EL) orgânica e um ânodo transparente sobre um substrato, que pode ser rígido ou flexível (SALLA, 2015).

Figura 3 - Estrutura de um OLED simples: Ânodo/EL/Cátodo.



Fonte: Adaptado de SALLA, 2015.

OLEDs com estrutura simples são mais fáceis de fabricar e reproduzir. Todavia, para construir tal dispositivo é necessário o emprego de um semicondutor com boa natureza emissiva, boa mobilidade de portadores de carga e níveis de HOMO e LUMO próximos da função trabalho dos contatos ôhmicos. Caso contrário, a eficiência será baixa (YERSIN, 2008). Desta forma, a adição de camadas transportadoras e bloqueadoras tem como função facilitar o processo de injeção, confinar e balancear os portadores de carga na EL, ou seja, auxiliar no mecanismo de emissão.

2.3.2 Mecanismo de funcionamento

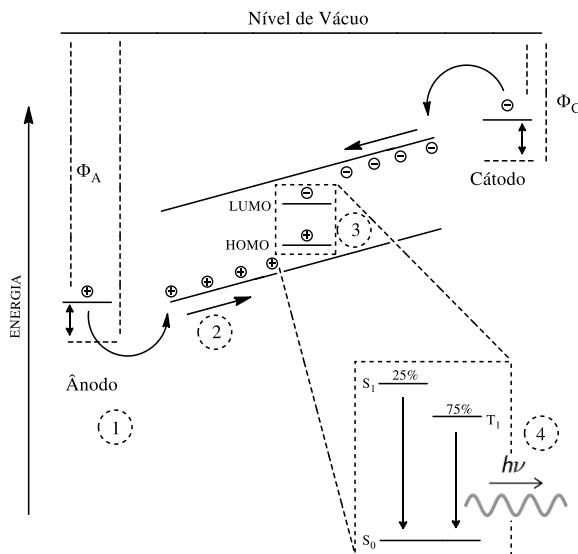
Os dispositivos OLEDs são diodos baseados no princípio da eletroluminescência, ou seja, a conversão de energia elétrica em radiação luminosa em um meio sólido, gás ou plasma (MUELER, 1999). De maneira simples, o mecanismo de geração da eletroluminescência é decorrente da recombinação de um elétron e um buraco podendo ser descrito em quatro etapas para uma estrutura simples, esboçadas na Figura 4 (TEIXEIRA, 2014).

1. Injeção. Ao se aplicar uma voltagem externa entre os eletrodos, buracos são injetados pelo ânodo (análogo ao remover um elétron), e portadores de carga negativa (elétrons) são injetados pelo cátodo. Para que estes processos de injeção ocorram os buracos e elétrons devem vencer uma “barreira de energia” entre os níveis de energia de energia emissor, HOMO e o LUMO, e a função trabalho do eletrodo, respectivamente Φ_A e Φ_C .
2. Transporte. Uma vez injetados no material, os portadores de carga são transportados através de suas respectivas camadas moleculares. Geralmente, o transporte acontece por “saltos” (do inglês *hopping*) entre o HOMO e o LUMO, ou respectivamente pelo primeiro nível da banda de valência e condução dos semicondutores.
3. Recombinação. Após o processo de transporte dos portadores, elétrons e buracos se encontram em uma região que idealmente deve estar na camada eletroluminescente (zona de recombinação) e, em seguida, se recombinam dando origem a um estado ligado neutro chamado éxciton.
4. Decaimento e emissão de luz. A energia proveniente dos éxcitons pode ser então transmitida para o material eletroluminescente, excitando-o tanto para um estado singleto ou tripleto, geralmente na proporção estatística de 1:3. A emissão ocorre através do decaimento destes estados para estados de menor energia (normalmente o fundamental). A diferença de energia entre estes estados é que define a cor a ser emitida.

As etapas de recombinação e emissão de luz estão arraigadas às propriedades luminescentes intrínsecas dos materiais emissores. Assim, em um material onde a energia dos éxcitons de tripleto não participam do processo de luminescência do material, haverá uma limitação importante nos OLEDs fabricados cuja eficiência máxima será de 25%. Entretanto, os compostos eletroluminescentes no qual podem ocorrer processos

radiativos com envolvimento dos estados tripleto, ou seja, de fosforescência ou de fluorescência atrasada termicamente ativada podem atingir rendimento teórico de aproximadamente até 100% (ZHANG, Q., et al., 2015).

Figura 4 – Funcionamento de um OLED.



Fonte: Adaptado de TEIXEIRA, 2014.

Deste modo, a elaboração de OLEDs utilizando complexos metálicos que promovem cruzamento intersistema devido ao acoplamento spin-órbita é promissor por permitir o desenvolvimento de dispositivos altamente eficientes.

2.4 COMPLEXOS LUMINESCENTES APLICADOS A OLEDs

Desde os primeiros esforços de Tang e van Slyke com o Alq₃ (alumínio-tris(8-hidroxi-quinolato) os estudos de complexos metálicos contendo centros metálicos principalmente de Zn(II), Al(III), Ir(III) e Pt(II) com propriedades luminescentes se desenvolveu rapidamente. O entendimento da correlação entre a estrutura e atividade dos complexos tem permitido o desenvolvimento de eficientes dispositivos emissores com preços moderados (XU, H., et al., 2014).

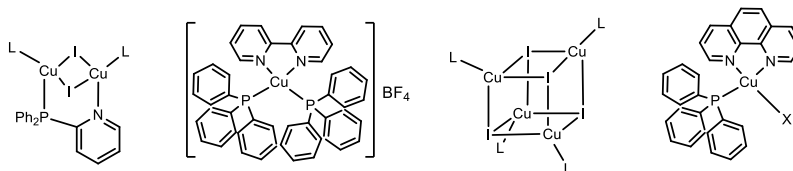
Os complexos utilizando Ir(III) e Pt(II) são os mais amplamente utilizados atualmente devido a sua emissão comumente ser devido à fosforescência, o que aumenta significativamente o rendimento dos dispositivos construídos. Contudo, um dos desafios fundamentais na fabricação de OLEDs, é a substituição desses metais raros utilizados por materiais facilmente disponíveis (CUTTELL, et al., 2002; MAZZEO, et al., 2014; DING, et al., 2016).

2.5 COMPLEXOS LUMINESCENTES DE COBRE(I)

Recentemente, as pesquisas utilizando cobre, têm ganhado notável atenção de pesquisadores devido as suas propriedades fotofísicas. Eles têm sido aplicados em células solares (SANDRONI, et al., 2013), sensores eletroquímicos (LAN; WANG, 2017), reações de acoplamento (FAZAL, 2009) e principalmente OLEDs. O interesse neste último se deve em especial, a este metal ser mais abundante na crosta terrestre o que reduz o custo dos dispositivos fabricados. Além disso, uma diversidade de possibilidades estruturais que podem ser obtidas em processos de síntese rápidos e com alto rendimento, possibilitando a investigação da correlação entre estrutura e propriedades fotofísicas (McMILLIN, et al., 1998; CHEN, et al., 2012).

Desde os trabalhos de McMillin (1998), um dos primeiros pesquisadores a utilizar este metal para aplicações fotofísicas, uma grande variedade de estruturas de complexos de Cu(I) luminescentes já foram reportadas (Figura 5). A exemplo disto são conhecidos os complexos de diiminas $[\text{Cu}(\text{NN})_2]^+$ (SANDRONI, et al., 2014), os de ligantes mistos diimina e fosfinas, $[\text{Cu}(\text{NN})(\text{P})_2]^+$ ou $[\text{Cu}(\text{NN})(\text{P}_2)]^+$ (ZINK, et al., 2013) e estruturas neutras como os clusters $\text{Cu}_4\text{X}_4\text{L}_4$ (KYLE, et al., 1991; MAZZEO, et al., 2014), conhecidos como cubanos e também os complexos neutros que usualmente se baseiam em utilizar um halogênio coordenado ao centro de Cu(I) (STAROSTA et al. 2011).

Figura 5 - Complexos de cobre(I) com ligantes *N*-heterocíclicos, fosfinas e haletos descritos na literatura.



Fonte: Adaptado de ZINK, et al., 2013; McMILLIN, et al., 1998; MAZZEO, et al., 2014; STAROSTA et al. 2011.

Entretanto, apesar de diversas estruturas conhecidas a maioria dos complexos de cobre(I) possuem geometrias tetraédricas, e devido ao mecanismo de emissão destes, são submetidos a uma estrutura pseudo quadrado planar no estado excitado. Em decorrência desta mudança de geometria o aumento decaimento não radiativo pode levar a uma redução do rendimento quântico dos processos radiativos de interesse (FELDER, et al., 2001; DING, et al., 2016).

2.5.1 Mecanismo de emissão dos complexos de Cu(I)

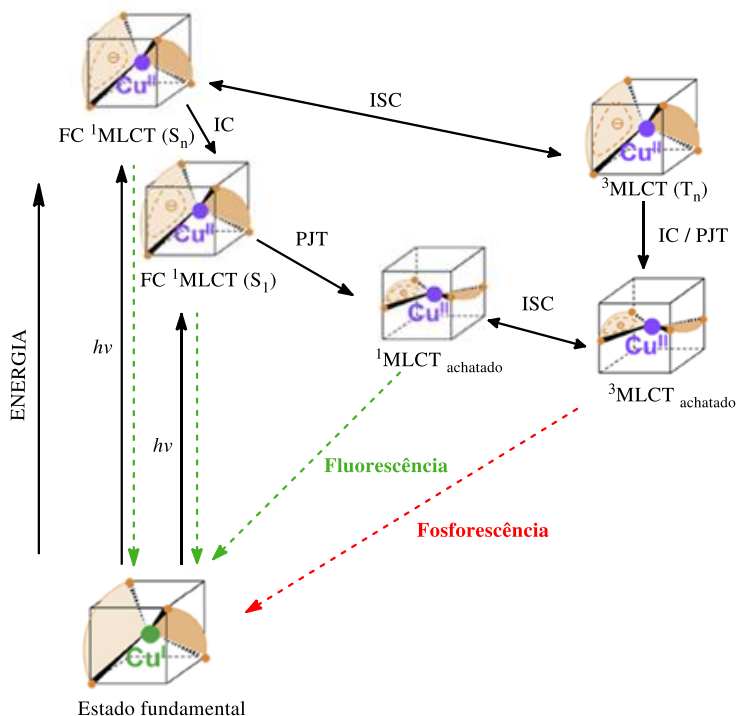
O processo de emissão dos complexos de Cu(I) é favorecido devido ao átomo de Cu(I) possuir uma configuração eletrônica $[Ar]3d^{10}$, onde os orbitais $3d$ estão totalmente preenchidos, evitando processos de extinção interna decorrentes de transições $d-d$ (BIZZARRI, et al., 2017). Entretanto, como citado anteriormente, são mudanças de geometria do estado excitado que desfavorecem o mecanismo de emissão (Figura 6).

A excitação dos complexos de Cu(I) de caráter MLCT ($d(Cu) \rightarrow \pi^*$) geram um estado transiente de mesma multiplicidade onde o centro metálico se encontra oxidado, $[Cu^I(L)(L)]^+ \rightarrow [Cu^{II}(L)(L)]^+$ e com geometria de acordo com o princípio de Franck-Condon (FC 1MLCT). Os processos não radiativos de IC e ISC são responsáveis pela relaxação vibracional do estado excitado, levando aos estados S_1 e T_1 respectivamente. Como consequência do estado transiente de Cu(II), um sistema d^9 , o processo de pseudo-Jahn-Teller (PJT) tende a distorcer a geometria do estado excitado para um sistema achatado. Assim, os estados com geometria quase quadrado planar, decaem ao estado fundamental, seja por processos radiativos ou não radiativos (ZHANG, Y. et al., 2017).

Dos processos que ocorrem na emissão dos complexos de cobre(I) dois deles são bastante relevantes, o ISC responsável pela participação dos estados tripleto e o PJT favorece os processos não radiativos, o primeiro é favorável e o segundo desfavorável quando se tem como objetivo as aplicações fotofísicas. Diante disto, várias estratégias vêm sendo utilizadas para explorar o controle na obtenção dos complexos de cobre(I). Uma abordagem é a utilização de complexos heterolépticos com ligantes N -heterocíclicos e fosfinas. Ela têm melhorado as propriedades luminescentes dos complexos de cobre(I), por estas serem afetadas pelo efeito estérico, eletrônico e conformacional do ligante coordenado. Adicionalmente, o auxílio de ligantes tais como haletos tem mostrado uma influência positiva nas propriedades emissivas das

espécies de Cu(I) (STAROSTA, et al., 2011; CHEN, et al., 2012; GNEUB, et al., 2012).

Figura 6 - Mecanismo para emissão dos complexos de cobre(I).



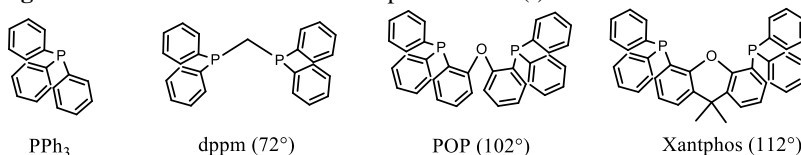
Fonte: Adaptado de ZHANG, Y.; et al. (2017).

2.5.2 Complexos heterolépticos de Cu(I)

Com o propósito de melhorar as propriedades fotofísicas e eletroquímicas, ligantes fosfina em complexos de Cu(I) foram introduzidos em 1978 por Buckner e McMillin como no complexo $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{PPh}_3)_2]^+$ (Figura 5), que apresentou tempo de vida de nano segundos em etanol à 77 K (McMILLIN, et al., 1998). Desde então um grande número de trabalhos tem utilizado diferentes ligantes fosfinas como PPh_3 , dppm , POP , BISBI e derivados (Figura 7). Nelas se observou que o aumento da rigidez da fosfina e seu ângulo de mordida são fatores importantes no controle das propriedades de emissão, assim como, a

possibilidade de interações intramoleculares de longa distância (ZHANG, Y.; et al. 2017).

Figura 7 - Fosfinas utilizadas em complexos de Cu(I).



Fonte: Adaptado de ZHANG, Y.; et al. (2017).

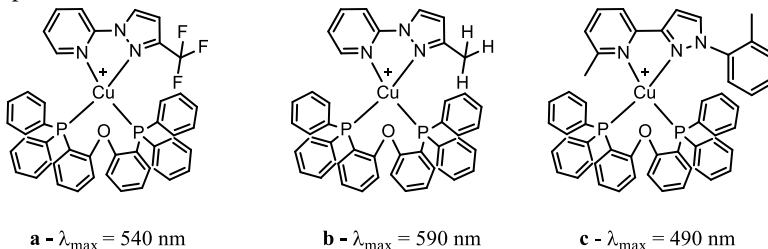
Em relação à rigidez da fosfina, tem-se observado que a utilização de fosfinas bidentadas e com maior ângulo de mordida reduzem o processo de PJT. Isto pôde ser evidenciado no trabalho de Zhang e colaboradores (2014), onde em um complexo de Cu(I) com 1,10 – fenantrolina, a troca de duas trifenilfosfinas pelo ligante POP levou a um aumento de três vezes da constante de decaimento radiativa e a uma redução da constante não radiativa (ZHANG, K., et al., 2014).

O trabalho publicado por Liang e Lu (2016) aponta na mesma direção. Eles sintetizaram dois complexos de Cu(I), um deles com o ligante POP e outro com o ligante Xantphos, um derivado do POP mais rígido, afim de comparar o efeito da rigidez. O observado foi que o complexo com o ligante Xantphos apresentou um aumento de 3% do rendimento quântico em CH₂Cl₂ e de 5% em filme. Nesse trabalho, os autores também verificaram que a possibilidade do oxigênio da função éter presente nos ligantes de fazer interações com o centro de cobre (distância do Cu---O de ≈ 3.2 Å) contribui para um aumento da estabilidade térmica do complexo, de 341 °C para o complexo com POP para 347 °C com o Xantphos, o que se acredita ser benéfico para a fabricação de dispositivos OLEDs (LIANG, et al., 2016).

No sentido dos *N*-heterocíclicos, diversos ligantes quelato já foram utilizados, como os N[^]N, N[^]C (WANG, J., et al., 2017), N[^]S e os N[^]O (BOCHKAREV et al., 2014). Deste modo, como o LUMO dos complexos é usualmente centrado nestes ligantes, observou-se que é possível modular a cor dos complexos de Cu(I) pela modificação do sistema π ou pela adição de grupos doadores e retiradores. Isso pode ser evidenciado no trabalho de Chen e colaboradores (2013), onde a adição de um grupo trifluorometano no ligante *N*-heterocíclico deslocou cerca de 50 nm no máximo de emissão dos complexos de Cu(I) (Figura 8a – 8b) (CHEN, et al., 2013). Ainda, devido a versatilidade dos complexos de Cu(I) já se encontram emissores inclusive na região do azul (Figura 8c)

(ZHANG, Q. et al., 2016). Esta região é de difícil obtenção para os complexos de Ir(III) comumente utilizados, sendo uma possível solução para o problema (TAO, et al., 2017).

Figura 8 - Complexos de cobre(I) com diferentes ligantes *N*-heterocíclicos e seus respectivos máximos de emissão.



Fonte: Adaptado de CHEN, et al. (2017); ZHANG, Q. et al., 2016.

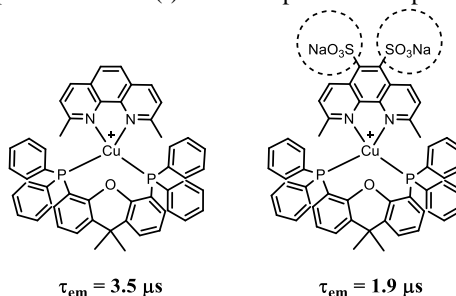
Além de suprir a necessidade de complexos eficientes e de uma grande variedade de cores de emissão, nos últimos anos as pesquisas se voltaram também para a escassez de emissores do estado tripleto. Neste sentido, a TDAF tem sido explorada nos complexos de cobre, já que os estados excitados S_1 e T_1 nestes compostos apresentam um pequeno gap de energia, o que é um quesito para um TADF eficiente (BIZZARRI, et al., 2017). As alterações em relação à taxa de cruzamento intersistemas, geralmente baixas (1-30 ps) para os complexos de cobre, são então necessárias.

A estrutura mais explorada de complexos de cobre(I) para TDAF são as com haletos coordenados ao centro metálico. Demonstrou-se com estes complexos que, em geral, o aumento do rendimento quântico e do tempo de vida para os mesmos, ocorre principalmente quando o haleto é iodeto (GNEUß et al., 2015; NITSCH, et al., 2015). Por exemplo, Tsuge e Kitumara publicaram um série de complexos binucleares de cobre(I) com um centro $\{\text{Cu}_2\text{X}_2\}$ e observaram que o aumento do número atômico do haleto leva, em geral, a um aumento do rendimento quântico dos complexos, obtendo-se valores muito próximos de 100% (TSUGE, et al., 2015).

O trabalho publicado recentemente por Tschierlei e colaboradores (2014) também mostrou um aumento do ISC, mas neste caso não foi promovido por um efeito de átomo pesado. Para os complexos derivados do $[\text{Cu}(\text{Xantphos})(\text{Phen})]^+$ (Figura 9) foi encontrado que o ISC é também influenciada pela natureza eletrônica específica de alguns substituintes retiradores no ligante diimina, como as

sulfonas. A comparação entre os complexos com e sem o grupo sulfona mostra que o substituinte aumenta a conversão $T_1 \rightarrow S_1$ e, por conseguinte reduz o tempo de vida de emissão (TSCHIERLEI, et al., 2014).

Figura 9 – Complexos de cobre(I) e seus respectivos tempo de emissão.



Fonte: Adaptado de TSCHIERLEI, et al., 2014.

Em suma, mesmo considerando as inúmeras estruturas de complexos de cobre(I) já encontradas na literatura, ainda se tem muitas possibilidades na busca de emissores eficientes e que possibilitem a emissão dos estados tripleto. Mesmo assim, os complexos já publicados na literatura apresentaram propriedades fotofísicas promissoras para a aplicação em OLEDs.

2.5.3 OLEDs de Cobre(I)

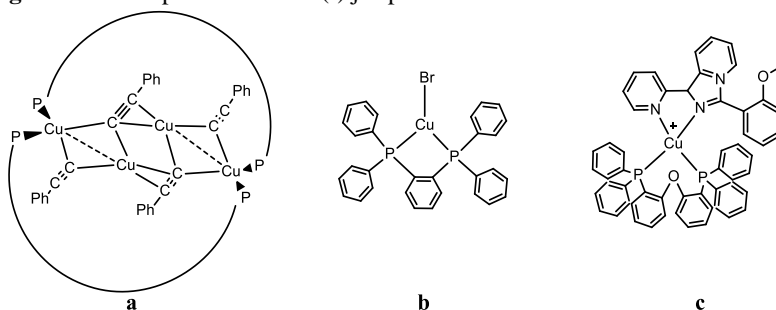
O primeiro dispositivo OLED baseado em um complexo de cobre foi publicado em 1999 por Ma e colaboradores. O dispositivo preparado com o complexo $[Cu_4(CCPPh)_4L_2]$ [L = 1,8-bis(diphenyl phosphino)-3,6-dioxaoctane] (Figura 10a) apresentou na época fotoluminescência comparável ao Alq₃ e em dispositivo um brilho de 50 cd m⁻² em 12 V (MA, et al., 1999). Desde então diversas estruturas de complexos de Cu(I) foram aplicadas em dispositivos eletrônicos. Entretanto, o número de dispositivos ainda é pequeno, o que mostra que o desenvolvimento de OLEDs baseados neste tipo de emissor ainda é um campo com potencial crescimento (WALLESCH, et al., 2014; DUMUR, 2015).

Atualmente, o desafio para a fabricação de OLEDs é a relação custo-eficiência adequada utilizando complexos de cobre(I) na camada emissora. Assim, busca-se estabelecer estruturas com alta estabilidade e/ou também obter um conjunto complexo-solução adequada para o

processamento, de modo a maximizar a eficiência e o tempo de vida do dispositivo (DUMUR, 2015).

Trabalhos como o de Osawa e Hashimoto (2011) já apresentaram dispositivos OLEDs utilizando complexos de Cu(I) com eficiência equiparável aos comerciais. Neste trabalho uma série de complexos CuX(dtpb) (X = Cl, Br e I) (Figura 10b) foi estudada e o complexo CuBr(dtpb) foi aplicado em uma estrutura de dispositivo evaporado apresentando uma EQE de 21,3%, valor próximo à complexos de irídio ciclometalados comerciais (OSAWA, et al., 2011). Outro complexo de cobre(I), recentemente publicado por Weber e colaboradores (2016), apresentou um processo de dupla emissão e devido à esta característica e a arquitetura do dispositivo OLED construído, o mesmo possibilitou a emissão de luz branca, que é o de maior interesse na área (Figura 10c) (WEBER, et al., 2016)

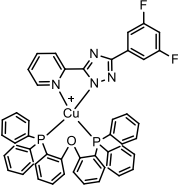
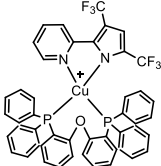
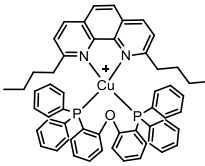
Figura 10 - Complexos de cobre(I) já aplicados em OLEDs.



Fonte: Adaptado de MA, et al., 1999; OSAWA, et al., 2011; WEBER, et al., 2016

Porém, na perspectiva de se obter materiais estáveis e altamente eficientes, os que possam ser empregados em dispositivos processados via solução são de especial interesse (VOLZ et al., 2013). Exemplos processados em solução com complexos heterolépticos também já são encontrados (Tabela 1). Entretanto, a construção de dispositivos altamente eficientes processados em solução ainda é um desafio. Isto decorre da sensibilidade intrínseca dos complexos de Cu(I) a solventes muito polares e, em especial, ao oxigênio e água por conta de suas propriedades eletrônicas (STAROSTA, et al., 2011; GNEUB, et al. 2015).

Tabela 1 - Complexos de cobre(I) aplicados em OLEDs descritos na literatura.

	Sun et. al. 2016	Hsu et. al. 2011	Zhang, Q. S et al. 2012
Complexo			
PLQY ^a / %	54	35	56
B _{max} / cd m ⁻²	842	598	3272
EQE / %	1,8	6,6	15
η _c / cd A ⁻¹	5,34	20	49,5
V _{ON} / V	35	4,2	5,6
λ _{EL} / nm	550	530	507

^a Em filme

Conforme exposto, o presente trabalho visa a síntese e a caracterização de seis complexos de Cu(I) utilizando as estruturas já reportadas de [Cu(phen)(PPh₃)₂]⁺ e [Cu(phen)(POP)]⁺. De maneira que na literatura não são encontrados exemplos de complexos onde o ligante *N*-heterocíclo possua um átomo pesado e que ligantes derivados da 1,10-fenantrolina com S e Se já foram reportados, foi realizada a síntese dos complexos unindo as unidades. Portando, através do estudo das propriedades fotofísicas e teóricas, busca-se avaliar o efeito do SOC nos processos de emissão em solução e em filme com a finalidade de aplicações em OLEDs.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Estudar as propriedades luminescentes de complexos de Cobre(I) quando complexados com ligantes derivados da 1,10-fenantrolina contendo os átomos de S e Se e avaliar o efeito do acoplamento spin-órbita.

3.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Sintetizar os ligantes [1,2,5]tiadiazol[3,4-f]-1,10-fenantrolina (TDZP) e [1,2,5]selenodiazol[3,4-f]-1,10-fenantrolina (PhenSe);
- Caracterizar os ligantes [1,2,5]tiadiazol[3,4-f]-1,10-fenantrolina e [1,2,5]selenodiazol[3,4-f]-1,10-fenantrolina por espectroscopia na região do infravermelho (IR) e espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (^1H NMR);
- Obter os complexos de Cu(I) utilizando os ligantes sintetizados;
- Caracterizar os compostos de coordenação por espectroscopia no infravermelho (IR), espectroscopia eletrônica (UV-Vis), espectroscopia de luminescência, espectrometria de massas (ESI-MS) e difratometria de raios-X;
- Determinar o tempo de vida do estado excitado e o rendimento quântico dos complexos obtidos;
- Calcular, utilizando a Teoria do Funcional de Densidade (DFT), as estruturas moleculares otimizadas e as estruturas eletrônicas para os complexos sintetizados e correlacionar parâmetros teóricos com a atividade experimental.

4 METODOLOGIA

4.1. MATERIAIS E REAGENTES

Os seguintes reagentes, materiais, gases e solventes, empregados nas sínteses e análises, foram adquiridos de fontes comerciais e utilizados sem purificação prévia: 1,1'-[(óxido-2,1-fenileno)]bis[1,1-difenil-fosfina] (Aldrich), 1,10-fenantrolina monohidratada (Aldrich), ácido clorídrico (Vetec), ácido nítrico (Vetec), ácido sulfúrico (Vetec), brometo de potássio grau espectroscópico (Aldrich), carbonato de bário (Aldrich), celite 545 (Aldrich), cloridrato de hidroxilamina (Aldrich), cobre metálico (Aldrich), dióxido de selênio (Aldrich), hidrazina monohidrato (Acros), hidróxido de sódio (Vetec), paládio carbono 10% (Aldrich), peneira molecular 3 Å (Aldrich), sulfato de sódio anidro (Vetec), tetrafluorborato de cobre(II) (Aldrich), trifenilfosfina (PPh₃) (Aldrich), argônio 5.0, acetona PA (Vetec), acetonitrila PA (Vetec), acetonitrila grau espectroscópico (Vetec), clorofórmio deuterado (Aldrich), clorofórmio PA (Vetec), diclorometano PA (Vetec), diclorometano grau espectroscópico (Vetec), etanol absoluto (Vetec), éter etílico PA (Vetec), metanol PA (Vetec), tetrahidrofurano PA (Vetec).

Foram purificados previamente os seguintes reagentes: cloreto de tionila e trietilamina (destilado simples à pressão reduzida). O composto tetrafluorborato de tetrakisacetoneitrilacobre(I) foi sintetizado, purificado e caracterizado de acordo com os procedimentos descritos na literatura (SOLOKOV, et al., 2014).

4.2 MÉTODOS E INSTRUMENTAÇÃO

4.2.1 Espectroscopia na região do Infravermelho (IR)

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro Perkin Elmer Spectrum 100, na região de 4000 a 450 cm⁻¹ no Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia, no Departamento de Química – UFSC. As amostras sólidas foram analisadas em pastilha de KBr (grau espectroscópico).

4.2.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (NMR)

Os espectros de ¹H NMR dos ligantes foram obtidos em um espectrômetro Bruker – AC 200 MHz, na Central de Análises do

Departamento de Química – UFSC. Os deslocamentos químicos (δ) de hidrogênio foram registrados em ppm utilizando como referência interna tetrametilsilano (TMS, $\delta = 0,00$ ppm), e empregando solventes deuterados.

4.2.3 Análise Elementar de C, H e N

As medidas para a determinação dos percentuais de carbono, hidrogênio e nitrogênio para os complexos sintetizados foram realizadas em um analisador elementar de C, H, N, S e O CE Instruments EA 1110 CHNS-O, na Central de Análises do Departamento de Química – UFSC. As amostras foram deixadas na estufa por pelo menos 24 horas antes de serem analisadas.

4.2.4 Difractometria de raios-X

A análise por difratometria de raios-X foi realizada na Central de Análises do Departamento de Química – UFSC. Os dados foram coletados em um difratômetro Bruker APEX II DUO usando radiação gerada por um tubo de molibdênio ($\text{MoK}\alpha$ $\lambda = 0,71073$ Å) e monocromador de grafite. Durante a análise a amostra foi mantida à temperatura de 200K. A estrutura cristalina foi resolvida através dos métodos diretos e refinada pelo método dos mínimos quadrados com matriz completa, utilizando-se os programas SIR97 e SHELXL-97 respectivamente (SHELDRICK, et al., 1997; ALTOMARE, et al., 1999). As representações gráficas das estruturas moleculares foram geradas utilizando o programa PLATON (SPEK, et al., 2009).

4.2.5 Espectrometria de Massa

As análises de espectrometria de massa com ionização via eletrospray (ESI-MS) dos complexos foram executadas em um equipamento Amazon - Ion Trap ESI-MS do Centro de Biologia Molecular (CEBIME) – UFSC. As análises foram realizadas em soluções com solventes de grau espectroscópico, com concentração em torno de 500 nmol L^{-1} e vazão de $180 \mu\text{L min}^{-1}$.

4.2.6 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi realizada com aproximadamente 2 mg de amostra num cadinho de platina, com um fluxo de nitrogênio de 100 mL min⁻¹. Uma rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, num intervalo de temperatura de 30-900 °C, foi utilizada. O equipamento utilizado é da marca Shimadzu, modelo TGA-50 do Laboratório de Optoeletrônica Orgânica e Sistemas Anisotrópicos (LOOSA) - UFSC.

4.2.7 Medidas Eletroquímicas

O comportamento redox dos complexos foi investigado por voltametria cíclica em um potenciostato-galvanostato BAS (Bioanalytical Systems, Inc.) modelo Epsilon, no Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia, Departamento de Química – UFSC. Nos experimentos foram utilizadas soluções dos complexos em solvente orgânico, sob atmosfera de argônio e com tetrafluorborato de tetrabutilamônio (0,1 mol L⁻¹) como eletrólito suporte. Sendo a cela eletroquímica composta por três eletrodos: trabalho – carbono vítreo; auxiliar – fio de platina; referência – fio de platina. Para correção do eletrodo de referência será utilizado o ferroceno como padrão interno (GAGNÉ, 1980).

A reversibilidade dos processos eletroquímicos foi analisada considerando os seguintes pontos:

Processos reversíveis:

- O módulo da diferença entre os potenciais de pico catódico e anódico ($\Delta E_p = |E_{pc} - E_{pa}|$) deve ser de 58 mV para processos reversíveis que transferem apenas 1 e⁻.
- A razão i_{pc} e i_{pa} deve ser aproximadamente igual a 1, sendo i_{pc} a corrente máxima catódica e i_{pa} a corrente máxima anódica.

Processos irreversíveis:

- Ao efetuar varreduras em diferentes velocidades os potenciais deslocam-se sempre para sentidos anódicos (E_{pa}) ou catódicos (E_{pc}) não se observando, geralmente, o pico de retorno.

4.2.8 Espectroscopia Eletrônica (UV-Vis)

Os espectros eletrônicos nas regiões do ultravioleta, visível e infravermelho próximo foram obtidos para todos os complexos em um espectrofotômetro Perkin-Elmer modelo Lambda-750, no Laboratório de

Bioinorgânica e Cristalografia, no Departamento de Química – UFSC. As análises foram realizadas utilizando soluções de concentração $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ em CH₂Cl₂ de grau espectroscópico e cubetas de quartzo com capacidade para 1,0 mL e 1,00 cm de caminho óptico, à 25 ± 1 °C.

4.2.9 Espectroscopia de Fotoluminescência

Os espectros de emissão foram obtidos em solução em um espectrofotômetro de fluorescência Varian Cary Eclipse, no Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia, no Departamento de Química – UFSC. As análises foram realizadas empregando soluções de concentração $2,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ em CH₂Cl₂ de grau espectroscópico e cubetas de quartzo com capacidade para 3,0 mL e 1,00 cm de caminho óptico, à 25 ± 1 °C.

4.2.10 Rendimento quântico

O rendimento quântico absoluto (Φ) foi medido em solução a partir de uma concentração entre 0,05 e 0,1 (regime óptico diluído) e em filmes depositados sobre o quartzo em matriz de PMMA num Sistema Absoluto de Medição de Rendimento Quântico modelo c9920-02G, da marca Hamamatsu Photonics do Laboratório de Optoeletrônica Orgânica e Sistemas Anisotrópicos (LOOSA) - UFSC.

4.2.11 Tempo de vida no estado excitado

As medidas de tempo de vida foram realizadas pelo Prof. Thiago Cazati do Departamento de Física – UFOP. As curvas de decaimento de fotoluminescência resolvidas no tempo foram registradas usando a técnica de contagem de fótons individuais correlacionados com o tempo, em um FluoTime 200 (PicoQuant). A excitação foi fornecida usando um laser de diodo pulsado de 401 nm com taxas de repetição variando de 5,0 a 20 MHz. A fotoluminescência foi coletada perpendicular à excitação e passou por um polarizador ajustado no ângulo mágico. O sistema de detecção consistiu em um monocromador e um fotomultiplicador de bases multicanais (Hamamatsu R3809U-50). Os tempos de vida foram obtidos através do encaixe da fluorescência para uma convolução da função de resposta do instrumento e uma soma de exponenciais usando o software FluoFit®. As parcelas de resíduos ponderados e o qui-quadrado

reduzido (χ_2) foram usados para determinar com precisão a qualidade dos acessórios durante o procedimento de análise.

4.2.12 Cálculos

Todos os cálculos descritos a seguir foram realizados pelo programa gratuito ORCA (versão 4.0.1) empregando-se a teoria do funcional de densidade (DFT) (NEESE, 2012). O funcional de correlação e troca escolhido foi PBE0 revisado por ZHANG e YANG (ZHANG, Y. et al., 1998). De diversos conjuntos de métodos testados (B3LYP, PBE, PW6B95, M06L), o descrito acima acabou se revelando o mais exato. As otimizações da geometria para os complexos de Cu(I) ($t_{2g}^6e_g^4$) foram realizadas utilizando conjunto de funções de base gaussianas def2-SVP para os átomos leves, def2-TZVP para o centro metálico de Cu(I) e def2-TZVP(-F) os átomos de fósforo e nitrogênios coordenados, todas desenvolvidas por Ahlrichs (AHLRICH, et al., 1992 e 2005). A correção de dispersão D3 desenvolvida por Grimme foi empregada em conjunto com o esquema de amortecimento BJ (GRIMME, et al., 2010 e 2011). A estrutura resolvida por difratometria de raios-X foi utilizada como chute inicial e os critérios de convergência do SCF e da geometria tidos como “Very tight”. Todas as geometrias foram confirmadas como sendo mínimo local pela ausência de valores imaginários na matriz Hessiana em cálculos de frequências harmônicas.

A teoria do funcional de densidade dependente do tempo (TDDFT) foi empregada utilizando a geometria de equilíbrio (S_0) incluindo as 70 excitações singleto-singleto de menor energia. O mesmo protocolo de cálculo acima citado foi utilizado, diferindo apenas no conjunto de base que neste caso foram utilizadas as funções de base ZORA-def2-TVZP para o átomo de Cu(I) e ZORA-def2-SVP para os demais átomos, para correções de efeitos relativísticos do tipo ZORA (PANTAZIS, et al., 2008). Para incluir os efeitos do solvente, todos os cálculos utilizaram a abordagem “conductor-like polarizable continuum model” (CPCM) (MARENICH, et al., 2009). Nesta abordagem, o solvente que no caso era diclorometano, é representado por um dielétrico polarizável contínuo. Finalmente, os elementos de matriz do SOC entre os primeiros 20 estados singleto-triplete foram obtidos utilizando o modelo SOC-TDDFT recém desenvolvido e implementado no ORCA pelo Prof. Bernardo de Souza, mas ainda não publicado e disponível para utilização pelo público geral. A construção de modelos moleculares e visualização dos mesmos se deu no software Chemcraft (ANDRIENKO, 2018) (versão 1.8, build 489).

4.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os ligantes TDZP e PhenSe utilizados foram sintetizados e purificados de acordo com rotas sintéticas previamente descritas e caracterizados por infravermelho e ^1H NMR. O ligante 1,10-fenantrolina foi obtido de fontes comerciais e utilizado diretamente sem purificação. Os complexos **C1**, **C2**, **C3**, **C4**, **C5** e **C6** foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho, UV-Vis e luminescência e espectrometria de massas. Ainda, de todos os complexos foram obtidos cristais adequados e as suas estruturas foram resolvidas por cristalografia de Raios-X.

4.3.1 Síntese dos ligantes

Os ligantes finais TDZP e PhenSe derivados da 1,10-fenantrolina, foram sintetizados, purificados e caracterizados de acordo com metodologia proposta por BRAGA et al. (2015). A sequência de etapas que foi seguida é apresentada no esquema da Figura 6. A primeira etapa consiste de uma oxidação da 1,10-fenantrolina, **1**, utilizando uma mistura de ácidos nítrico e sulfúrico, com brometo de potássio para a obtenção da 1,10-fenantrolina-5,6-diona, **2**. Na segunda etapa, foi realizada a conversão da dicetona em sua dioxima correspondente utilizando cloridrato de hidroxilamina e carbonato de bário obtendo a 1,10-fenantrolina-5,6-dioxima, **3**. Na quarta etapa a hidrogenação catalítica da dioxima empregando Pd/C com catalisador e hidrazina como fonte de H_2 , tendo como produto a 1,10-fenantrolina-5,6-diamina, **4**. O TDZP (**5**) e PhenSe (**6**) foram sintetizados pela ciclização utilizando um derivado do calcogênio de interesse. Os espectros de IR e ^1H NMR obtidos para os ligantes TDZP e PhenSe estão apresentados nas Figuras 11 - 14.

Figura 11 - Esquema da síntese dos ligantes TDPZ e PhenSe a partir da 1,10-fenantrolina.

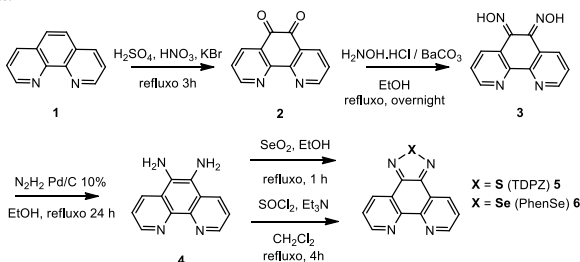
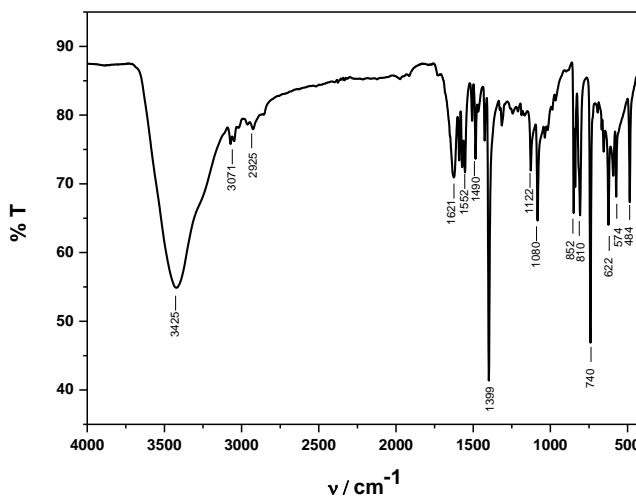
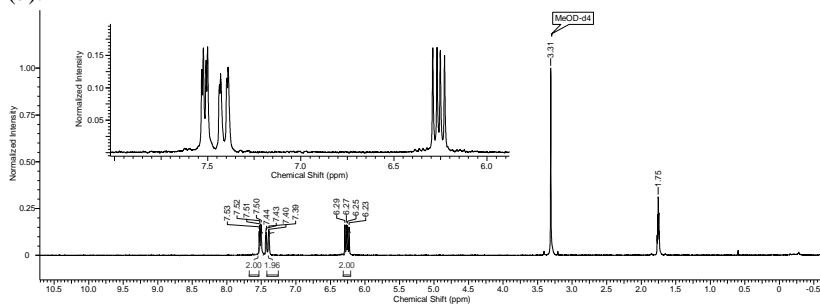


Figura 12 - Espectro na região do IR em pastilha de KBr do composto TDZP (5).



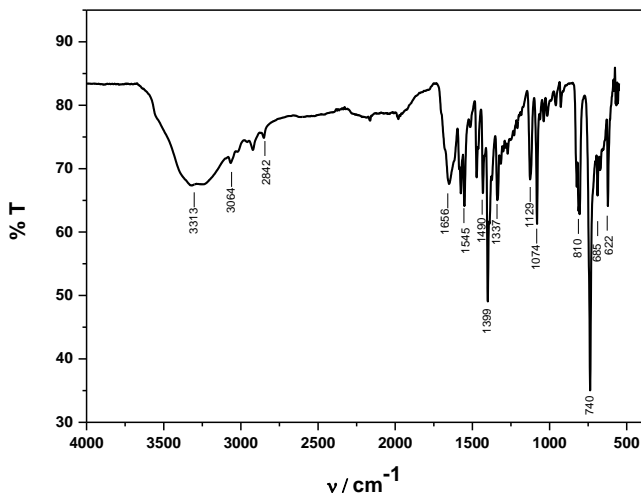
IV (KBr), em cm^{-1} : ν (O-H) 3425, ν (C-H_{ar}) 3071 – 2925, ν (C=N e C=C) 1621 – 1399; δ (C-H_{ar}) 852 - 484.

Figura 13 - Espectro de ^1H NMR em 200 MHz e CD_3OD do composto TDZP (5).



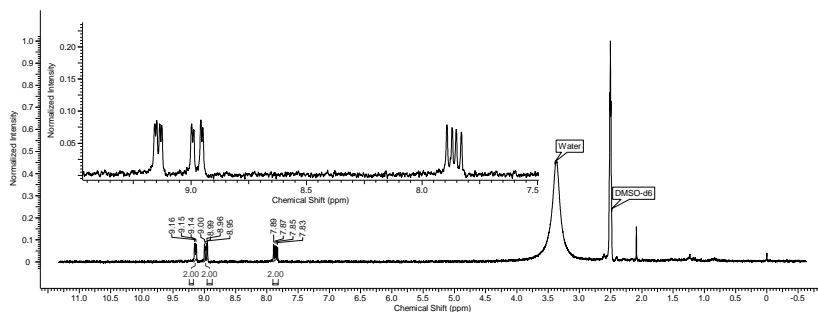
^1H NMR (200 MHz, CD_3OD) δ , em ppm: 7,52 (dd, $J = 4$ e 2 Hz, 2H); 7,42 (dd, $J = 8,0$ e 2 Hz, 2H); 6,26 (dd, $J = 8,0$ e 4 Hz, 2H).

Figura 14 - Espectro na região do IR em pastilha de KBr do composto PhenSe (6).



IV (KBr), em cm^{-1} : ν (O-H) 3313, ν (C-H_{ar}) 3064 – 2842, ν (C=N e C=C) 1656 – 1397; δ (C-H_{ar}) 810 - 622.

Figura 15 - Espectro de ^1H NMR em 200 MHz e DMSO-d₆ do composto PhenSe (6).

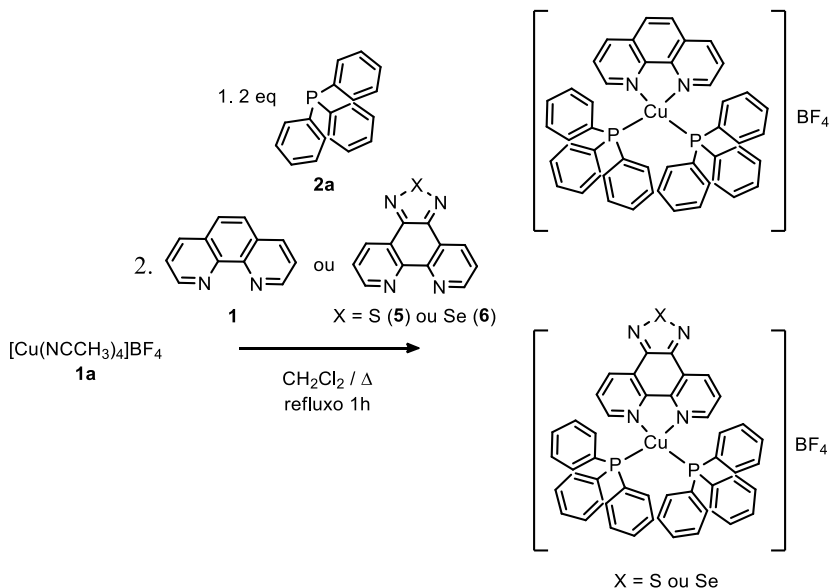


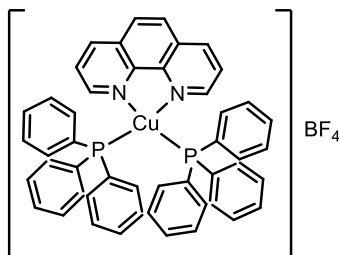
^1H NMR (200 MHz, DMSO-d₆) δ , em ppm: 8,27 (dd, $J = 4$ e 2 Hz, 2H); 8,10 (dd, $J = 8,0$ e 2 Hz, 2H); 6,99 (dd, $J = 8,0$ e 4 Hz, 2H).

4.3.1 Síntese dos complexos de Cu(I)

Os complexos de Cu(I) foram preparados de acordo com o procedimento proposto por ZHANG, K. et al. (2014). Em um balão de 125 mL sob atmosfera inerte, dissolveu-se em 20 mL de diclorometano 63 mg (0,2 mmol) do tetrafluorborato de tetrakisacetoneitrilacobre(I) (**1a**) e 105 mg (0,4 mmol) de PPh₃ (**2a**). A mistura resultante foi refluxada por 30 min. Após este período, 40 mg (0,2 mmol) de 1,10-fenantrolina (**1**) foi adicionada e a mistura refluxada por mais meia hora (ZHANG, K. et al., 2014). A solução resultante foi concentrada a vácuo e o produto recristalizado em uma mistura de tetrahidrofurano e diclorometano 80:20. Para os outros complexos na etapa de síntese se alterou o ligante fenantrolina pelo TDZP (**5**) e PhenSe (**6**) ou o ligante PPh₃ pelo POP.

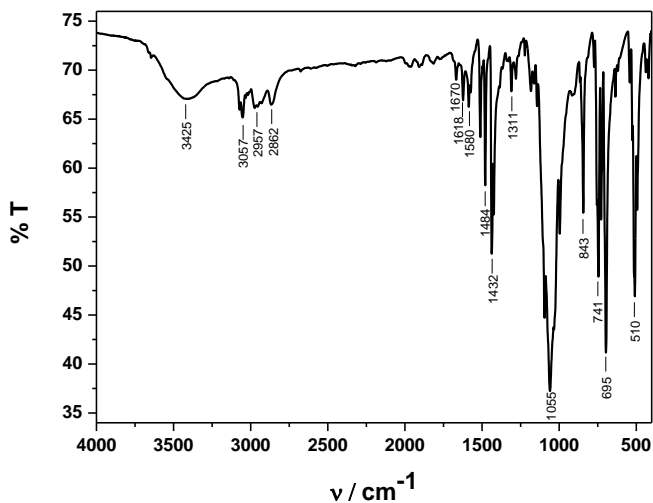
Figura 16 - Esquema da síntese dos complexos de cobre(I) com os ligantes fenantrolina e fosfina.

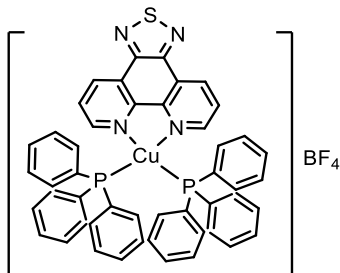




Sólido amarelo. Rendimento: 61 %. $\lambda_{\text{máx}}$ em CH_2Cl_2 / nm (ϵ / $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$): 352 (2.772) 257 (25.024). IV (KBr), em cm^{-1} : ν (C-H_{ar}) 3057 – 2862, ν (C=N e C=C) 1670 – 1432; ν (B-F) 1055; δ (C-H_{ar}) 843 - 510. ESI-MS: calculado para $[\text{C}_{48}\text{H}_{38}\text{CuN}_2\text{P}_2]^+$ 767,18, encontrado 767,00. Análise elemental (%) calculado para $\text{C}_{48}\text{H}_{38}\text{BCuF}_4\text{N}_2\text{P}_2$: C 67,13; H 4,80; N 3,28; Encontrado: C 67,42; H 4,48; N 3,28.

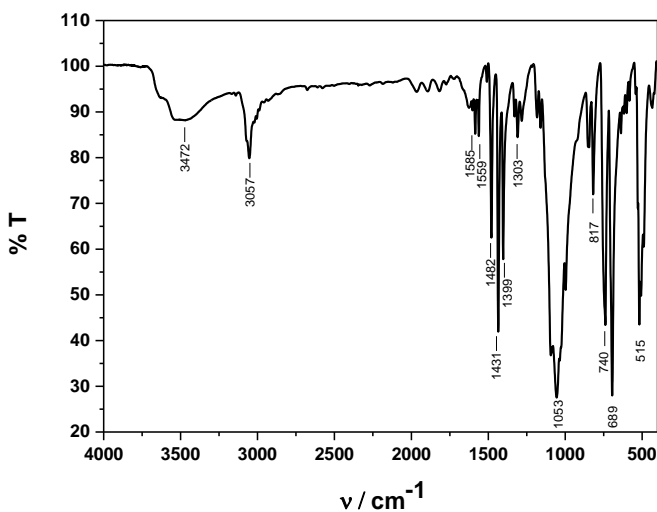
Figura 17 - Espectro na região do IR em pastilha de KBr do composto **C1**.

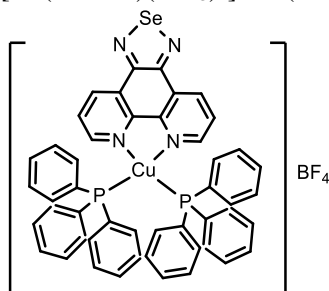




Sólido laranja. Rendimento: 90 %. $\lambda_{\text{máx}}$ em CH_2Cl_2 / nm (ϵ / $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$): 370 (1.808) 286, 260 (39.823). IV (KBr), em cm^{-1} : ν (C-H_{ar}) 3057, ν (C=N e C=C) 1585 – 1399; ν (B-F) 1053; δ (C-H_{ar}) 817 - 515. ESI-MS: calculado para $[\text{C}_{48}\text{H}_{36}\text{CuN}_4\text{P}_2\text{S}]^+$ 825,14, encontrado 825,00. Análise elementar (%) calculado para $\text{C}_{54}\text{H}_{48}\text{BCuF}_4\text{N}_4\text{O}_{1,5}\text{P}_2\text{S}$: C 63,35; H 4,51; N 5,12; Encontrado: C 63,50; H 4,74; N 5,49.

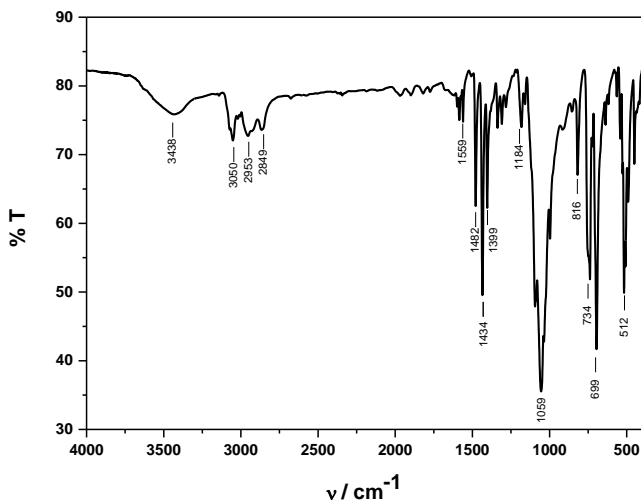
Figura 18 - Espectro na região do IR em pastilha de KBr do composto **C2**.

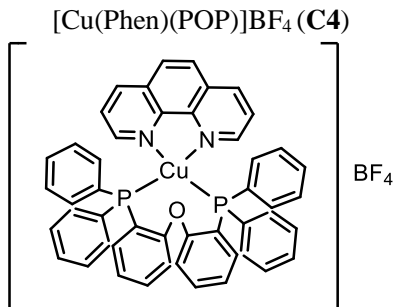




Sólido laranja. Rendimento: 87 %. $\lambda_{\text{máx}}$ em CH_2Cl_2 / nm (ϵ / $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$): 386, 340 (20.877), 265 (57.389). IV (KBr), em cm^{-1} : ν (C-H_{ar}) 3050 – 2849, ν (C=N e C=C) 1599 – 1399; ν (B-F) 1059; δ (C-H_{ar}) 816 - 512. ESI-MS: calculado para $[\text{C}_{48}\text{H}_{36}\text{CuN}_4\text{P}_2\text{S}]^+$ 873,09, encontrado 872,93. Análise elementar (%) calculado para $\text{C}_{56}\text{H}_{52}\text{BCuF}_4\text{N}_4\text{O}_2\text{P}_2\text{Se}$: C 60,51; H 4,66; N 4,75; Encontrado: C 60,91; H 4,75; N 5,07.

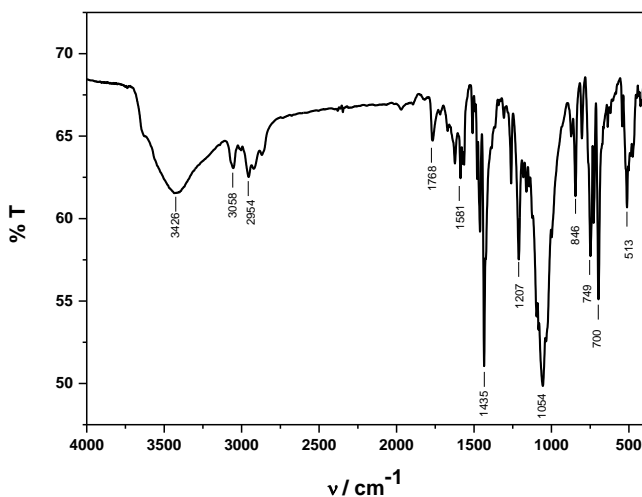
Figura 19 - Espectro na região do IR em pastilha de KBr do composto **C3**.

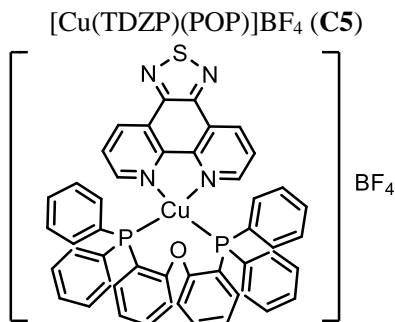




Sólido amarelo. Rendimento: 90 %. $\lambda_{\text{máx}}$ em CH_2Cl_2 / nm (ϵ / $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$): 391 (2.840) 268 (38.620). IV (KBr), em cm^{-1} : ν (C-H_{ar}) 3058 – 2954, ν (C=N e C=C) 1768 – 1435; ν (C-O) 1207; ν (B-F) 1054; δ (C-H_{ar}) 846 - 513. ESI-MS: calculado para $[\text{C}_{48}\text{H}_{36}\text{CuN}_2\text{OP}_2]^+$ 781,14, encontrado 781,14. Análise elementar (%) calculado para $\text{C}_{52.5}\text{H}_{45}\text{BClCuF}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2$: C 64,52; H 4,77; N 2,95; Encontrado: C 64,76; H 4,64; N 2,89.

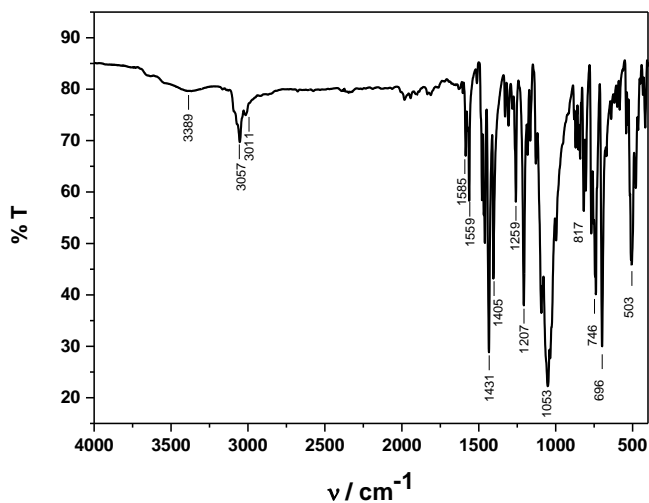
Figura 20 - Espectro na região do IR em pastilha de KBr do composto **C4**.

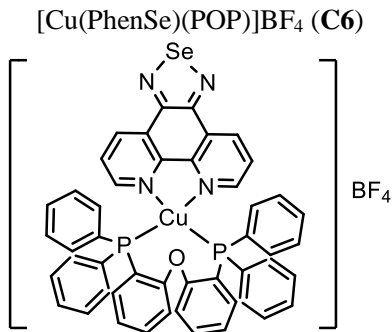




Sólido laranja. Rendimento: 93 %. $\lambda_{\text{máx}}$ em CH_2Cl_2 / nm (ϵ / $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$): 404 (3.881), 291 (33.653), 259 (59.894). IV (KBr), em cm^{-1} : ν (C-H_{ar}) 3050, ν (C=N e C=C) 1566 – 1405; ν (C-O) 1212; ν (B-F) 1053; δ (C-H_{ar}) 816 - 497. ESI-MS: calculado para $[\text{C}_{48}\text{H}_{34}\text{CuN}_4\text{OP}_2\text{S}]^+$ 839,12, encontrado 839,11. Análise elementar (%) calculado para $\text{C}_{56}\text{H}_{50}\text{BCuF}_4\text{N}_4\text{O}_3\text{P}_2\text{S}$: C 62,84; H 4,58; N 5,18; Encontrado: C 62,78; H 4,70; N 5,23.

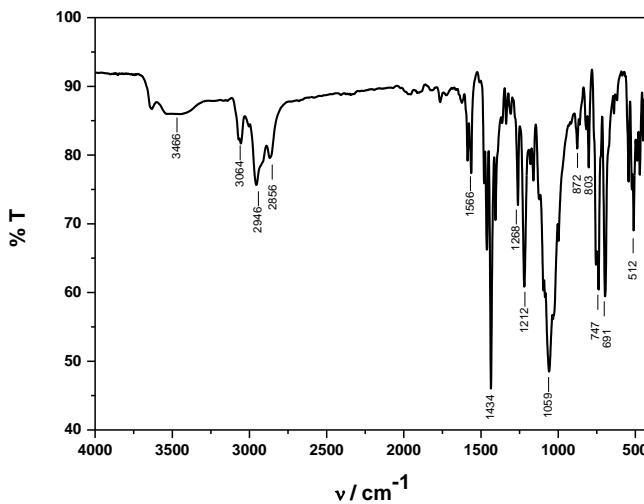
Figura 21 - Espectro na região do IR em pastilha de KBr do composto C5.





Sólido laranja. Rendimento: 94 %. $\lambda_{\text{máx}}$ em CH₂Cl₂ / nm (ϵ / L mol⁻¹ cm⁻¹): 396 (4.252), 341(16.354), 264 (46.566). IV (KBr), em cm⁻¹: ν (C-H_{ar}) 3064 – 2856, ν (C=N e C=C) 1566 – 1434; ν (C-O) 1212; ν (B-F) 1059; δ (C-H_{ar}) 872 - 512. ESI-MS: calculado para [C₄₈H₃₄CuN₄OP₂Se]⁺ 887,06, encontrado 887,00. Análise elemental (%) calculado para C₅₆H₅₀BCuF₄N₄O₃P₂Se: C 60,34; H 4,23; N 4,87; Encontrado: C 60,15; H 4,51; N 5,01.

Figura 22 - Espectro na região do IR em pastilha de KBr do composto **C6**.



5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nessa seção serão apresentadas as discussões relativas às sínteses dos complexos, bem como as suas caracterizações por uma grande variedade de métodos físicos e químicos tanto no estado sólido (análise elementar de CHN, difratometria de raios-X e medidas espectroscópicas), quanto em solução (eletroquímica e espectroscopia eletrônica). Tais estudos visam elucidar a composição química, arranjo estrutural e propriedades fotofísicas destas moléculas de modo que o conhecimento destas propriedades é fundamental para a aplicação em dispositivos eletrônicos.

5.1 SÍNTESE DOS COMPLEXOS DE Cu(I)

A síntese dos complexos de Cu(I) foi realizada pela solubilização do ligante fosfina em CH_2Cl_2 , dois equivalente da PPh_3 ou um equivalente do POP, seguida da adição do sal de Cu(I), sob atmosfera inerte. A base macia neste caso é adicionada primeiro de modo a estabilizar o cobre com baixo estado de oxidação, um ácido macio. A reação sob atmosfera inerte, saturada com argônio, evita a presença de oxigênio e vapor de água, oxidantes que consumiriam o Cu(I) devido ao seu baixo potencial de oxidação (SHRIVER, 1990; MIESSLER, 2014).

Após meia hora se adiciona o ligante fenantrolina pouco a pouco. A fenantrolina, um ligante quelante, completa os sítios de coordenação do Cu(I) (SAFIN, et al., 2015). O complexo se forma com uma geometria tetraédrica distorcida, já que ligantes de caráter π -aceptores como a fenantrolina e as fosfinas favorecem a mesma devido as interações π -backbonding com os orbitais d , fora dos eixos, do centro metálico (HOUSECROFT, 2011; MIESSLER, 2014).

A solução resultante do composto de coordenação foi então concentrada a vácuo, formando um pó, que após recristalização em tetrahidrofurano e diclorometano (80:20 v/v) resultou na formação de monocristais que foram coletados e utilizados para as análises a seguir.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS DE Cu(I)

5.2.1 Espectroscopia na região do IR

A espectroscopia na região do IR é geralmente utilizada como uma análise preliminar e se mostrou muito útil na caracterização dos complexos estudados. Eles apresentaram um espectro vibracional típico, com vibrações correspondentes a cada ligante coordenado e ao contra íon (Figuras 17 - 22). Na Tabela 2 estão relacionadas às principais bandas e atribuições (SILVERSTEIN, 1994; NAKAMOTO, 1978) para os complexos.

Tabela 2 - Principais bandas (cm^{-1}) e atribuições dos espectros na região do infravermelho para os complexos.

	C1	C2	C3	C4	C5	C6
$\nu(\text{C-H}_{\text{ar}})$	3057 – 2862	3057	3050 – 2849	3058 – 2954	3050	3064 – 2856
$\nu(\text{C=N e C=C})$	1670 – 1432	1585 – 1399	1599 – 1399	1768 – 1435	1566 – 1405	1566 – 1434
$\nu(\text{C-O})$	-	-	-	1207	1212	1212
$\nu(\text{B-F})$	1055	1053	1059	1054	1053	1059
$\delta(\text{C-H}_{\text{ar}})$	843 - 510	817 - 515	816 - 512	846 – 513	816 – 497	872 – 512

Para todos os complexos analisados foram observadas bandas na região de $1600 - 1400 \text{ cm}^{-1}$ associadas as vibrações C=C e C=N do ligante fenantrolina e do ligante fosfina coordenados. Também em relação aos ligantes bandas típicas podem ser atribuídas aos estiramentos e as deformações angulares das ligações C-H_{ar} . O aparecimento de uma banda em aproximadamente 1200 cm^{-1} para os complexos C4 à C6 é a principal diferença nos espectros dos complexos com o ligante POP, em relação aos complexos com a PPh_3 , sendo esta banda associada a vibração da ligação C-O , do ligante POP. Outro importante indício para a formação do complexo é a presença de uma banda intensa em 1050 cm^{-1} , típica de vibração B-F do contra íon tetrafluorborato.

5.2.2 Análise elementar de C, H e N

Os complexos sintetizados foram caracterizados por análise elementar de CHN, como forma de se obter informações relativas a massa molar dos mesmos, que apresentaram resultados concordantes com as fórmulas moleculares propostas.

A Tabela 3 apresenta a fórmula molecular, massa molar e as porcentagens de C, H e N (calculada/encontrada) para os complexos sintetizados.

As fórmulas propostas para alguns compostos consideram moléculas de solvente, clorofórmio e tetrahidrofurano, os quais foram utilizados na cristalização dos compostos. As fórmulas encontradas pela difração de raios-X de monocristal concordam com a presença destas moléculas de solvente na cela unitária. Entretanto, pequenos desvios são observados. Tal fato pode ter ocorrido possivelmente devido à umidade (água) ou moléculas de solvente adsorvidas na amostra.

Tabela 3 - Porcentagens de C, H e N para os complexos sintetizados via análise elementar (calculada/encontrada).

Complexo	Fórmula Molecular	Massa Molar (g mol ⁻¹)	% C	% H	% N
C1	C ₄₈ H ₃₈ BCuF ₄ N ₂ P ₂	855,13	67,13/67,42	4,8/4,48	3,22/3,28
C2	C ₅₄ H ₄₈ BCuF ₄ N ₄ O _{1,5} P ₂ S	1021,35	63,35/63,5	4,51/4,74	5,12/5,49
C3	C ₅₆ H ₅₂ BCuF ₄ N ₄ O ₂ P ₂ Se	1104,30	60,51/60,91	4,66/4,75	4,75/5,07
C4	C _{52,5} H ₄₅ BClCuF ₄ N ₂ O ₂ P ₂	983,68	64,52/64,76	4,77/4,64	2,95/2,89
C5	C ₅₆ H ₅₀ BCuF ₄ N ₄ O ₃ P ₂ S	1071,38	62,84/62,78	4,58/4,70	5,18/5,23
C6	C ₅₆ H ₅₀ BCuF ₄ N ₄ O ₃ P ₂ Se	1118,28	60,34/60,15	4,23/4,51	4,87/5,01
Composições químicas propostas					
C1	[Cu(Phen)(PPh ₃) ₂]BF ₄				
C2	[Cu(PhenS)(PPh ₃) ₂]BF ₄ . 1,5 THF				
C3	[Cu(PhenSe)(PPh ₃) ₂]BF ₄ . 2 THF				
C4	[Cu(Phen)(POP)]BF ₄ . 1 THF, 0,5 CH ₂ Cl ₂				
C5	[Cu(PhenS)(POP)]BF ₄ . 2 THF				
C6	[Cu(PhenSe)(POP)]BF ₄ . 2 THF				

5.2.3 Difractometria de raios-X

De todos os complexos estudados neste trabalho foram obtidos monocristais e estes analisados por difratometria de raios-X, técnica a qual auxiliou na confirmação das estruturas propostas.

As estruturas cristalinas obtidas consistem de um cátion complexo com um ânion tetrafluorborato atuando como contra íon e moléculas de solvente. As distâncias e ângulos de ligação selecionados para os complexos estão na Tabela 4 e os dados cristalográficos do refinamento das estruturas dos complexos nas Tabelas 16 à 19 do Apêndice I.

Os complexos **C2** e **C3** cristalizam na forma de monocristais alaranjados pertencentes ao sistema triclinico e grupo espacial P2/c

(Figura 23 e 24). A análise por difração de raios-X revelou que para estes o íon Cu(I) se encontra tetracoordenado aos átomos N1, N10, P1 e P2 dos ligantes em uma geometria tetraédrica distorcida. Esta distorção pode ser mensurada através do ângulo diedro entre os planos formados pelas ligações N1-Cu-N10 e P1-Cu-P2 de 76,6 ° para **C2** e de 73,0 ° para **C3**, que para um tetraedro perfeito é de 90 °.

Tabela 4 - Comprimentos de ligação e ângulos de ligação selecionados para os complexos.

	C1 ^a	C2	C3	C4 ^b	C5	C6
Cu-N10	2,080	2.078(4)	2.0878(1)	2,071	2,0716(13)	2,070(3)
Cu-N1	2,070	2.079(5)	2.0829(1)	2,063	2,0586(12)	2,040(3)
Cu-P1	2,271	2.2746(17)	2.2586(1)	2,261	2,2238(4)	2,2567(8)
Cu-P2	2,245	2.2629(14)	2.2660(1)	2,231	2,2546(4)	2,2197(8)
Cu...O	-	-	-	3,205	3,039	3,105
Cu-N10	80,90	79.70(18)	80.00(1)	80,83	80,75(5)	81,11(10)
Cu-N1	115,44	115.75(6)	116.15(1)	110,81	112,573(15)	117,47(3)
Cu-P1	118,69	111.09(13)	117.88(1)	108,12	119,99(4)	107,31(8)
Cu-P2	103,60	113.79(14)	110.93(1)	109,08	117,85(4)	104,20(8)

^a Valores adaptados de KIRCHHOFF, J. et al., 1985.

^b Valores adaptados de ZHANG, K. et al., 2014.

Já os complexos **C5** e **C6** cristalizam na forma de monocristais alaranjados pertencentes ao sistema triclinico e grupo espacial P-1 (Figura 25 e 26). A perda do eixo de rotação C_2 na cela unitária quando comparado aos complexos **C2** e **C3**, se deve a presença da função éter presente no ligante POP. Todavia, para estes o íon Cu(I) também se encontra em uma geometria tetraédrica distorcida com ângulos diedro de 78,3 ° para **C5** e de 70,5 ° para **C6**.

Esse maior desvio da estrutura tetraédrica para o complexo **C6** pode ser explicado pelas interações intramoleculares do tipo π -stacking entre os anéis do ligante POP e dos anéis fenantrolinicos. Quando comparado para os dois complexos a distância entre os centroides e o ângulo de cooplanaridade dos anéis N10 - C6 e C71 - C75, pode-se observar que a troca do ligante TDZP por PhenSe reduziu a distância de 4,323 Å para 4,308 Å e o ângulo de 36,80 ° para 28,76 °. Isto se deve a natureza deste tipo de interação, a qual depende do momento de quadrupolo e da polarizabilidade dos anéis interagentes.

Para ambos complexos os valores médios das ligações Cu-N, próximo à 2,07 Å e Cu-P, próximo à 2,25 Å, são condizentes com os valores da literatura para complexos com derivados de fenantrolina e o fosfinas (KIRCHHOFF, J. et al., 1985; ZHANG, Q. et al 2012; ZHANG, L. et al., 2012; ZHANG, K. et al., 2014; SUN, et al., 2016).

Figura 23 - Representação ORTEP da estrutura molecular do cátion complexo [Cu(TDZP)(PPh₃)₂]⁺, com o esquema de numeração parcial dos átomos. Os elipsoides são mostrados com 40% de probabilidade.

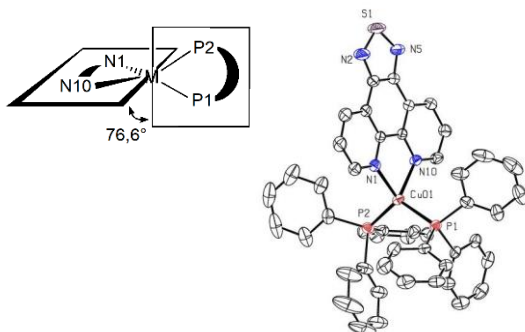
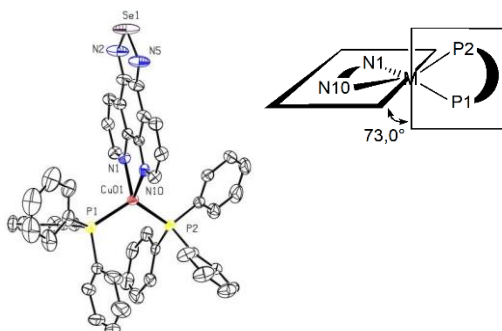


Figura 24 - Representação ORTEP da estrutura molecular do cátion complexo [Cu(PhenSe)(PPh₃)₂]⁺, com o esquema de numeração parcial dos átomos. Os elipsoides são mostrados com 40% de probabilidade.



Ainda para os complexos **C4**, **C5** e **C6** duas outras interações intermoleculares podem ser verificadas. Nestes complexos o átomo de oxigênio do POP se localiza a uma distância de aproximadamente 3 Å do centro de Cu(I) e em oposição aos átomos de N coordenados. Isto indica uma fraca interação entre o átomo de oxigênio e o centro de Cu(I). Além dessa interação, no ligante POP pode ser observado outra interação do

tipo π -stacking, onde a menor distância entre os centroides e maior coplanaridade foi observada para o **C6**, de 3,730 Å e 9,52 ° respectivamente.

Estas interações secundárias já foram reportadas em outros complexos similares na literatura (ZHANG, Q. et al 2012; ZHANG, L. et al., 2012; ZHANG, K. et al., 2014; SUN, et al., 2016; DING, et al., 2016), e a sua presença pode efetivamente minimizar as perdas de energia resultantes das mudanças de geometria no estado excitado. Isto se reflete nas propriedades fotofísicas e também na estabilidade, o que será discutido em sequência.

Figura 25 - Representação ORTEP da estrutura molecular do cátion complexo [Cu(TDZP)(POP)]⁺, com o esquema de numeração parcial dos átomos. Os elipsoides são mostrados com 40% de probabilidade.

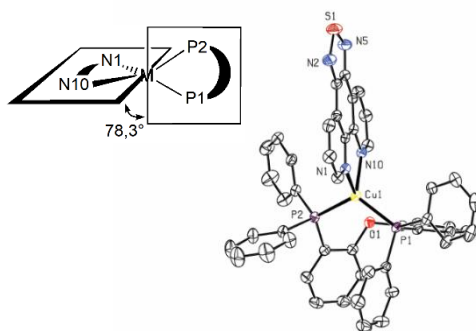
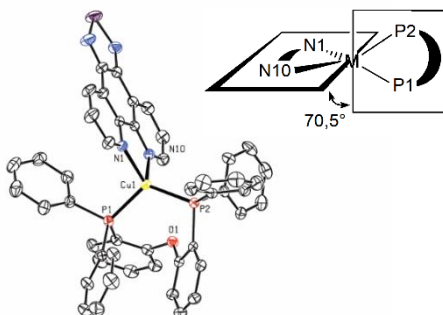


Figura 26 - Representação ORTEP da estrutura molecular do cátion complexo [Cu(PhenSe)(POP)]⁺, com o esquema de numeração parcial dos átomos. Os elipsoides são mostrados com 40% de probabilidade.



5.2.4 Espectrometria de massas

A espectrometria de massas com ionização por eletrospray se apresenta como uma técnica de análise aplicada com sucesso na caracterização dos complexos em solução, ao produzir íons em fase gasosa diretamente da solução contendo o composto a ser analisado, ela permite obter informações qualitativas acerca das espécies carregadas existentes em solução.

Os complexos foram estudados em solução de acetonitrila pura (grau MS) a 500 nmol L^{-1} . Observou-se um conjunto de sinais referentes ao cátion monovalente contendo cobre em sua composição, de acordo com a distribuição isotópica deste elemento. Os resultados obtidos nos espectros de massas para os complexos **C1** à **C6** estão resumidos na Tabela 5. Os espectros de massas e as simulações de distribuição isotópica estão contidos nas Figuras 44 à 55 do Apêndice.

Tabela 5 - Espécies referentes ao íon molecular dos complexos e relação m/z calculada e experimental.

Cátion complexo	m/z	m/z calculado	Abundância relativa
[Cu(Phen)(PPh ₃)] ⁺	505,04	505,08	100
[Cu(Phen)(PPh ₃) ₂] ⁺	767,00	767,18	24,82
[Cu(PhenS)(PPh ₃)] ⁺	563,04	563,05	100
[Cu(PhenS)(PPh ₃) ₂] ⁺	825,00	825,14	33,30
[Cu(PPh ₃) ₂] ⁺	587,07	587,11	100
[Cu(PhenSe)(PPh ₃) ₂] ⁺	872,93	873,09	15,60
[Cu(Phen)(POP)] ⁺	781,14	781,14	100
[Cu(POP)] ⁺	601,07	601,09	41,52
[CuPhenS(POP)] ⁺	839,11	839,12	100
[Cu(POP)] ⁺	601,07	601,09	48,51
[CuPhenSe(POP)] ⁺	887,00	887,06	100
[Cu(POP)] ⁺	601,07	601,09	52,53

A principal característica observada nos espectros de massas dos complexos obtidos é a pequena fragmentação, a qual permite a identificação do íon molecular e as espécies mais estáveis frente aos

processos de ionização. Além disso, pela espectrometria de massa se confirmou a massa do íon de carga +1 de cada complexo, já que para espécies com carga +1, a diferença entre um pico e outro é sempre de uma unidade.

Para os complexos da série **C1** à **C3** foi observado um conjunto de picos referentes ao íon molecular em sua respectiva m/z e fragmentos decorrentes da perda ou de uma trifenilfosfina ou do ligante fenantrolina. Já para os complexos da série **C4** à **C6** nos espectros também é possível observar os picos referentes ao íon molecular, que também é o seu pico base, e apenas um outro fragmento correspondente ao íon molecular menos o ligante fenantrolina ou seus derivados.

Assim, o perfil de fragmentos obtidos na espectrometria de massas mostra uma maior estabilidade nas ligações entre o íon Cu(I) e a base mais macia, principalmente quando esta é o POP devido ao efeito quelato. Além disto, é importante ressaltar que não foram observadas espécies resultantes da recombinação dos complexos, formando espécies como por exemplo $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^+$ e/ou $[\text{Cu}(\text{POP})_2]^+$, que pode ocorrer em solvente polar. Isto é um indicativo que as mesmas não estão presentes em solução, já que estas podem agir como “supressores” nas análises de luminescência (VOLZ, et al., 2014).

5.2.5 Análise Termogravimétrica

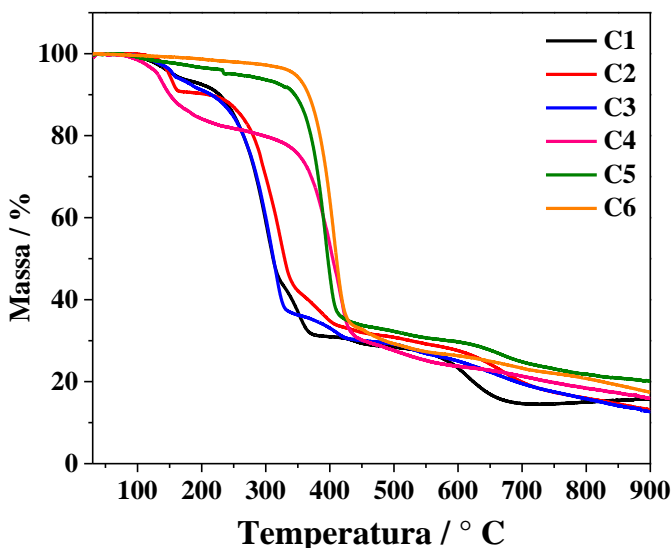
Além de informações sobre a composição, a estabilidade térmica dos complexos Cu(I) também foi investigada pela técnica de TGA. O conhecimento da temperatura de degradação dos compostos é de suma importância na montagem de dispositivos, já que permite avaliar a possibilidade de deposição via evaporação ou possíveis tratamentos térmicos. Os resultados são mostrados no termograma abaixo (Figura 31).

O termograma permite inicialmente inferir que todos os complexos são estáveis em temperatura ambiente. Os complexos **C1** à **C3** apresentam perda acentuada de massa a partir da temperatura de degradação inicial (T_{di}) próxima à 130 °C, que decorre provavelmente da degradação da porção orgânica. Em conformidade com resultados já publicados para compostos similares (HUANG, et al., 2015; LIU, et al., 2016), os complexos da série **C1** à **C3** tendem a mostrar menor T_{di} que seus similares **C4** à **C6**, devido a menor rigidez destes. Entretanto, o complexo **C4** possui uma perda de aproximadamente 20% de massa próximo a 130 °C. Essa perda de massa pode ser atribuída a decomposição do ligante fenantrolina.

Os complexos **C5** e **C6** apresentam a Tdi mais elevada, cerca 350 °C. Como observado na análise de difração de raios-X, as interações intramoleculares são mais relevantes nestes complexos, o que explica a maior temperatura de decomposição destes, principalmente do **C6**.

Ao final do processo na temperatura de decomposição final (Tdf), resta entre 10 e 20% da massa inicial sob a forma de resíduos.

Figura 27 - Termogramas para os complexos **C1**, **C2**, **C3**, **C4**, **C5** e **C6**.



5.2.6 Voltametria cíclica

O comportamento redox de todos os complexos foi avaliado através de voltametria cíclica para determinar seus parâmetros eletroquímicos e utilizá-los na determinação do HOMO e LUMO. Os potenciais redox foram referenciados em relação ao padrão interno ferroceno ($E_{1/2} = 0,46$ V no sistema utilizado) (Figuras 28 e 29) (GAGNÉ, 1980). A Tabela 6 apresenta um resumo dos potenciais obtidos para os processos de transferências de elétrons dos complexos **C1** à **C6**, presentes neste trabalho.

Para todos os complexos foi observado um processo anódico, o qual é atribuído ao processo de oxidação $\text{Cu}^{\text{I}} | \text{Cu}^{\text{II}}$. Este processo bastante

positivo é usualmente irreversível devido ao processo de dissociação do complexo em solução (KUANG, et al. 2002) e se mostra dependente da rigidez da esfera de coordenação dos complexos e da capacidade de doação de densidade eletrônica das fosfinas (SANDRONI, et al. 2013), o que pode ser observado para os complexos, onde a série **C1 - C3** possui potenciais de oxidação levemente mais positivos que seus respectivos similares da série **C4 - C6**.

Tabela 6 – Parâmetros eletroquímicos determinados utilizando voltametria cíclica para os complexos **C1** à **C6**.

Complexo	E_{red}^a / V	E_{oxi} / V	E_{HOMO}^b / V	E_{LUMO}^c / V	Bandgap / eV	Bandgap ^d / eV
C1	-	0.79	-5.59	-2.66 ^e	-	2.93
C2	-1.83	0.88	-5.68	-2.97	2.71	2.75
C3	-1.79	0.86	-5.66	-3.01	2.65	2.68
C4	-	0.75	-5.55	-2.81 ^e	-	2.74
C5	-1.81	0.83	-5.63	-2.99	2.64	2.69
C6	-1.71	0.81	-5.61	-3.09	2.52	2.62

^a Calculado a partir do potencial de meia onda de redução vs Fc/Fc⁺;

^b Calculado utilizando a equação $HOMO = -(4,8 + (E_{oxi}))$;

^c Calculado utilizando a equação $LUMO = -(4,8 - (E_{red}))$;

^d Determinados pelos espectros de absorção das soluções;

^e Calculado pela soma do nível do LUMO e da energia do bandgap óptico.

A voltametria cíclica para os complexos **C2**, **C3**, **C5** e **C6** também apresentou um processo catódico bastante negativo. Os processos reversíveis, de acordo com os critérios da Tabela 7, são atribuídos aos processos redox nos ligantes TDZP e PhenSe. Eles já foram observados no voltamograma dos ligantes isolados, $E_{1/2} = -1,82 V$ para a TDZP e $-1,74 V$ para a PhenSe (BRAGA, et al. 2013).

Tabela 7 – Critérios de reversibilidade avaliados para os complexos **C2**, **C3**, **C5** e **C6**.

Complexo	$\Delta E_p / mV$	i_{pc} / i_{pa}
C2	98	1,08
C3	96	1,32
C5	110	1,15
C6	91	1,03

Figura 28 - Voltamogramas cíclicos dos complexos **C1**, **C2** e **C3**. Condições: Eletrodo de Trabalho – Ouro; Eletrodo de Referência – Ag/Ag⁺; Eletrodo Auxiliar – Fio de Platina; em CH₂Cl₂, à 25 ± 1 ° C. O par Fc⁺/Fc foi utilizado como padrão interno.

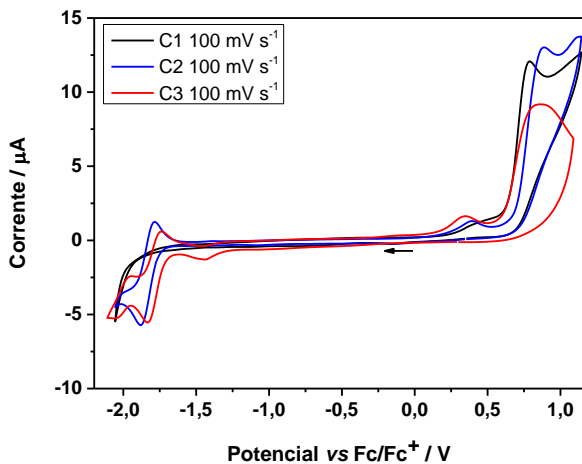
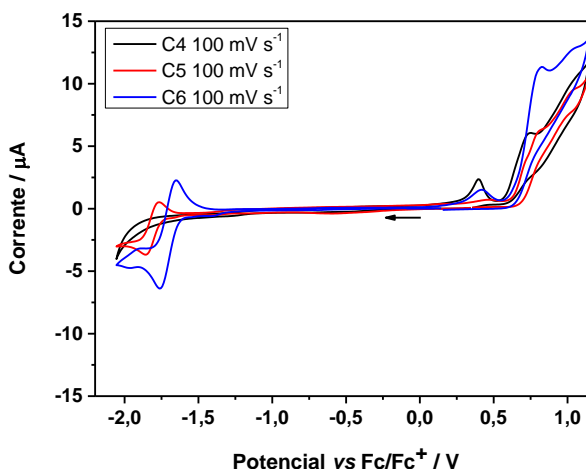


Figura 29 - Voltamogramas cíclicos dos complexos **C4**, **C5** e **C6**. Condições: Eletrodo de Trabalho – Ouro; Eletrodo de Referência – Ag/Ag⁺; Eletrodo Auxiliar – Fio de Platina; em CH₂Cl₂, à 25 ± 1 ° C. O par Fc⁺/Fc foi utilizado como padrão interno.



Os potenciais do primeiro processo de oxidação e de redução vs. Fc/Fc^+ foram utilizados para se obter o valor aproximado de energia do HOMO e do LUMO (SEGUY, et al., 2001). A diferença de energia entre os dois estados, *bandgap*, foi calculado pela equação $\text{bandgap} = -|\text{HOMO} - \text{LUMO}|$.

Assim, para os complexos se observa que a energia do HOMO para todos possui valores muito próximos, já que este deve estar centrado principalmente sobre o átomo de cobre. Já a energia do LUMO, difere mais significativamente entre os complexos. Isto se deve ao LUMO ser centrado nos ligantes nitrogenados, de acordo com os processos atribuídos, e como já observado para os ligantes isolados o LUMO deve estar centrado sobre o ciclo tiadiazol e selenodiazol para os ligantes TDZP e PhenSe, respectivamente. Assim, a presença dos átomos de S e Se com energias potenciais crescentes, reduz a energia do LUMO dos complexos formados.

5.2.7 Espectroscopia na região do UV-Vis

Em sequência, os espectros eletrônicos dos complexos de Cu(I) foram obtidos com o propósito de se obter algumas informações a respeito da interação com a luz visível e ultravioleta e corroborar com o que já foi mencionado. Para metais com configuração d^{10} não se deve esperar que haja presença de bandas referentes a transições do tipo $d-d$, já que estes orbitais estão totalmente preenchidos. Entretanto, podem ser observadas bandas de maior energia em relação às $d-d$, referente as transições de transferência de carga do tipo metal \rightarrow ligante (MLCT). Elas são permitidas por simetria e caracterizadas por altos valores de coeficiente de absorção molar (ϵ). Ainda, o espectro eletrônico pode apresentar bandas referentes a transições intraligante (IL), estas também permitidas por simetria e com altos valores de ϵ (HOUSECROFT, 2011; MIESSLER, 2014).

Para a análise de absorção dos complexos de Cu(I) foram obtidos inicialmente espectros em diclorometano, à temperatura ambiente, na região entre 200 e 700 nm. Os resultados obtidos no espectro eletrônico em solução estão sumarizados na Tabela 8. Os espectros eletrônicos em solução estão apresentados nas Figuras 30 e 31.

Todos os complexos, apresentaram uma banda intensa entre 257 e 269 nm. Esta é atribuída as transferências de carga intraligantes $\pi \rightarrow \pi^*$ centrada nos ligantes PPh_3 e POP (ZHANG, K. et al., 2014). As demais bandas observadas nos espectros são atribuídas a processos IL e LLCT. Estas são similares as apresentadas pelos ligantes TDZP e PhenSe

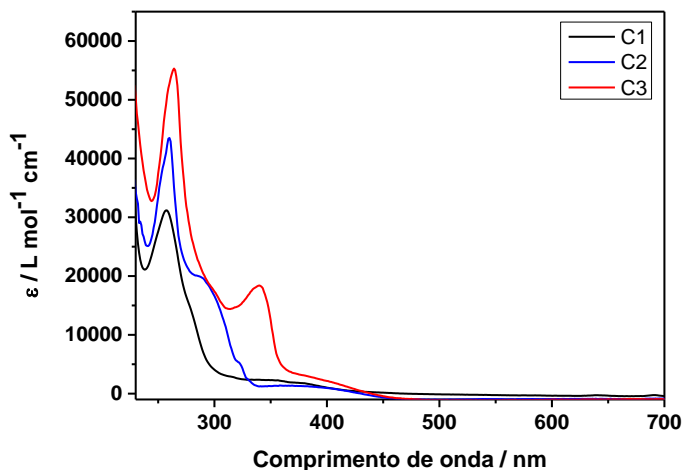
isoladamente e complexos com derivados de fenantrolina (FELDER, et al., 2001; PELLEGRIN, et al., 2011; BRAGA, et al., 2013).

Tabela 8 - Dados dos espectros eletrônicos para os complexos.

Complexo	$\lambda_{\text{máx}} / \text{nm}$ ($\epsilon / \text{mol}^{-1} \text{L cm}^{-1}$)
C1	257 (25.024) , 352 (2.772)
C2	260 (39.823), 286 ^a , 370 (1.808)
C3	265 (57.389), 340(20.877), 386 ^a
C4	269 (38.620) , 391 (2.840)
C5	259 (59.894), 291 (33.653), 404 (3.881)
C6	264 (46.566), 341 (16.354), 396 (4.252)

^a Ombro

Figura 30 - Sobreposição dos espectros eletrônicos na região do UV-Vis para os complexos **C1** , **C2** e **C3** ($1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em CH_2Cl_2 , à $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

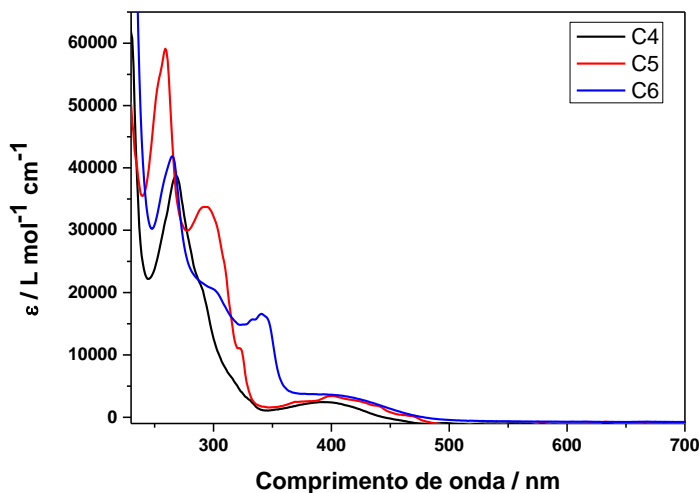


A larga banda de menor energia, com $\lambda_{\text{máx}}$ em 352 nm para o **C1** e 391 nm para o **C4**, é atribuída a um processo de transferência de carga do tipo MLCT proveniente de orbitais $d\pi$ do íon Cu(I) (HOMO) para a orbitais de caráter π^* da fenantrolina (LUMO) (ZHANG, K. et al., 2014; SUN, et al., 2016; DING, et al., 2016; ZHANG, Y. et al., 2017).

Já nos espectros de absorção dos complexos **C2**, **C3**, **C5** e **C6** a banda de MLCT foi observada em um comprimento de onda maior. Isto ocorre devido a redução da energia do LUMO, citada anteriormente, resultando em um menor gap HOMO-LUMO nos complexos. Entretanto, por conta da presença de uma banda de maior energia muito próxima e à maior resolução vibracional para o complexo **C6**, a banda de MLCT apresentou um $\lambda_{\text{máx}}$ em 396 nm, diferindo do esperado.

Adicionalmente, utilizou-se o espectro de absorção UV-Vis em solução para calcular os valores de energia de *bandgap* óptico, com o valor de λ obtido da tangente da banda (lado direito) de menor energia. Os valores obtidos estão contidos na tabela 6 apresentada na seção anterior e o reafirmam as diferenças citadas de *gap* HOMO-LUMO.

Figura 31 - Sobreposição dos espectros eletrônicos na região do UV-Vis para os complexos **C4**, **C5** e **C6** ($1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) em CH₂Cl₂, à 25 ± 1 °C.



Em seguida, a absorção em filme dos complexos foi medida (Figura 34). Os filmes foram preparados por *casting* sobre a superfície de quartzo. A comparação entre os espectros de UV-Vis em solução e em filme mostra que não houveram mudanças significativas. Apenas se observou um pequeno deslocamento batocrômico e supressão da resolução vibracional. Todavia, este resultado permite concluir que a

esfera de coordenação é mantida quando os complexos se encontram em solução, como visto na espectrometria de massas.

5.2.8 Espectroscopia de fotoluminescência

Os experimentos de emissão não resolvida no tempo foram conduzidos com a intenção de observar a posição e intensidade dos picos de emissão em CH_2Cl_2 . Quando o experimento foi realizado sob atmosfera de argônio, os complexos de Cu(I) apresentaram dois picos de emissão, um na região do azul e outro deslocada para a região do vermelho do espectro eletromagnético. Para melhor compreender o processo de emissão dos compostos foram realizadas medidas do tempo de vida e do rendimento quântico em solução. O tempo de vida foi medido em dois pontos, na região de menor comprimento de onda e na região de maior comprimento de onda. Os dados obtidos estão contidos nas Tabelas 9 e 10 e na Figura 32.

Tabela 9 - Dados dos espectros de emissão dos complexos na região de menor comprimento de onda em solução.

Complexo	λ_{abs} / nm	λ_{em} / nm	$\tau^{\text{a,b}}$ / ns
C1	350	425	3,97
C2	370	450	4,40
C3	380	420	4,02
C4	390	435	4,30
C5	395	470	4,18
C6	400	475	6,14

^a $\tau = \Sigma \tau_i^2 A_i / \Sigma \tau_i A_i$, devido ao perfil bi ou triexponencial.

^b A incerteza na medida do tempo de vida foi estimada em $\pm 0,5$

Nos espectros de emissão para os complexos na região de 400 nm é observado um perfil vibrônico. Os tempos de vida medido para os picos nessa região não mostram diferenças significativas entre os mesmos. Tanto o perfil de emissão, quanto o tempo de vida para essa região é característico do processo de fluorescência dos ligantes fenantrolina, TDZP e PhenSe (também apresenta fosforescência) (BRAGA et al., 2013) e indicam que o processo de fotoexcitação leva a dissociação do complexo no estado excitado em solução. Esse processo de emissão usualmente não é reportado, já que é suprimido em estado sólido, onde se tem maior interesse.

Tabela 10 - Dados dos espectros de emissão dos complexos na região de maior comprimento de onda, tempo de vida e rendimento quântico absoluto.

Complexo	$\lambda_{\text{abs}} / \text{nm}$	$\lambda_{\text{em}} / \text{nm}$	$\tau^{\text{a,b}} / \text{ns}$	Φ^{c}	$k_r^{\text{d}} \times 10^4 \text{ s}^{-1}$	$k_{nr}^{\text{e}} \times 10^5 \text{ s}^{-1}$
C1	350	580	18,27	0,011	60,20	541,2
C2	370	610	34,84	0,012	34,40	283,5
C3	380	630	37,95	0,013	34,20	260,1
C4	390	600	59,31	0,090	151,70	153,4
C5	395	630	21,58	0,040	185,30	444,8
C6	400	640	30,63	0,080	261,20	300,3

^a $\tau = \sum \tau_i^2 A_i / \sum \tau_i A_i$, devido ao perfil bi ou triexponencial.

^b A incerteza na medida do tempo de vida foi estimada em $\pm 0,5$

^c A incerteza na medida do rendimento quântico foi estimada em $\pm 0,02$

^d $k_r = \Phi / \tau$

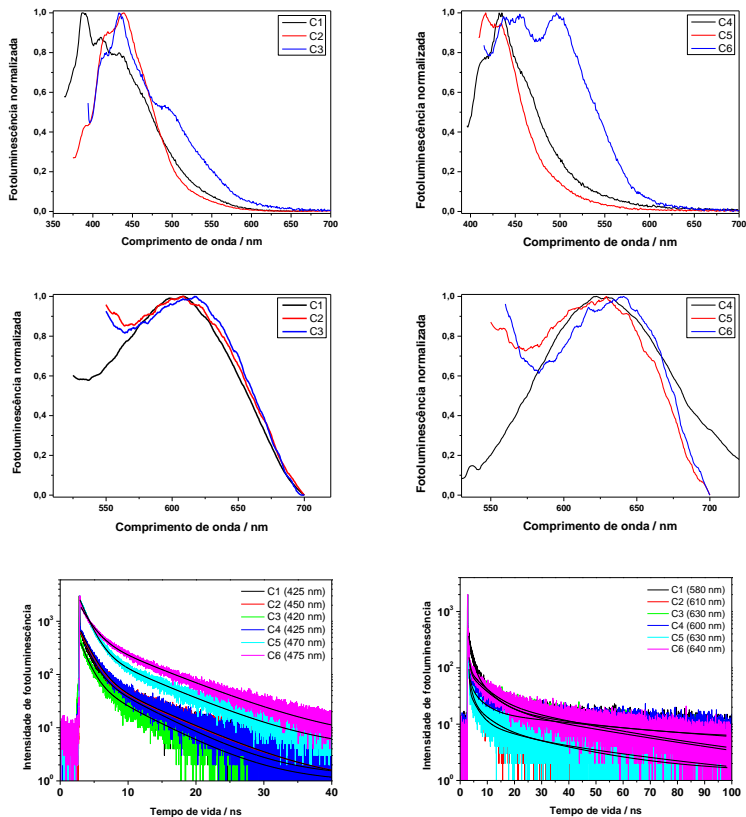
^e $k_{nr} = (1 - \Phi) / \tau$

O perfil de emissão da região de vermelho é característico dos complexos de Cu(I) onde a ausência de resolução vibracional indica que os estados excitados possuem um caráter de transferência de carga (ZHANG, K. et al., 2014; ZHANG, Y. et al., 2017).

Para a série dos complexos **C1** à **C3**, é observado um aumento do tempo de vida para **C2** e **C3** é observado. Entretanto, o rendimento quântico permaneceu muito próximo. Já para os complexos da série **C4** à **C6** os tempos de vida se mostraram bastante irregulares. Porém, maiores valores de rendimento quântico foram obtidos quando comparados com seus similares com PPh₃. Esta diferença evidencia a importância das interações intramoleculares observadas nas estruturas de raios-X para o processo de emissão, devido à redução da relaxação vibracional dos complexos no estado excitado. É importante ressaltar que esses valores são relativamente baixos quando comparados com os outros materiais luminescentes comuns, mas coerentes com outros complexos de Cu(I) com ligantes semelhantes (*vide* tabela 11) (FELDER, et al., 2001; MONTALTI, et al., 2006; SUN, et al., 2017).

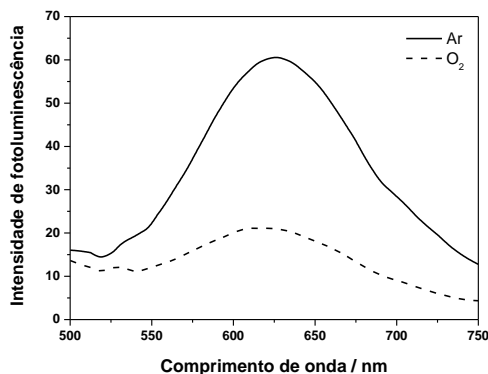
Para todos os complexos são observados altos valores de deslocamento de Stokes entre a excitação e a emissão, que indica que os complexos são submetidos a uma grande relaxação da geometria do estado excitado (ZHANG, K. et al., 2014). Esse processo que ocorre devido ao PJT do estado de Cu(II) transiente, que é um dos fatores que contribui para as constantes não radiativas altas em solução.

Figura 32 - Sobreposição dos espectros de emissão na região do visível para os complexos ($2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em CH_2Cl_2 , à $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ (superior), ampliação da região de menor comprimento de onda (meio) e perfis de decaimento de fotoluminescência *versus* tempo após excitação em 401 nm (inferior).



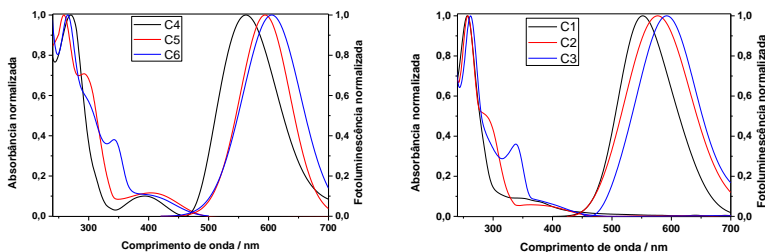
Ainda, em solução foram realizadas medidas do espectro de emissão em atmosfera saturada de oxigênio. Em todos os espectros se observou uma redução significativa da intensidade de emissão, como mostrado na Figura 33 para o **C4**. Este resultado pode também estar refletido nos baixos valores de rendimento quântico obtidos devido ao processo de *quenching*.

Figura 33 - Espectros de emissão na região do visível para o complexo **C4** ($2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em CH_2Cl_2 , à $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, sob atmosfera de argônio e oxigênio.



Em seguida, a emissão em filme dos complexos foi realizada (Figura 34). A comparação entre os espectros de emissão dos complexos mostra que houve uma mudança significativa entre o espectro em solução e em filme. O tempo de vida e o rendimento quântico para os complexos em filme também foram obtidos e estão contidos na Tabela 11.

Figura 34 - Espectro de absorção UV-Vis e emissão dos complexos em filme com matriz de PMMA à $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.



O deslocamento hipsocrômico, o aumento do tempo de vida e do rendimento quântico estão associados ao aumento da rigidez no estado sólido. Esta observação pode ser compreendida já que em uma matriz mais rígida, os graus de liberdade para mudanças na geometria molecular no processo de excitação são reduzidos. Além disso, o processo de PJT da estrutura tetraédrica pode ser suprimido, como mencionado anteriormente e observados para outros complexos como os apresentados

na Tabela 12. Ainda, o *fit* dos decaimentos de fotoluminescência onde foi utilizado um perfil biexponencial pode surgir da formação de agregados que contribuem para o alto valor de k_{nr} (SUN, et al., 2017).

Tabela 11 - Dados dos espectros de emissão dos complexos, tempo de vida e rendimento quântico absoluto para os complexos em filme com matriz de PMMA.

Complexo	λ_{abs} / nm	λ_{em} / nm	$\tau^{a,b}$ / μ s	Φ^c	$k_r^d \times 10^4$ s ⁻¹	$k_{nr}^e \times 10^5$ s ⁻¹
C1	350	550	2,665	0,112	4,20	3,33
C2	370	577	1,135	0,042	3,69	8,43
C3	380	592	1,124	0,080	7,11	8,18
C4	390	560	2,141	0,125	5,83	4,06
C5	395	594	1,161	0,062	5,33	8,07
C6	400	605	0,778	0,077	9,89	11,85

^a $\tau = \Sigma \tau_i^2 A_i / \Sigma \tau_i A_i$, devido ao perfil biexponencial.

^b A incerteza na medida do tempo de vida foi estimada em $\pm 0,1$

^c A incerteza na medida do rendimento quântico foi estimada em $\pm 0,02$

^d $k_r = \Phi / \tau$

^e $k_{nr} = (1 - \Phi) / \tau$

A interação com oxigênio molecular, o alto deslocamento de Stokes e os altos valores de k_r são indicativos para o envolvimento de estados tripleto na emissão dos compostos (HSU, et al., 2011). Porém é observado que o tempo de vida no estado sólido, onde ocorre apenas a emissão do complexo, reduz na série **C1** para **C3** e **C4** para **C6**. Este resultado de tempo de vida mais baixo tanto em solução quanto em estado sólido já foi observado para complexos de Cu(I) que apresentam TADF à temperatura ambiente, como o complexo [Cu(4-CH₃)(POP)]⁺ de Tsuge e colaboradores (2014) que a temperatura ambiente apresentou tempo de vida de 0,59 μ s e à 77 K de 237 μ s. O trabalho de Sun e colaboradores com complexos [Cu₂X₂(PPh₃)₂(bzpy)] aponta no mesmo sentido. Todavia, ainda não é o suficiente para propor um mecanismo de emissão para os complexos estudados, já que a TADF depende da diferença de energia e do acoplamento entre os estados singleto e tripleto.

Tabela 12 - Dados de fotoluminescência de complexos de Cu(I) presentes na literatura.

Complexo	Meio	λ_{em} / nm	τ / μ s	Φ	$k_r \times 10^4$ s ⁻¹	$k_{nr} \times 10^4$ s ⁻¹
[Cu(phen)(POP)] ⁺	CH ₂ Cl ₂	556	0,19	0,0018	0,95	525
[Cu(phen)(POP)] ⁺	PMMA	556	4,5	0,15	3,30	19,0
[Cu(phen)(PPh ₃) ₂] ⁺	CH ₂ Cl ₂	541	0,22	0,0007	0,32	454
[Cu(mdpbq)(POP)] ⁺	CH ₂ Cl ₂	631	0,75	0,0076	1,01	132
[Cu(mdpbq)(POP)] ⁺ a	PMMA	617	20,6	0,43	2,08	2,76
[Cu(bpy)(POP)] ⁺	PMMA	559	9,0	0,033	4,95	10,7
[Cu(Phptp)(POP)] ⁺	CH ₂ Cl ₂	552	0,11	0,0010	0,90	908
[Cu(Phptp)(POP)] ⁺	CH ₂ Cl ₂ ^a	529	210	0,24	1,14	0,36
[Cu(4-CH ₃)(POP)] ⁺	PMMA	505	0,59	0,56	94,90	74,5
[Cu(4-CH ₃)(POP)] ⁺	PMMA ^a	502	237	0,99	4,17	42,1
[Cu ₂ I ₂ (PPh ₃) ₂ (bzpy)]	CH ₂ Cl ₂	655	0,12	0,04	33,33	800
[Cu ₂ Br ₂ (PPh ₃) ₂ (bzpy)]	CH ₂ Cl ₂	650	0,21	0,01	4,7	471

^a Resultados a 77 K.

Fonte: Adaptado de TSUGE, et al., 2015; SUN, et al., 2017; ZHANG, Y., et al., 2017.

5.2.9 Cálculos e correlações

Com o intuito de aprofundar ainda mais o conhecimento sobre os mecanismos de emissão dos complexos, foram realizados cálculos da estrutura eletrônica dos mesmos. Alguns complexos com propriedades luminescentes já foram estudados teoricamente do ponto de vista da sua estrutura eletrônica, mas muito pouco tem sido feito no sentido de elucidar os fatores específicos que influenciam na emissão.

5.2.9.1 Cálculo das estruturas dos complexos

Existem diversos métodos que podem ser empregados para o cálculo da estrutura eletrônica de sistemas multieletrônicos. A maioria apresenta exigência superior dos recursos computacionais e não são amplamente aplicáveis em sistemas com um maior número de partículas. Alternativamente, os métodos DFT (*Density Functional Theory*) apresentam custo computacional mais razoável e inclui um pouco a correlação eletrônica através dos funcionais. Assim, considerando o alto número de átomos dos complexos estudados, este último foi escolhido para os cálculos a serem descritos.

Todos os cálculos a seguir foram realizados pelo programa gratuito ORCA (NEESE, 2007). Utilizou-se o funcional de correlação e

troca aqui referido como PBE0 e o conjunto de funções de base do grupo do professor Ahlrichs (AHLRICHS, et al., 2005; WEIGEND, et al., 2006). Este funcional foi escolhido por ser muito utilizado em sistemas de complexos metálicos e apresentar resultados coerentes (CRAMER, 2009; DING, et al., 2016).

Como forma de validar o método teórico utilizado em relação a alguma propriedade experimental, inicialmente se calculou a estrutura de equilíbrio do [CuPhenPOP]⁺ e se comparou com a estrutura obtida por difratometria de raios-X. Na Tabela 13 constam algumas distâncias e ângulos importantes calculados e seu erro percentual associado. O erro médio para este conjunto de dados foi de 1,41% e RMSD de 0,77, o qual é bastante razoável, considerando a dificuldade envolvida no cálculo de um sistema complicado como um complexo grande de um metal d^{10} .

Tabela 13 - Erro percentual entre comprimentos e ângulos de ligação da estrutura de raios-X e calculado para o complexo C4.

Ligação / Å	Exp.	Calc.	erro %	Ângulo / °	Exp.	Calc.	erro %
Cu-N10	2,071	2,091	0,97	N10-Cu-N1	80,8	80,5	0,34
Cu-N1	2,063	2,082	0,89	P1-Cu-P2	110,8	114,3	3,06
Cu-P1	2,261	2,285	1,04	P1-Cu-N1	108,1	102,9	5,05
Cu-P2	2,231	2,228	0,15	P1-Cu-N10	109,1	103,5	5,41

^a |erro %| = $\left(\frac{(d_{\text{calc}} - d_{\text{exp}})}{d_{\text{calc}}}\right) \times 100$ onde d é a distância de ligação.

Os erros percentuais associados ao cálculo da estrutura dos outros complexos estão apresentados na Tabela 14. Pode-se observar que os erros médios para os ângulos de ligação foram os mais significativos. Isto ocorre porque na estrutura calculada no vácuo apresentada na figura 35, a interação do tipo π -stacking é mais evidenciada do que nas estruturas obtidas pela difração de raio-X, onde o complexo se encontra em um ambiente diferente. Deste modo, como todos os ângulos ao redor do centro metálico foram considerados para o cálculo do erro e estes são os mais alterados, o erro neste caso aumenta. Ainda, o ângulo de diedro mostrado na Tabela 14, conclui na mesma direção.

Tabela 14 - Erro percentual médio entre comprimentos e ângulos de ligação da estrutura de raios-X e calculado para os complexos.

Ligação / Å	erro % ^a	erro % ^b	RMSD	Ângulo / °
C1	1,12	1,98	1,62	87,98
C2	0,70	2,79	0,75	82,06
C3	0,80	6,62	5,80	74,26
C4	1,41	3,47	0,77	76,91
C5	2,06	4,33	5,24	72,92
C6	2,43	4,13	1,39	74,15

^a Para os comprimentos de ligação

^b Para os ângulos de ligação

Após a otimização das estruturas, foram realizados cálculos de frequência para verificar se estas realmente representavam um mínimo de energia. Para nenhum dos complexos se obteve frequência negativa o que indica que a estrutura obtida se encontra no mínimo de energia.

A partir do cálculo de frequência realizado, foi possível construir o espectro de infravermelho simulado do complexo. Ele se mostrou bastante similar ao espectro experimental e permitiu confirmar as atribuições realizadas anteriormente. A banda referente ao tetrafluorborato não aparece no espectro teórico, já que ele não foi considerado parte da estrutura do complexo durante o cálculo. Também não aparecem no cálculo as bandas de combinação e *overtone*s. A Figura 36 abaixo mostra o espectro calculado (superior) em comparação com o obtido experimentalmente (inferior).

Figura 35 - Figura gerada a partir dos dados das estruturas otimizadas dos complexos C1, C2, C3, C4, C5 e C6.

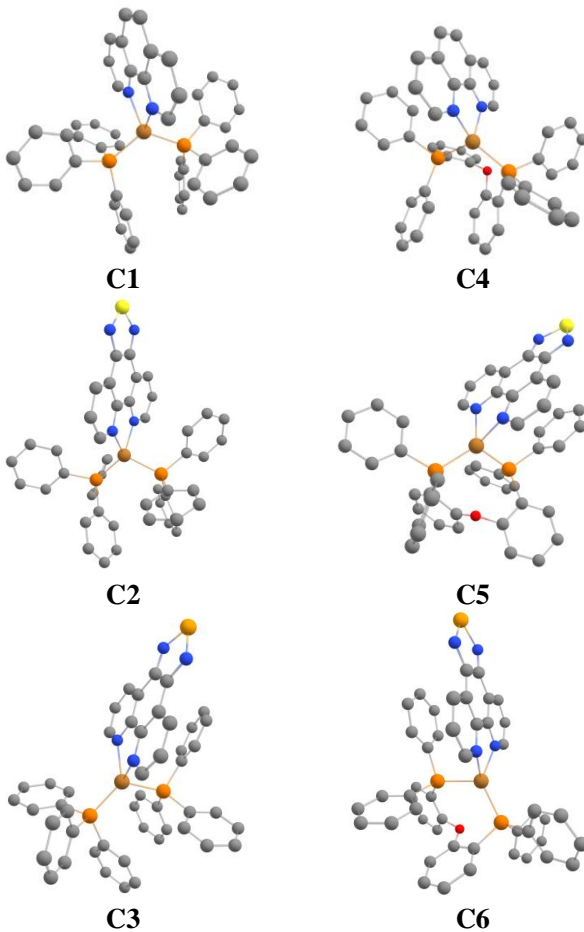
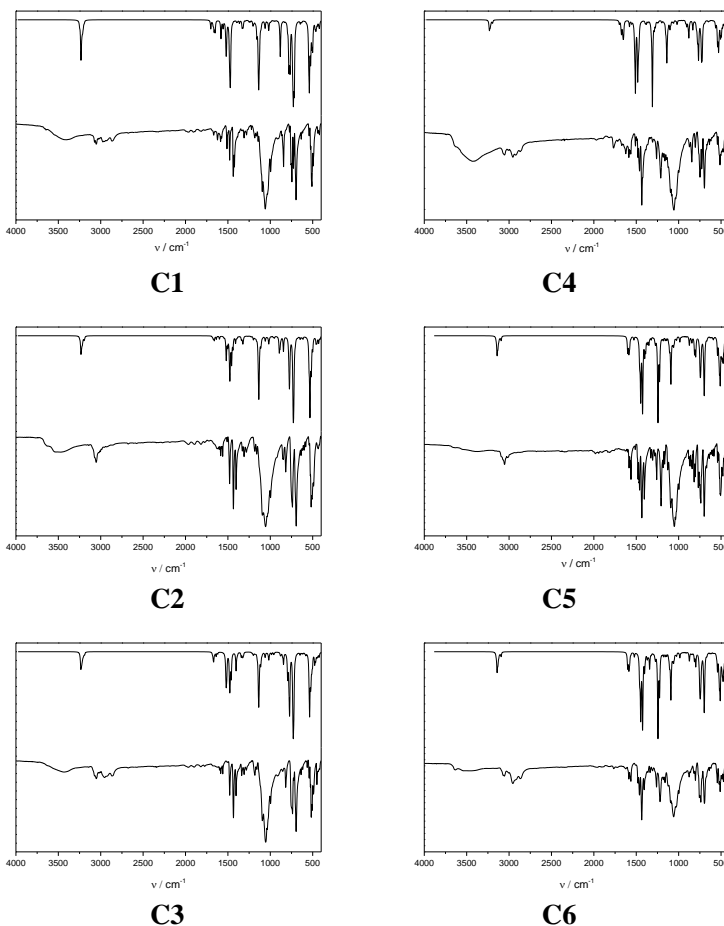


Figura 36 - Infravermelho teórico (superior) e experimental (inferior) dos complexos **C1**, **C2**, **C3**, **C4**, **C5** e **C6**, calculado a partir da estrutura otimizada.



5.2.9.2 Cálculo das propriedades eletrônicas do complexo

As geometrias de equilíbrio do estado fundamental também foram utilizadas para o cálculo das propriedades eletrônicas com a abordagem de DFT dependente do tempo (TDDFT). O modelo “*conductor-like polarizable continuum model*” (CPCM) (MARENICH, et al., 2009) foi utilizado a fim de simular os efeitos de solvente, neste caso escolhido como CH_2Cl_2 . Os valores dos máximos de absorção, força

do oscilador e as configurações para as principais transições para o estado excitado do complexo estão apresentados na Tabela 14. A comparação da curva de absorção ajustada com uma função Gaussiana e largura à meia altura de 15 nm se mostrou bastante similar ao espectro experimental obtido, como visto na Figura 37. Apesar das diferenças em nm observadas serem razoáveis, a diferença em eV é da ordem do erro esperado para o método, de $\pm 0,5$ eV.

Em suma, os dados obtidos por TDDFT permitem a atribuição das transições singleto-singleto a partir do estado fundamental S_0 . A banda de menor energia para os complexos **C1** e **C4** pode ser atribuída a uma transição HOMO \rightarrow LUMO, de caráter ${}^1\text{MLCT}/{}^1\text{LLCT}$ decorrente dos orbitais $d(\text{Cu})+\pi(\text{POP}) \rightarrow \pi^*(\text{Phen})$. Acrescenta-se também que outras transições de energia muito próxima e altos valores de força de oscilador podem ser observadas. Estas são atribuídas a transições entre os orbitais de frente HOMO-1, HOMO, LUMO e LUMO+1, os quais podem ser vistos no diagrama de orbitais moleculares da Figura 38.

Para os complexos **C2**, **C3**, **C5** e **C6** o perfil simulado foi similar. Nestes são observadas duas bandas de menor energia na região do visível, onde a força de oscilador e o momento de dipolo de transição da segunda é maior que da primeira. A primeira transição é decorrente da excitação HOMO \rightarrow LUMO, de caráter $d(\text{Cu})+\pi(\text{POP}) \rightarrow \pi^*(\text{tiadiazol})$ ou $\pi^*(\text{selenodiazol})$ enquanto a segunda HOMO \rightarrow LUMO+1 entre orbitais $d(\text{Cu})+\pi(\text{POP}) \rightarrow \pi^*(\text{Phen})$. Portanto, se pode confirmar o que foi atribuído anteriormente que a energia do LUMO é alterada já que este é centrado nos ciclos tiadiazol e selenodiazol e também sugerir que a primeira banda do espectro experimental é decorrente destas duas transições com energias próximas. Inclusive é possível comparar os gaps de energia obtidos teoricamente com os experimentais, os quais se mostram próximos.

As bandas de maior energia também foram verificadas e atribuídas a transições eletrônicas envolvendo os orbitais d do íon Cu(I) e os orbitais π e π^* dos ligantes.

Tabela 15 - Dados para os espectros de absorção obtido pelo método TD-DFT.

Estado ^a	Energia		f	T ²	Configuração (%) ^b	Atribuição
	eV	nm				
C1						
S ₁	2,78	446	0,0870	1,2787	H → L (90)	¹ MLCT/ ¹ LLCT
S ₃	2,84	392	0,0200	0,2595	H → L+1 (95)	¹ MLCT/ ¹ LLCT
S ₆₇	5,19	238	0,1544	1,2146	H-1 → L+10 (37)	¹ MLCT/ ¹ LLCT
C2						
S ₁	2,34	528	0,0367	0,6391	H → L (90)	¹ MLCT/ ¹ LLCT
S ₂	2,74	451	0,0636	0,9465	H → L+1(80)	¹ MLCT/ ¹ LLCT
S ₅₇	4,79	258	0,0669	0,5700	H-2 → L+5	¹ MLCT/ ¹ LLCT
C3						
S ₁	2,30	538	0,0128	0,2275	H → L (95)	¹ MLCT/ ¹ LLCT
S ₂	2,82	439	0,0989	1,4326	H → L+1 (93)	¹ MLCT/ ¹ LLCT
S ₁₈	4,14	299	0,1017	1,0022	H → L+5 (82)	¹ MLCT/ ¹ LLCT
C4						
S ₁	2,80	442	0,0778	1,1349	H → L (88)	¹ MLCT/ ¹ LLCT
S ₃	3,05	406	0,0187	0,2510	H-1 → L (89)	¹ MLCT/ ¹ LLCT
S ₆₅	5,14	241	0,1377	1,0933	H-16 → L+1 (13)	¹ ILCT
C5						
S ₁	2,45	505	0,0335	0,5577	H → L (88)	¹ MLCT/ ¹ LLCT
S ₂	2,79	443	0,0407	0,5953	H → L+1 (86)	¹ MLCT/ ¹ LLCT
S ₂₁	4,23	292	0,0751	0,7241	H → L+5 (50)	¹ MLCT/ ¹ LLCT
C6						
S ₁	2,31	535	0,0251	0,4432	H → L (92)	¹ MLCT/ ¹ LLCT
S ₂	2,79	443	0,0531	0,7761	H → L+1 (91)	¹ MLCT/ ¹ LLCT
S ₂₁	4,20	294	0,1199	1,1643	H-5 → L (20)	¹ MLCT/ ¹ LLCT

^a Em relação a transição S₀ → S_n

^b Transições com maior contribuição

Figura 37 - Sobreposição da curva de absorção simulada (azul) com o espectro eletrônico obtido experimentalmente (preto) para os complexos. As barras azuis verticais representam as transições eletrônicas descritas na Tabela 14.

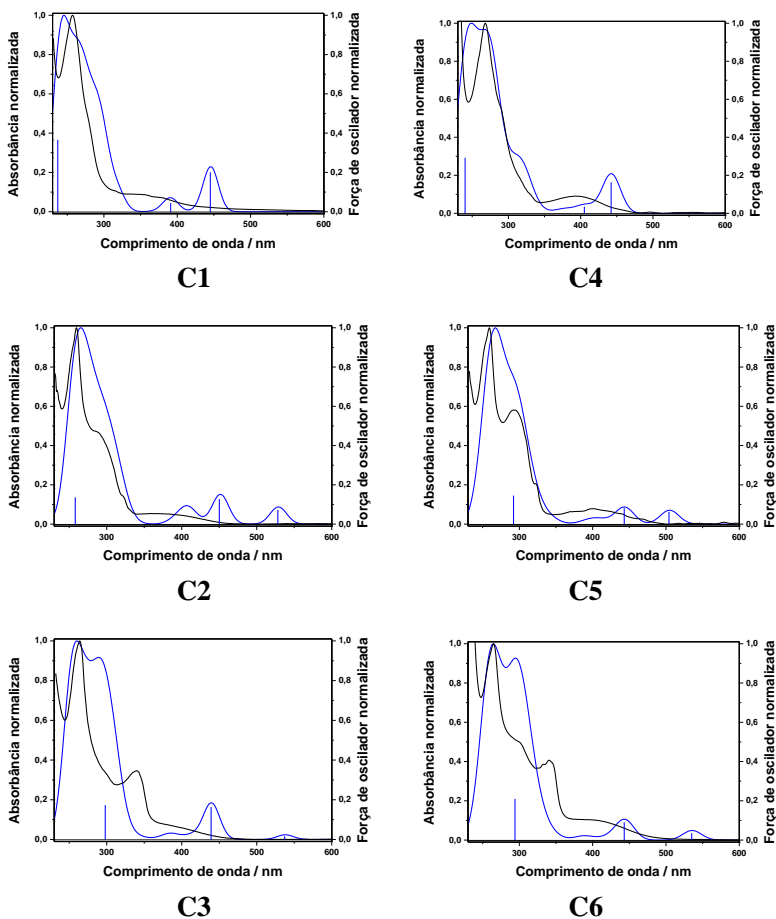
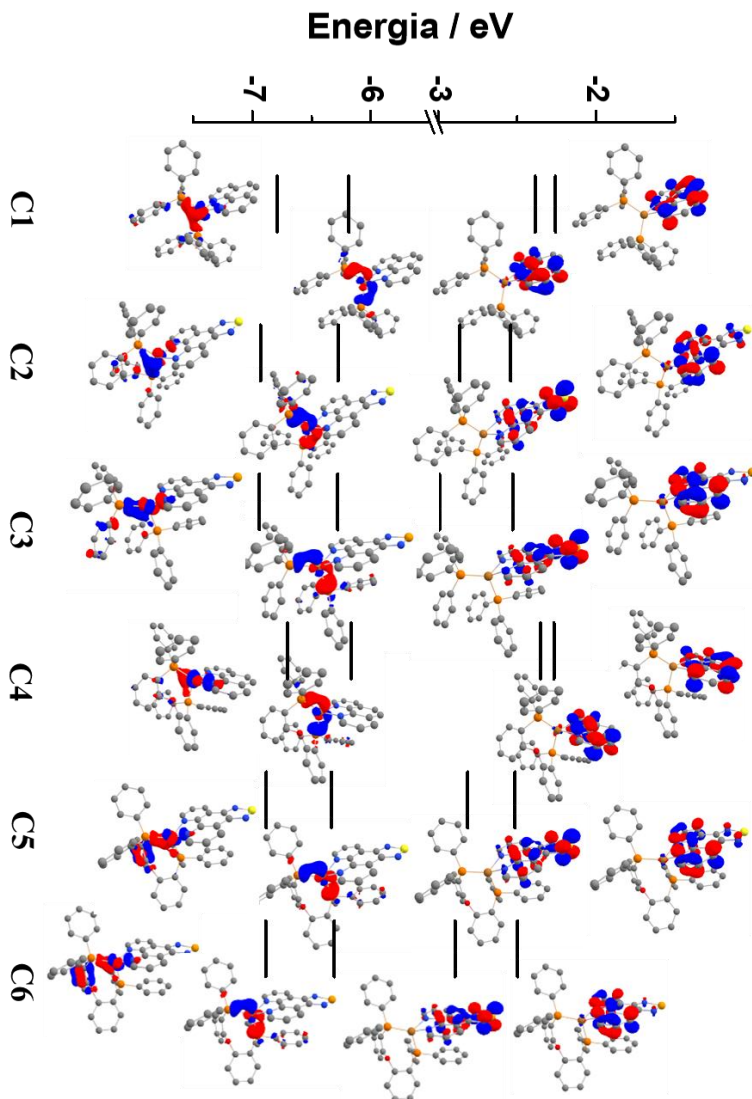


Figura 38 - Recorte do diagrama de orbitais moleculares para os complexos e representação dos principais orbitais envolvidos no processo de absorção.



Os diagramas de orbitais moleculares da Figura 38 também permitem a confirmação de outra interação vista anteriormente. Neste,

para os complexos **C4** à **C6** é possível ver no orbital HOMO-1 que o oxigênio da função éter possui um orbital de caráter *p* direcionado para um dos orbitais de caráter *d*, e de mesma fase, do átomo de cobre. Esta observação confirma a interação entre estes átomos observadas na estrutura de raios-X e que possivelmente afeta as demais propriedades observadas.

A observação de que os átomos de S e Se estão presentes no LUMO dos novos complexos e que a contribuição do átomo de cobre no mesmo reduziu, conduziu ao cálculo dos elementos de matriz do SOC. Ele foi realizado para verificar os efeitos destes sobre os estados singlete e tripleto e das energias de excitação entre estes. Os resultados obtidos estão contidos na Tabela 15.

Tabela 16 – Elementos de matriz do SOC $\langle S_i | H_{SO} | T_j \rangle$ (cm^{-1}) e energias entre os estados singlete e tripleto calculadas na geometria do S_0 .

Parâmetro	C1	C2	C3	C4	C5	C6
$\langle S_0 H_{SO} T_1 \rangle^a$	3,37	26,37	13,31	23,42	36,81	15,61
$\langle S_1 H_{SO} T_1 \rangle^a$	31,38	13,42	2,84	47,48	8,49	2,70
$\langle S_1 H_{SO} T_2 \rangle^a$	28,82	7,38	7,79	27,70	12,77	15,85
$\langle S_1 H_{SO} T_3 \rangle^a$	185,26	25,40	24,66	123,23	40,44	21,02
$\langle S_1 H_{SO} T_4 \rangle^a$	40,19	151,75	52,57	33,84	166,69	28,05
$\langle S_1 H_{SO} T_5 \rangle^a$	144,43	18,38	101,47	51,38	159,67	149,63
$\langle S_1 H_{SO} T_6 \rangle^a$	11,08	157,82	178,89	160,21	195,67	240,48
$n^\circ T_n < S_1$	5	3	0	6	3	0
$\Delta E_{S_0-S_1}^b / \text{cm}^{-1}$	22.072	18.949	16.965	22.631	19.794	18.670
$\Delta E_{S_0-T_1}^b / \text{cm}^{-1}$	20.184	18.752	17.010	20.495	19.571	19.095
$\Delta E_{S_1-T_1}^b / \text{cm}^{-1}$	1.888	197	45	2.136	223	425
$^1\text{MLCT}^b / \text{nm}$	452.5	527.3	589.1	449.5	504.5	535.0
$^3\text{MLCT}^b / \text{nm}$	468.1	531.9	586.9	480.1	509.4	522.8

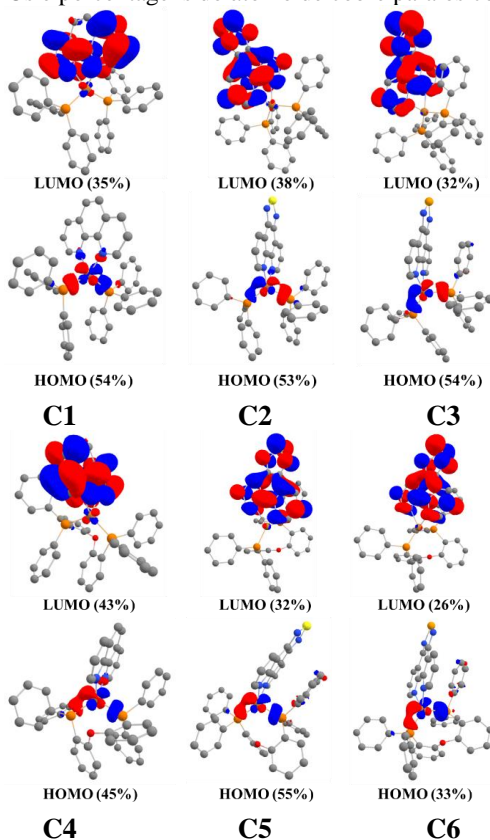
$$^a \sqrt{\sum \langle S_i | H_{SO} | T_j \rangle_{(M_S=0, \pm 1)}^2}$$

^b Calculado na geometria do S_0

Inicialmente é possível observar que a presença do átomo pesado no ligante não alterou significativamente o elemento de matriz do SOC entre os estados S_0 e T_1 para os complexos **C3** e **C6**. Porém um aumento é observado para o **C2** e **C5**. Ainda, inesperadamente é observada uma redução do elemento de matriz entre os estados S_1 e T_1 . Isto se deve a natureza do operador de SOC e dos estados envolvidos na transição. O

operador de SOC depende do Z das espécies envolvidas e da simetria dos orbitais. Portanto, somente se ambos os orbitais forem ortogonais e estiverem acoplados pelo operador do momento angular sobre o íon metálico central haverá um SOC significativo (RAUSCH, et al., 2007). No caso de complexos de Cu(I) quanto maior o caráter de MLCT da transição $d_{\pi} \rightarrow \pi^*$ ou vice-versa, maior o elemento de matriz $\langle ^1d_{\pi}\pi | H_{SO} | ^3d_{\pi}\pi^* \rangle$ ou $\langle ^3d_{\pi}\pi | H_{SO} | ^1d_{\pi}\pi^* \rangle$ (HSU, et al., 2011). Deste modo, a análise dos orbitais naturais de transição da Figura 39, mostra que o LUMO para os complexos perde contribuição dos orbitais do átomo de cobre do **C1** para **C3** e do **C4** para o **C6** o que resulta em um menor caráter de MLCT e maior caráter de LLCT da transição eletrônica. Assim sendo, para os complexos estudados o SOC neste caso é mais influenciado pela simetria dos orbitais do que pela presença do átomo pesado.

Figura 39 – NTOs e porcentagens do átomo de cobre para os complexos.



Posteriormente, a diferença de energia entre as transições $S_0 \rightarrow T_1$ e $S_0 \rightarrow S_1$ foi utilizada para calcular a $\Delta E_{S_1-T_1}$. Deste modo pode ser observado que para os complexos esta diferença reduziu significativamente com a presença dos anéis tiadiazol e selenodiazol, o que leva a importantes consequências no mecanismo de emissão a ser discutido.

5.2.10 Possível mecanismo de emissão

Os resultados obtidos das análises de fotoluminescência, TDDFT e SOC-TDDFT apresentados permitem discutir os mecanismos envolvidos na emissão dos complexos estudados.

Os resultados de tempo de vida e $\Delta E_{S_1-T_1}$ obtidos mostram uma redução significativa para os complexos com TDZP e PhenSe quando comparados com os que possuem a fenantrolina. Todavia, a constante de ISC ser inversamente proporcional a $\Delta E_{S_1-T_1}$ e muitos complexos de Cu(I) já reportados apresentarem TADF com tempos de vida similares à temperatura ambiente. Esta possibilidade será investigada para os complexos **C2**, **C3**, **C5** e **C6** com o efeito da temperatura sobre os processos de emissão e nos perfis e estudos de eletroluminescência.

Os elementos de $\langle S_1 | H_{SO} | T_1 \rangle$ para os complexos inéditos, assim como os rendimentos quânticos obtidos foram menores. Isto sugere um maior acoplamento vibracional entre o estado fundamental e os estados excitados, o que se reflete nas constantes de decaimento não radiativo. Porém, os rendimentos quânticos para os complexos com PhenSe foram maiores que para os com a TDZP, o que pode ser resultado das interações intermoleculares evidenciadas nas estruturas de raios-X. As propostas de emissão são mostradas nas Figuras 40 e 41.

Figura 40 – Proposta para formas de emissão dos complexos **C1**, **C2** e **C3** à temperatura ambiente.

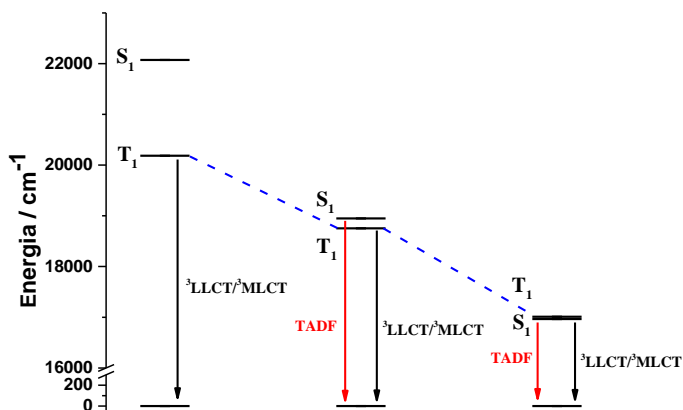
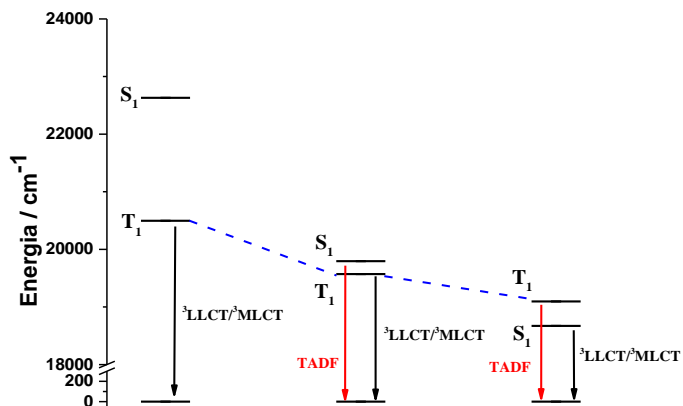


Figura 41 - Proposta para formas de emissão dos complexos **C4**, **C5** e **C6** à temperatura ambiente.

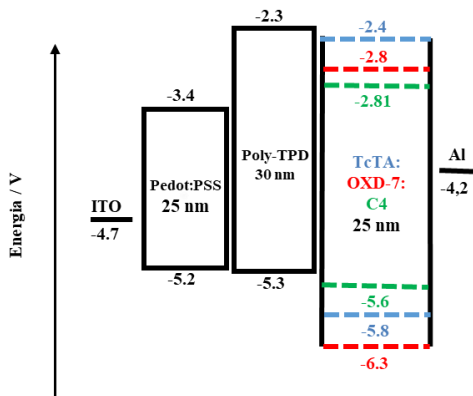


5.2.11 Performance eletroluminescente

A investigação do comportamento da nova série de complexos de Cu(I) empregados como emissores na EL de OLEDs processados via solução foi iniciada pelo aluno Cristian Salla do grupo do professor Ivan Bechtold. O objetivo é compreender e comparar as propriedades dos compostos numa estrutura de dispositivo otimizada. O rendimento quântico dos compostos inéditos é menor que do que os conhecidos. Todavia, estudos da eletroluminescência permitirão avaliar outros aspectos inerentes aos complexos que influenciam no funcionamento do dispositivo, tais como mobilidade e morfologia, por exemplo.

O processo de otimização foi iniciado com o **C4** devido a sua disponibilidade e estabilidade. Ele foi disperso em materiais hospedeiros transportadores de buracos (TcTA) e elétrons (OXD-7) na EL da estrutura previamente desenhada (Figura 42).

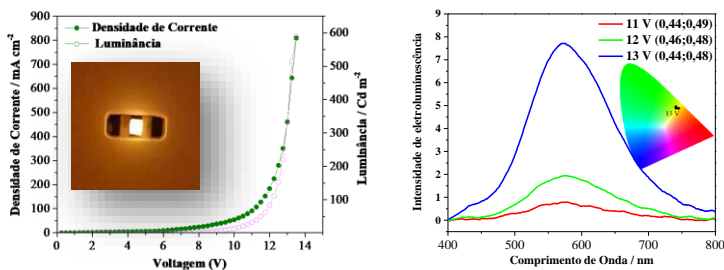
Figura 42 – Diagrama de energia dos materiais utilizados no dispositivo OLED e espessura das camadas.



Nesta arquitetura, a concentração de materiais hospedeiros transportadores de elétrons OXD-7 e buracos TcTA foi variada com objetivo de balancear os portadores de carga na EL e aumentar o desempenho do dispositivo. Observou-se que a proporção de 5:5 de TcTA:OXD-7 conduziu aos melhores resultados. Em seguida, mantendo-se esta proporção de materiais hospedeiros e arquitetura, a influência da quantidade de material emissor foi investigada. Nesta etapa, notou-se que o desempenho dos dispositivos aumentava à medida que a quantidade de **C4** diminuía de 40% para 5% em relação aos materiais hospedeiros. Este

resultado pode estar associado a aniquilações tripleto-triplete, que são muito comuns em dispositivos baseados em materiais fosforescentes. As propriedades do dispositivo com 5% de C4 são mostrados na Figura 43.

Figura 43 - a) Densidade de corrente e luminância para potenciais positivos e figura do dispositivo e b) Espectro de eletroluminescência e coordenadas de cor.



O dispositivo apresenta potencial de funcionamento em cerca de 6,96 V, luminância máxima de 589 Cd m⁻² e eficiência de corrente máxima de 0,08 Cd A⁻¹. Os perfis de eletroluminescência mostraram largas bandas de emissão do C4 originadas das transições MLCT (Figura 37). O desempenho de alguns dispositivos baseados em C4 produzidos até aqui se equiparam a desempenhos outros baseados em complexos de Cu(I) relatados na literatura, inclusive evaporados (ZHANG, Q. et al., 2012; SUN et al., 2016).

6 CONCLUSÕES

Foram sintetizados novos complexos de Cu(I) contendo ligantes derivados do tiadiazol e selenodiazol com alto rendimento. A estrutura resolvida por difratometria de raios-X para todos os complexos, as formulas mínimas encontradas por análise elementar de CHN e as bandas identificadas provenientes dos ligantes e do contraíon na espectroscopia na região do infravermelho concordam com a obtenção dos complexos. As espécies encontradas na espectrometria de massas e os resultados da espectroscopia UV-Vis sugerem que as espécies em estado sólido e solução são as mesmas. A voltametria cíclica permitiu estimar a energia do HOMO e LUMO na faixa de -2,66 a -5,68 eV, respectivamente. A análise TGA indicou que os compostos são estáveis até 130 °C. Medidas espectroscópicas em solução e em filme evidenciaram a posição e o perfil das bandas de absorção onde a MLCT se encontra próximo a 400 nm e dos picos de emissão na região de 600 nm. Os deslocamentos batocrômicos dos máximos tanto de absorção quanto de emissão corresponderam com a redução da energia do LUMO observada pela presença dos grupos tiadiazol e selenodiazol. O método de TDDFT foi utilizado para confirmar as atribuições das bandas de MLCT/LLCT. Estes resultados indicam que os compostos apresentam características necessárias para aplicação em OLEDs.

De maneira inusitada os complexos **C2**, **C3**, **C5** e **C6** apresentaram um rendimento quântico menor que seus análogos **C1** e **C4**, refletindo em constantes não radiativas maiores. O cálculo dos elementos de matriz do SOC e os orbitais moleculares mostraram que isso se deve a um efeito de simetria. Apesar dos tempos de vida, estes também reduziram, entretanto, devida a diferença de energia entre os estados S_1 e T_1 também ter reduzido é necessária uma melhor investigação do mecanismo de emissão.

Utilizando o conjunto de dados experimentais e teóricos obtidos foi possível propor a um mecanismo de emissão de fosforescência para os complexos **C1**, **C4**, enquanto para os complexos **C2**, **C3**, **C5** e **C6** se espera um mecanismo de fluorescência atrasada.

Por fim, um dispositivo OLED foi construído como prova de conceito usando o **C4**. Este sendo totalmente processado em solução. Os resultados até então são promissores e se mostraram comparáveis aos dispositivos já publicados.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALTOMARE, A., BURLA, M. C.; CALIANDRO, R.; CAMALLI, M.; CARROZZINI, B.; CASCARANO, G. L.; DE CARO, L.; GLACOVAZZO, C.; POLIDORI, G.; SPAGNA, R. SIR97: a new tool for crystal structure determination and refinement. **Journal of Applied Crystallography**, v. 32, p. 115-119, 1999.

ANDRIENKO, G. A. **CHEMCRAFT for Windows**. Disponível em <<http://www.chemcraftprog.com>>. Acesso em 22 de dezembro de 2017.

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.

BOCHKAREV, L. N.; BARINIVA, Y. P.; ILICHEVA, A. I.; KETKOV, S. Y.; BARANOV, E. V.; ILICHEV, V. A.; YAKHVAROV, D. G. Synthesis, crystal structures and luminescent properties of the copper(I) pyrazolonate complexes. **Inorganica Chimica Acta**, v. 425, p. 189-197, 2015.

BRAGA, H.; SOUZA, B.; SALLA, C. A.; BECHTOLD, I. H.; BERTOLUZZI, A. J.; GALLARDO, H. The effect of spin-orbit coupling on selenadiazolo- and thiadiazolo- fused 1,10-phenanthrolines. **Dyes and Pigments**, v. 117, p. 149-156, 2015.

CHEN, J.; CAO, X.; GU, W.; SU, B.; ZHANG, F.; WEN, H.; HONG, R. Luminescent mononuclear copper(I) heteroleptic complexes with 6-cyano-2,2'-bipyridine. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 15, p. 65-68, 2012.

CHEN, X.; YU, R.; ZHANG, Q.; ZHOU, L.; WU, X.; ZHANG, Q.; LU, C. Rational design of strongly blue-emitting cuprous complexes with thermally activated delayed fluorescence and application in solution-processed OLEDs. **Chemistry of Materials**, v. 25, n. 19, p. 3910-3920, 2013.

KYLE, R. K.; RYU, K. C.; DIBENEDETTO, A. J.; FORD, C. P. Photophysical studies in solution of the tetranuclear copper(i) clusters Cu₄I₄L₄ (L = pyridine or substituted pyridine). **Journal of the American Chemical Society**, v. 113, p. 2954-2965, 1991.

CRAMER, C. J.; TRUHLAR, D. G. Density functional theory for transition metals and transition metal chemistry. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 11, p. 10757-10816, 2009.

CUTTELL, D. G.; KUANG, S.; FANWICK, P. E.; MCMILLIN, D. R.; WALTON, R. A. Simple Cu(I) complexes with unprecedented excited-state lifetimes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, p. 6-7, 2002.

DEVKULE, S.S.; CHAVAN, S.S. Copper(I) complexes of N -(2-quinolynylmethylene)-1 H -benzimidazole and triphenylphosphine: Synthesis, characterization, luminescence and catalytic properties. **Inorganica Chimica Acta**, v. 466, p. 122-129, 2017.

DIAS, F. B. Kinetics of thermal-assisted delayed fluorescence in blue organic emitters with large singlet-triplet energy gap. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 373, n. 2044, p.20140447-20140447, 2015.

DING, X.; ZOU, L.; MA, M.; ZHANG, H.; CHENG, Y.; REN, A. Theoretical study on the neutral and ionic Cu(I) phosphorescent complexes with 2-(2'-quinolyl)benzimidazole and phosphine mixed ligand. **Organic Electronics**, v. 31, p. 111-119, 2016.

DUMUR, F. Recent advances in organic light-emitting devices comprising copper complexes: A realistic approach for low-cost and highly emissive devices?. **Organic Electronics**, v. 21, p. 27-39, 2015.

FARIA, E. H.; NASSAR, E. J.; CIUFFI, K. J.; VICENTE, M. A.; TRUJILLANO, R.; RIVES, V.; CALEFI, P. S. New highly luminescent hybrid materials: terbium pyridine-picolinate covalently grafted on kaolinite; **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 3, p. 1311-1318, 2011.

FAZAL, A.; AL-FAYEZ, S.; ABDEL-RAHMAN, L. H.; SEDDIGI, Z. S.; AL-ARFAJ, A. R.; ALI, B. E.; DASTAGEER, M. A.; GONDAL, M. A.; FETTOUHI, M. Mixed-ligand complexes of copper(I) with diimines and phosphines: Effective catalysts for the coupling of phenylacetylene with halobenzene. **Polyhedron**, v. 28, p. 4072-4076, 2009.

FELDER, D.; NIERENGARTEN, J. F.; BARIGELLETTI, F.; VENTURA, B.; ARMAROLI, N. Highly luminescent Cu(I)–phenanthroline complexes in rigid matrix and temperature dependence of the photophysical properties. **Journal of the American Chemical Society**, v. 123, p. 6291-6299, 2001.

FELDER, D.; NIERENGARTEN, J.; BARIGELLETTI, F.; VENTURA, B.; ARMAROLI, N. Highly Luminescent Cu(I)–Phenanthroline Complexes in Rigid Matrix and Temperature Dependence of the Photophysical Properties. **Journal of the American Chemical Society**, v. 123, p. 6291-6299, 2001.

FIGISAWA, F. P. **Estudos sobre interações da 2,3,5,6-tetra(α -piridil)pirazina (tppz) com európio e efeitos de luminescência do complexo Eu(tffa)₃**. 2008. 61f. Dissertação de Mestrado em Química – Departamento de Química, Universidade de São Paulo, SP.

FURETTA, C.; KITIS, G. Models in thermoluminescence. **Journal of Materials Science**, v. 39, p. 2277-2294, 2004.

GNEUB, T.; LEITL, M.; FINGER, L.; RAU, N.; YERSIN, H.; SUNDERMEYER, J. A new class of luminescent Cu(I) complexes with tripodal ligands – TADF emitters for the yellow to red color range. **Dalton Transactions**, v. 44, p. 8506-8520, 2015.

BOMBARELLI, R. G.; JORGE AGUILERA-IPARRAGUIRRE, J. A.; HIRZEL, T. D.; DUVENAUD, D.; MACLAURIN, D.; BLOOD-FORSYTHE, M. A.; CHAE3, H. S.; EINZINGER, M.; HA, D.; WU, T.; MARKOPOULOS, G.; JEON, S.; KANG, H.; MIYAZAKI, H.; NUMATA, M.; KIM, S.; HUANG, W.; HONG, S. I.; BALDO, M.; ADAMS, R. P.; ASPURU-GUZI, A. Design of efficient molecular organic light-emitting diodes by a high-throughput virtual screening and experimental approach. **Nature Materials**, v. 15, p. 1120-1127, 2016.

GRIMME, S.; ANTONY, J.; EHRLICH, S.; KRIEG, H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. **Journal of Chemical Physics**, v. 132, p. 154104, 2010.

GRIMME, S.; EHRlich, S.; GOERIGK, L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. **Journal of Computational Chemistry**, v.32, p.1456–1465, 2011.

HASHIMOTO, M.; IGAWA, S.; YASHIMA, M.; KAWATA, I.; HOSHINO, M.; OSAWA, M. Highly efficient green organic light-emitting diodes containing luminescent three-coordinate copper(I) complexes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, p. 10348-10351, 2011.

HOUSECROFT, C. E.; SHARPE, A. G. **Inorganic chemistry**. 4 ed., Prentice Hall, 808p., 2001.

HSU, C. W.; LIN, C. C.; CHUNG, M. W.; CHI, Y.; LEE, G. H.; CHOU, P. T.; CHANG, C. H.; CHEN, P. Y., **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, p. 12085, 2011.

HUANG, T.; ZHANG, M.; YAN, J.; YANG, H.; HAO, S.; ZHANG, C. Synthesis, structure, characterization and luminescent properties of copper(I) complexes based on bis-diimine bridging ligands. **Inorganica Chimica Acta**, v. 437, p. 47-53, 2015.

HURTUBISE, R. J.; **Phosphorimetry: theory, instrumentation, and applications**. New York: VCH Publishers, 382p., 1990.

IUPAC. **Compendium of Chemical Terminology**, 2 ed., (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1997.

KIRCHHOFF, J. R., MCMILLIN, D. R., ROBINSON, W. R., POWELL, D. R., MCKENZIE, A. T., CHEN, S. Steric effects and the behavior of $\text{Cu}(\text{NN})(\text{PPh}_3)_2^+$ systems in fluid solution. Crystal and molecular structures of $[\text{Cu}(\text{dmp})(\text{PPh}_3)_2]\text{NO}_3$ and $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{PPh}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot 1.5\text{EtOH}$. **Inorganic Chemistry**, v. 24, p. 3928-3933, 1985.

KUANG, S.; CUTTELL, D. G.; MCMILLIN, D. R.; FANWICK, P. E.; WALTON, R. A. Synthesis and structural characterization of Cu(I) and Ni(II) complexes that contain the bis[2-(diphenylphosphino)phenyl]ether ligand. novel emission properties for the Cu(I) species. **Inorganic Chemistry**, v. 41, p. 3313-3322, 2002.

LAKOWICS, J. R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. 3 ed., Baltimore: Springer, 954p., 2006.

LAN, T.; WANG, W. Electrospinning fibrous films doped with a series of luminescent copper complexes: Synthesis, characterization and oxygen sensing performance comparison. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 254, p. 81-92, 2018.

LIANG, D.; CHEN, X.; LIAO, J.; HU, J.; JIA, J.; LU, C. Highly efficient cuprous complexes with thermally activated delayed fluorescence for solution-processed organic light-emitting devices. **Inorganic Chemistry**, v. 55, p. 7467-7475, 2016.

MARENICH, A. V.; CRAMER, C. J.; TRUHLAR, D. G. Universal Solvation Model Based on Solute Electron Density and on a Continuum Model of the Solvent Defined by the Bulk Dielectric Constant and Atomic Surface Tensions. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 113, p. 6378-6396, 2009.

MAZZEO, P.; MAINI, L.; PETROLATI, A.; FATTORI, V.; SHANKLAND, K. BRAGA, D. Phosphorescence quantum yield enhanced by intermolecular hydrogen bonds in Cu₄I₄ clusters in the solid state. **Dalton Transactions**, v. 43, p. 9448-9455, 2014.

MCMILLIN, D. R.; MCNETT, K. M. Photoprocesses of copper complexes that bind to DNA. **Chemical Reviews**, v. 98, p. 1201-1220, 1998.

MESSLER, G. L.; TARR, D. A.; **Inorganic chemistry**. 5 ed., Englewood Cliffs: Prentice Hall, 625p., 2014.

MONTALTI, M.; CREDI, A.; PRODI, L.; GANDOLFI M. T. **Handbook of Photochemistry**. 3 ed., CRC Press, 635p., 2006.

MUELER, G.; **Electroluminescence I, Semiconductor and Semimetals**. 64 ed., Berlin: Acad. Press, 331p., 1999.

NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and coordination compounds**. 3 ed., Wiley, 317p., 1977.

NEESE, F., The ORCA program system. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, v. 2, p. 73–78, 2012.

NITSCH, J.; KLEEBERG, C.; FRÖHLICH, R.; STEFFEN, A. Luminescent copper(i) halide and pseudohalide phenanthroline complexes revisited: simple structures, complicated excited state behavior. **Dalton Transactions**, v. 44, p. 6944–6960, 2015.

PANTAZIS, D. A.; CHEN, X.; LANDIS, C. R.; NEESE, F.; All-Electron Scalar Relativistic Basis Sets for Third-Row Transition Metal Atoms. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 4, p. 908–919, 2008.

RAUSCH, A. F.; HOMEIER, H. H.; DJUROVICH, P. I.; THOMPSON, M. E., YERSIN, H. Spin-orbit coupling routes and OLED performance: studies of blue-light emitting Ir(III) and Pt(II) complexes. **Organic Light Emitting Materials and Devices XI**, p. 1-16, 2007.

SANDRONI, M.; BLART, E.; PLANCHAT, A.; EVAIN, M.; BERA, N. C.; KAYANUMA, M.; SLIWA, M.; MATEUSZ REBARZ, M.; POIZAT, O.; DANIEL, C.; ODOBEL, F. New heteroleptic bis-phenanthroline copper(i) complexes with dipyrrophenazine or imidazole fused phenanthroline ligands: Spectral, electrochemical, and quantum chemical studies. **Inorganic Chemistry**, v. 50, p. 11309–11322, 2011.

QUIRINO, G. W. **Produção e caracterização de dispositivos orgânicos eletroluminescentes (OLEDs) baseados em complexos β -dicetonatos de Terras-Raras**. 2007. 260f. Tese de Doutorado em Física – Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

SAFIN, D. S.; MITORAJ, M. P.; ROBEYNS, K.; FILINCHUK, Y.; VANDE VELDE, C. M. L. Luminescent mononuclear mixed ligand complexes of copper(i) with 5-phenyl-2,2'-bipyridine and triphenylphosphine. **Dalton Transactions**, v. 44, p. 16824–16832, 2015.

SALLA, A. M. C. **Complexos de Rutênio aplicados em OLEDs: Síntese e caracterização**. 2015. 128f. Dissertação de Mestrado em Física – Departamento de Física, Universidade Federal de Santa Catarina.

SANDRONI, M.; KAYANUMA, A. M.; PLANCHAT, B. A.; SZUWARSKI, A. N.; A ERROL BLART, A. E.; PELLEGRIN, A. Y.; DANIEL, A. C.; BOUJTITAA, B. M.; ODOBEL, F. First application of the HETPHEN concept to new heteroleptic bis(diimine) copper(i) complexes as sensitizers in dye sensitized solar cells. **Dalton Transactions**, v. 42, p. 10818-10827, 2013.

SANDRONI, M.; FAVEREAU, A. L.; PLANCHAT, A. A.; AKDAS-KILIG, A. H.; SZUWARSKI, B. N.; PELLEGRIN, A. Y.; BLART, A. E.; BOZEC, A. H.; BOUJTITA, B. M.; ODOBEL, F. Heteroleptic copper(i)-polypyridine complexes as efficient sensitizers for dye sensitized solar cells. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, p. 9944-9947, 2014.

SANDRONI, M.; KAYANUMA, M.; REBARZ, M.; AKDAS-KILIG, H.; PELLEGRIN, Y.; BLART, E.; BOZEC, H.; DANIEL, C.; ODOBEL, F. Heteroleptic diimine copper(i) complexes with large extinction coefficients: synthesis, quantum chemistry calculations and physico-chemical properties. **Dalton Transactions**, v. 42, p. 14628-14638, 2013.

SANTOS, J. G. **Desenvolvimento de um Novo Marcador Luminescente para Microcistina-LR: Um Estudo Teórico**. 2010. 97f. Dissertação de Mestrado em Química – Departamento de Química, Universidade Federal de Sergipe.

SCHÄFER, A.; HORN, H.; AHLRICHS, R. Fully optimized contracted gaussian basis sets for atoms Li and Kr. **Journal of Chemical Physics**, v. 97, p. 2571–2577, 1992.

SENESE, N. Molecular and quantitative aspects of the chemistry of fulvic acid and its interactions with metal ions Part II. The and organic chemicals fluorescence spectroscopy approach. **Analytica Chimica Acta**, v. 232, p. 77-106, 1990.

SENNECKER, S., REJENDRAN, A., KLAMT, A., DEIDENHOFEN, M., NEESE, F. Calculation of solvent shifts on electronic g- tensors with the conductor-like screening model (COSMO) and its self-consistent generalization to real solvents. **Journal of Physical Chemistry Acta**, v. 110, p. 2235, 2006.

SHELDRICK, G. M. **SHELXS-97: program for the solution of crystal structures**. Universidade de Göttingen, Alemanha, 1997.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; LANGFORD, C. H. **Inorganic Chemistry**. 4 ed., Oxford: W. H. Freeman and Company, 851p., 1990.

SILVERSTEIN, R. M., BASSLER, G. C., MORRILL, T. C. **Identificação Espectrofotométrica de Compostos Orgânicos**. 5 ed., Editora LTC, 387p, 1994.

SOKOLOVS, I.; LUBRIKS, D.; SUNA, E. Copper-catalyzed intermolecular C–H amination of (hetero)arenes via transient unsymmetrical λ^3 -Iodanes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, p. 6920-6928, 2014.

SOTOMAYOR, M. D.; LANZA, M. R.; DIAS, I. L.; MOREIRA, A. B.; LANZA, M. R.; MOREIRA, A. B.; KUBOTA, L. T. Aplicação e avanços da espectroscopia de luminescência em análises farmacêuticas. **Química Nova**, v. 31, p. 1755-1774, 2008.

SPEK, A.L. PLATON for Windows. **Acta Crystallographica**, v. 65, p. 148-155, 2009.

STAROSTA, R.; PULCHALSKA, M.; CYBINSKA, J.; BARYS, M.; MUDRING, A. V. Structures, electronic properties and solid state luminescence of Cu(i) iodide complexes with 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline and aliphatic aminomethylphosphines or triphenylphosphine. **Dalton Transactions**, v. 40, p. 2459-2468, 2011.

SUN, Y.; LEMAUR, V.; BELTRÁN, J. I.; CORNIL, J.; HUANG, J.; ZHU, J.; WANG, Y.; FRÖHLICH, R.; WANG, H.; JIANG, L.; ZOU, G. Neutral Mononuclear Copper(I) Complexes: Synthesis, Crystal Structures, and Photophysical Properties. **Inorganic Chemistry**, v. 55, p.5845-5852, 2016.

SUTER, G. W.; KALLIR, A. J.; WILD, U. P.; VO-DINH, T. External heavy-atom effect in room-temperature phosphorescence. **Analytical Chemistry**, v. 59, p. 1644–1646, 1987.

TAO, P. “Highly efficient blue phosphorescent iridium(III) complexes with various ancillary ligands for partially solution-processed organic

light-emitting diodes,” **Journal of Materials Chemistry C**, vol. 5, p. 9306–9314, 2017.

TEIXEIRA, C. K. **Estudo de complexos beta-dicetonas de Tulio e Európio para aplicação em OLED**. 2014. 207f. Tese de Doutorado em Física – Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

TSCHIERLEI, S.; KARNAHL, M.; ROCKSTROH, N.; JUNGE, H.; BELLER, M.; LOCHBRUNNER, S. substitution-controlled excited state processes in heteroleptic copper(i) photosensitizers used in hydrogen evolving systems. **ChemPhysChem**, v. 15, p. 3709-3713, 2014.

TSUGE, K.; CHISHINAB, Y.; HASHIGUCHIB, H.; SASAKIB, Y.; KATOB, M.; ISHIZAKAC, S.; KITAMURAB, N. Luminescent copper(I) complexes with halogenido-bridged dimeric core. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 306, p. 636-651, 2016.

TURRO, J. N. **Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules**. 1 ed., University Science Books, 1120p., 2010.

VALEUR, B. **Molecular Fluorescence**. 2 ed., Weinheim Wiley-VCH, 574p., 2012.

VO-DINH, T. **Room temperature phosphorimetry for chemical analysis**. New York: Wiley, 324p., 1984.

VOLZ, D., BERGMANN, L., ZINK, D. M., BAUMANN, T., BRÄSE, T. Are copper(I) complexes tough enough to be processed from solution? **SPIE Newsroom**, p. 1-3, 2013.

VOLZ, Daniel et al. Late bloomers: copper complexes in organic LEDs. **SPIE Newsroom**, p.1-3, 2014.

WALLESCH, M.; VOLZ, D.; FLÉCHON, C.; ZINK, D. M.; BRÄSEA, S.; BAUMANN, T. Bright coppertunities: efficient OLED devices with copper(I)iodide-NHetPHOS-emitters. **Organic Light Emitting Materials and Devices XVIII**, p. 2292-2305, 2014.

WANG, J.; LIU, S.; XU, S.; ZHAO, F.; XIA, H.; WANG, W. Four-coordinated copper(I) complexes containing variably substituted N-

heterocyclic carbenes (NHCs): Synthesis, photophysical properties and theoretical investigation. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 846, p. 351-359, 2017.

WEBER, M.; GARINO, C.; VOLPI, G.; CASAMASSA, E.; MILANESIO, M.; BAROLO, C.; COSTA, R. Origin of a counterintuitive yellow light-emitting electrochemical cell based on a blue-emitting heteroleptic copper(i) complex. **Dalton Transactions**, v. 45, p. 8984-8993, 2016.

WEIGEND, F. Accurate coulomb-fitting basis sets for H to Rn. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v.8, p. 1057-1065, 2006.

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, p. 3297-3305, 2005.

XU, H.; CHEM, 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, p.3259-3302, 2014

MA, Y.; CHE, C. M.; CHAO, H. Y.; ZHOU, X.; CHAN, W. H.; SHEN, J. High luminescence gold(I) and copper(I) complexes with a triplet excited state for use in light-emitting diodes, **Advanced Materials**, v. 11, p. 852-857, 1999.

YERSIN, H. **Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials**. EUA: Wiley, 2008.

ZHANG, K.; ZHANG, D. Synthesis and study on a series of phosphorescent Cu(I) complexes having sterically blocking ligands. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v.124, p. 341-348, 2014.

ZHANG, L.; YUE, S.; LI, B.; FAN, D. A series of [Cu(N-N)(P-P)]BF₄ complexes: Luminescence quenching caused by electron-configuration transformation in excited state. **Inorganica Chimica Acta**, v. 384, p. 225-232, 2012.

ZHANG, Q. S.; KOMINO, T.; HUANG, S. P.; MATSUNAMI, S.; GOUSHI, K.; ADACHI, C. Triplet exciton confinement in green organic light-emitting diodes containing luminescent charge-transfer Cu(I) complexes. **Advanced Functional Materials**, v. 22, p. 2327, 2012.

ZHANG, Q.; CHEN, J.; WU, X.; CHEN, X.; YU, R.; LU, C. Outstanding blue delayed fluorescence and significant processing stability of cuprous complexes with functional pyridine–pyrazolate diimine ligands. **Dalton Transactions**, v. 44, p. 6706-6710, 2015.

ZHANG, Y., YANG, W. Comment on “Generalized Gradient Approximation Made Simple”. **Physical Review Letters**, v. 80, p. 890, 1998.

ZHANG, Y.; SCHULZ, M.; WÄCHTLER, M.; KARNAHL, M.; DIETZEK, B. Heteroleptic diimine–diphosphine Cu(I) complexes as an alternative towards noble-metal based photosensitizers: Design strategies, photophysical properties and perspective applications. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 356, p. 127-146, 2018.

ZINK, D. M.; VOLZ, D.; BAUMANN, T.; MYDLAK, M.; FLÜGGE, H.; FRIEDRICHS, J.; NIEGER, M.; BRÄSE, S. Heteroleptic, dinuclear copper(I) complexes for application in organic light-emitting diodes. **Chemistry of Materials**, v. 25, p. 4471-4486, 2013.

8 APÊNDICE

Apêndice I - Espectros de massas dos complexos C1, C2, C3, C4, C5 e C6.

Figura 44 - Espectro de massa no modo positivo do $[\text{Cu}(\text{Phen})(\text{PPh}_3)_2]^+$ em solução de acetonitrila 500 nmol L^{-1} .

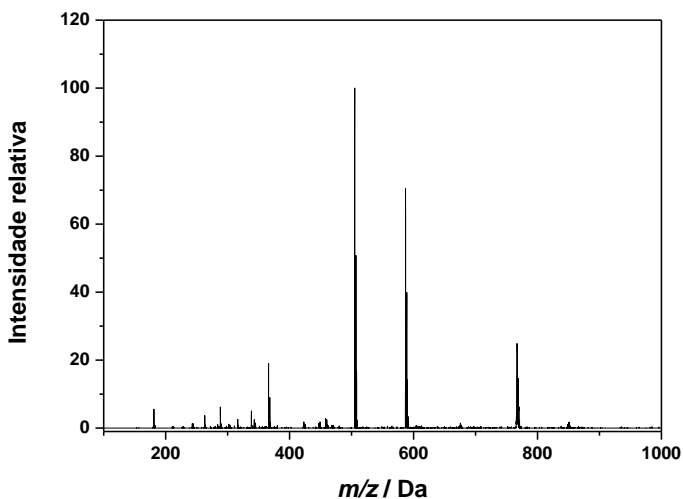


Figura 45 - Espectro experimental e simulado para m/z 767,00 (esquerda) e 504,04 (direita) do $[\text{Cu}(\text{Phen})(\text{PPh}_3)_2]^+$.

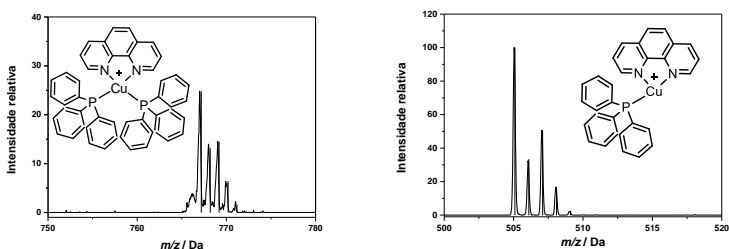


Figura 46 - Espectro de massa no modo positivo do $[\text{Cu}(\text{TDZP})(\text{PPh}_3)_2]^+$ em solução de acetonitrila 500 nmol L^{-1} .

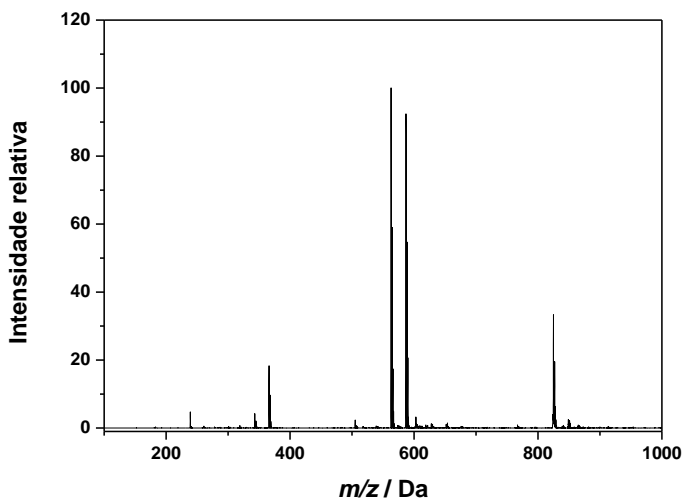


Figura 47 - Espectro experimental e simulado para m/z 825,00 (esquerda) e 563,04 (direita) do $[\text{Cu}(\text{TDZP})(\text{PPh}_3)_2]^+$.

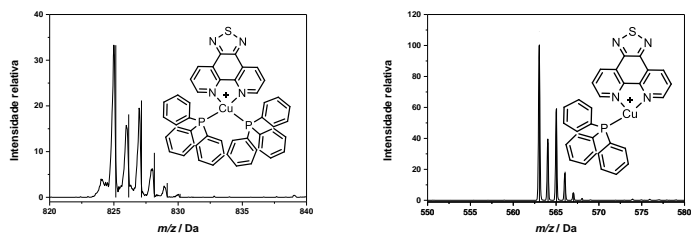


Figura 48 - Espectro de massa no modo positivo do $[\text{Cu}(\text{PhenSe})(\text{PPh}_3)_2]^+$ em solução de acetonitrila 500 nmol L^{-1} .

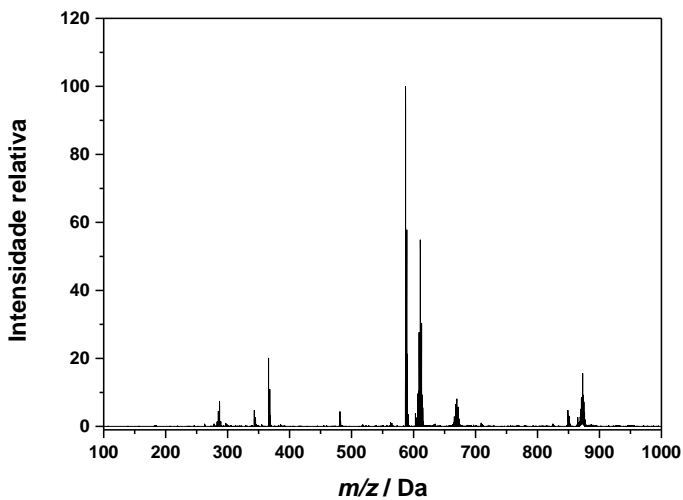


Figura 49 - Espectro experimental e simulado para m/z 872,93 (esquerda) e 587,07 (direita) do $[\text{Cu}(\text{PhenSe})(\text{PPh}_3)_2]^+$.

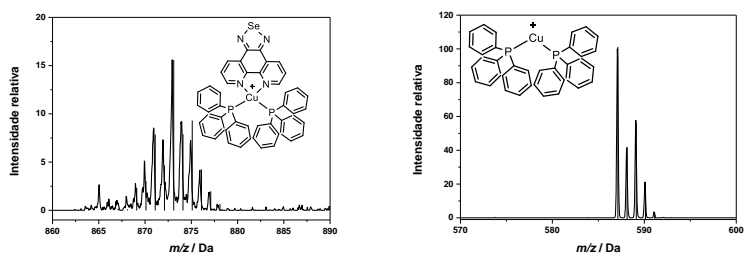


Figura 50 - Espectro de massa no modo positivo do $[\text{Cu}(\text{Phen})(\text{POP})]^+$ em solução de acetonitrila 500 nmol L^{-1} .

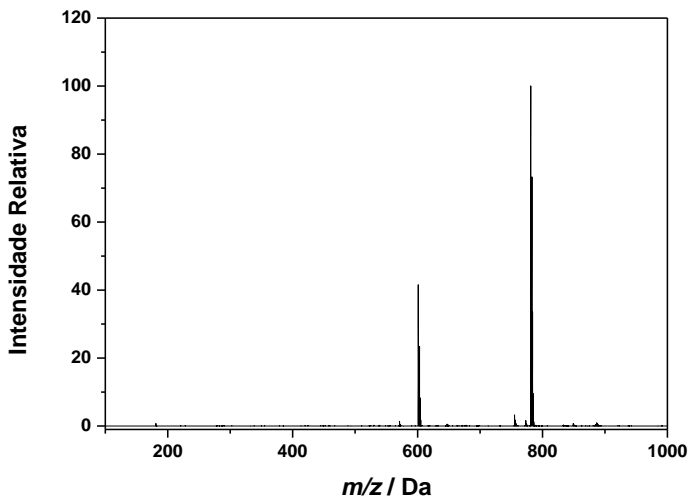


Figura 51 - Espectro experimental e simulado para m/z 781,14 (esquerda) e 601,07 (direita) do $[\text{Cu}(\text{Phen})(\text{POP})]^+$.

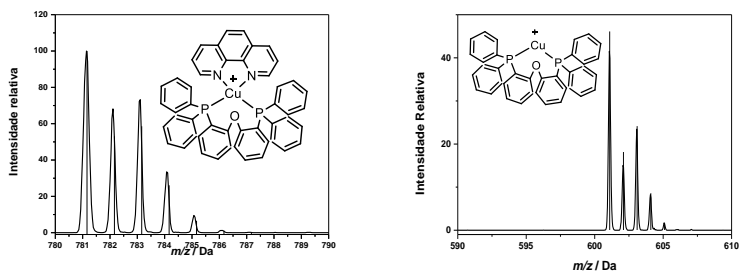


Figura 52 - . Espectro de massa no modo positivo do $[\text{Cu}(\text{TDZP})(\text{POP})]^+$ em solução de acetonitrila 500 nmol L^{-1} .

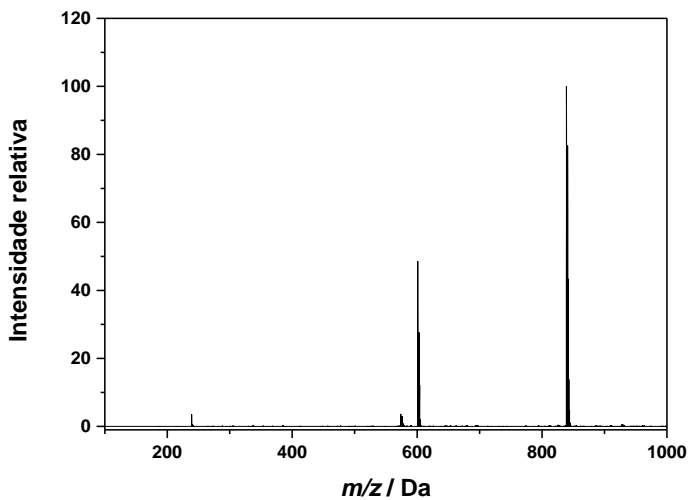


Figura 53 - Espectro experimental e simulado para m/z 839,11 (esquerda) e 601,07 (direita) do $[\text{Cu}(\text{TDZP})(\text{POP})]^+$.

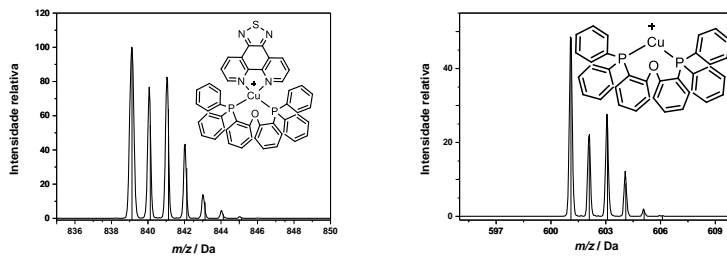


Figura 54 - Espectro de massa no modo positivo do $[\text{Cu}(\text{PhenSe})(\text{POP})]^+$ em solução de acetonitrila 500 nmol L^{-1} .

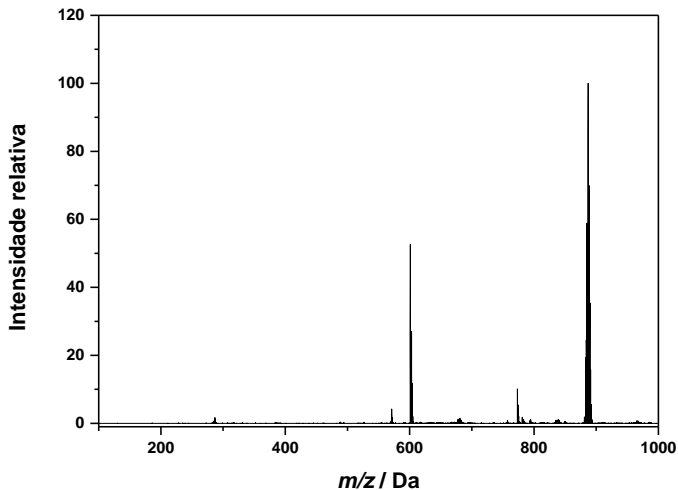
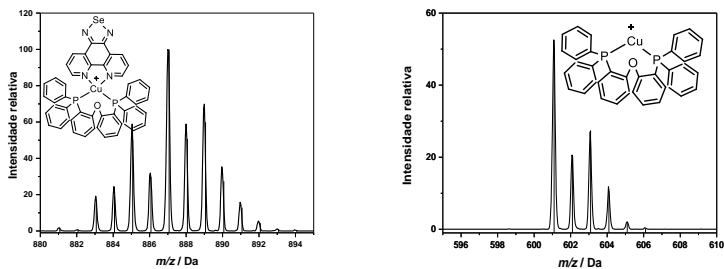


Figura 55 - Espectro experimental e simulado para m/z 887,00 (esquerda) e 601,07 (direita) do $[\text{Cu}(\text{PhenSe})(\text{POP})]^+$.



Apêndice II - Dados cristalográficos e refinamento da estrutura dos complexos

Tabela 17 - Dados cristalográficos e refinamento da estrutura do complexo **C2**.

Formula Empírica	C ₄₈ H ₃₄ BCuF ₄ N ₄ OP ₂ S
Massa molar	927.14
Temperatura / K	200(2)
Comprimento de onda / Å	0.71073
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo especial	P -1
Dimensões cela unitária	a = 12.5683(8) Å b = 14.0341(9) Å c = 14.3653(9) Å α = 85.944(2)° β = 66.479(2)° λ = 66.717(2)°
Volume / Å³	2122.7(2)
Z	2
Densidade calculada / Mg.m⁻³	1.451
Coefficiente de absorção	0.700 mm ⁻¹
F(000)	948
Tamanho do cristal	0.28 x 0.20 x 0.16 mm ³
Faixa teta para coleta de dados	1.55 to 32.80°
Faixa índice	-19<=h<=19, -20<=k<=21, -21<=l<=21
Reflexões coletadas	63363
Reflexões independentes	15678 [R(int) = 0.0224]
Abrangência para o teta = 32.80°	99.5 %
Correção de absorção	Semi-empírica de equivalentes
Transmissão max. e min.	0.8962 e 0.8281
Método de refinamento	Mínimos quadrados matriz completa sobre F ²
Datos / restrições/ parâmetros	15678 / 0 / 559
Concordância sobre F²	1.046
Índices finais R [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0392, wR2 = 0.0992
Índices R (todos os dados)	R1 = 0.0566, wR2 = 0.1129
Maior diferença pico e buraco	0.612 e -0.513 e.Å ⁻³

Tabela 18 - Dados cristalográficos e refinamento da estrutura do complexo **C3**.

Formula Empírica	C ₅₁ H ₄₀ BCuF ₄ NaO ₂ P ₂ Se
Massa molar	1032.12
Temperatura / K	200(2)
Comprimento de onda / Å	0.71073
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo especial	P -1
Dimensões cela unitária	a = 9.9175(4) Å b = 13.7835(5) Å c = 19.2438(7) Å α = 92.0100(10)° β = 99.8080(10)° λ = 107.7580(10)°
Volume / Å³	2457.99(16)
Z	2
Densidade calculada / Mg.m⁻³	1.395
Coefficiente de absorção	1.308 mm ⁻¹
F(000)	1048
Tamanho do cristal	0.38 x 0.32 x 0.12 mm ³
Faixa teta para coleta de dados	1.81 to 28.00°
Faixa índice	-13<=h<=13, -18<=k<=18, -25<=l<=25
Reflexões coletadas	52614
Reflexões independentes	11842 [R(int) = 0.0207]
Abrangência para o teta = 28.00 °	99.9 %
Correção de absorção	Semi-empírica de equivalentes
Transmissão max. e min.	0.8588 e 0.6363
Método de refinamento	Mínimos quadrados matriz completa sobre F ²
Datos / restrições/ parâmetros	11842 / 72 / 641
Concordância sobre F²	1.074
Índices finais R [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0554, wR2 = 0.1600
Índices R (todos os dados)	R1 = 0.0691, wR2 = 0.1777
Maior diferença pico e buraco	1.978 and -1.490 e.Å ⁻³

Tabela 19 - Dados cristalográficos e refinamento da estrutura do complexo **C5**.

Formula Empírica	C ₄₈ H ₃₄ BCuF ₄ N ₄ OP ₂ S
Massa molar	927.14
Temperatura / K	200(2)
Comprimento de onda / Å	0.71073
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo especial	P -1
Dimensões cela unitária	a = 12.5683(8) Å b = 14.0341(9) Å c = 14.3653(9) Å α = 85.944(2)° β = 66.479(2)° λ = 66.717(2)°
Volume / Å³	2122.7(2)
Z	2
Densidade calculada / Mg.m⁻³	1.451
Coefficiente de absorção	0.700 mm ⁻¹
F(000)	948
Tamanho do cristal	0.28 x 0.20 x 0.16 mm ³
Faixa teta para coleta de dados	1.55 to 32.80°
Faixa índice	-19<=h<=19, -20<=k<=21, -21<=l<=21
Reflexões coletadas	63363
Reflexões independentes	15678 [R(int) = 0.0224]
Abrangência para o teta = 32.80°	99.5 %
Correção de absorção	Semi-empírica de equivalentes
Transmissão max. e min.	0.8962 e 0.8281
Método de refinamento	Mínimos quadrados matriz completa sobre F ²
Datos / restrições/ parâmetros	15678 / 0 / 559
Concordância sobre F²	1.046
Índices finais R [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0392, wR2 = 0.0992
Índices R (todos os dados)	R1 = 0.0566, wR2 = 0.1129
Maior diferença pico e buraco	0.612 e -0.513 e.Å ⁻³

Tabela 20 - Dados cristalográficos e refinamento da estrutura do complexo **C6**.

Formula Empírica	$C_{51}H_{40}BCuF_4NaO_2P_2Se$
Massa molar	1032.12
Temperatura / K	200(2)
Comprimento de onda / Å	0.71073
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo especial	P -1
Dimensões cela unitária	a = 9.9175(4) Å b = 13.7835(5) Å c = 19.2438(7) Å $\alpha = 92.0100(10)^\circ$ $\beta = 99.8080(10)^\circ$ $\lambda = 107.7580(10)^\circ$
Volume / Å³	2457.99(16)
Z	2
Densidade calculada / Mg.m⁻³	1.395
Coefficiente de absorção	1.308 mm ⁻¹
F(000)	1048
Tamanho do cristal	0.38 x 0.32 x 0.12 mm ³
Faixa teta para coleta de dados	1.81 to 28.00°
Faixa índice	-13<=h<=13, -18<=k<=18, -25<=l<=25
Reflexões coletadas	52614
Reflexões independentes	11842 [R(int) = 0.0207]
Abrangência para o teta = 28.00 °	99.9 %
Correção de absorção	Semi-empírica de equivalentes
Transmissão max. e min.	0.8588 e 0.6363
Método de refinamento	Mínimos quadrados matriz completa sobre F ²
Datos / restrições/ parâmetros	11842 / 72 / 641
Concordância sobre F²	1.074
Índices finais R [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0554, wR2 = 0.1600
Índices R (todos os dados)	R1 = 0.0691, wR2 = 0.1777
Maior diferença pico e buraco	1.978 and -1.490 e.Å ⁻³